

Беспрозванных Надежда Владимировна

**Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе
титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов
слоистой структуры**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Синельщикова Ольга Юрьевна

старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Чежина Наталья Владимировна

профессор кафедры общей и неорганической химии Института Химии ФГБОУВО Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

кандидат химических наук, доцент

Рахимова Ольга Викторовна

доцент кафедры физической химии ФГАОУВО Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург

Ведущая организация:

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

Защита состоится «7» февраля 2017 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2. Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Твёрдотельные материалы, обладающие высокой ионной проводимостью при относительно низких температурах, приближающейся к проводимости концентрированных водных растворов, относят к классу ионных проводников или твёрдых электролитов. Понятие «твёрдый электролит» касается высокопроводящих соединений как с ионной, так и со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Возникновение ионной проводимости во многом зависит от структурных особенностей материала. Большинство твёрдых электролитов – это твёрдые растворы на основе ионных кристаллов. В них ионы условно образуют две подрешетки – катионную и анионную. Структурная разупорядоченность одной из ионных подрешеток приводит к образованию вакансий – многие узлы оказываются свободными, что облегчает вероятность перемещения иона из одного узла в другой.

Особенности структуры рассматриваемых туннельных титанатных и станнатных, а также слоистых висмут содержащих материалов делают их перспективными для использования в качестве ионных проводников. Области применения изучаемых твёрдых электролитов весьма широки: для Li-содержащих образцов – это электродные материалы для аккумуляторов электронных устройств, электромобилей, а для материалов с кислородной проводимостью – это газовые сенсоры, кислородные насосы, топливные элементы. Как показывают некоторые исследования, многие композиционные материалы, содержащие ионные проводники, проявляют помимо ионной ещё и электронную проводимость.

Целью работы являлось определение условий образования и физико-химических свойств новых суперионных проводников и катализаторов на основе титанатов, станнатов и висмутатов металлов I и II групп.

Основные задачи: **1.** Синтез и исследование концентрационных границ существования материалов со структурой типа голландита $K_x[Me',Me'']_8O_{16}$ и рамделлита $Li_x[Me',Me'']_yO_8$, кристаллизующихся в системах: $Me_2O-Me'_2O_3-Me''O_2$ ($Me = K, Li, Me' = Al, Cr, In, Fe, Ga, Co, Sb, Me'' = Ti, Sn$), а также композиций, формирующихся в системах $MeO-Bi_2O_3-Me'_2O_3$ (где $Me = Ba, Sr, Ca; Me' = Fe, Cr, Co$). Изучение влияния параметров синтеза получаемых образцов на их термическую стабильность и электрофизические свойства. **2.** Исследование возможности замещения ионов титана (Ti^{4+}) на двух- и пентавалентные в фазах со структурой типа рамделлита, кристаллизующихся в системе $Li_2O-Me'_2O_5, CuO-TiO_2$ (где $Me' = Nb, V$). **3.** Изучение процесса выщелачивания голландитов, кристаллизующихся в системах $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$ ($Me = Fe, Cr, Ga$), в кислых растворах. **4.** Исследование зависимости каталитической активности полученных материалов со структурой голландита и рамделлита от их химического состава и методов синтеза на примере реакций окисления CO и H_2 .

Научная новизна состоит в следующем: разработана цитратно-нитратная золь-гель методика синтеза титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита, кристаллизующихся в изучаемых системах, которая позволяет снизить температуру окончательной термообработки на 200–500 °C, значительно уменьшить её экспозицию; способствует получению материалов на основе исследуемых сложных оксидов с высокой удельной поверхностью и как следствие –

улучшенной каталитической активностью. Установлены оптимальные параметры химической обработки в смеси серной кислоты и перекиси водорода, которые не ведут к разрушению голландитовой структуры исследуемых образцов. Впервые определена каталитическая активность некоторых выщелоченных титанатных материалов в реакциях окисления водорода (H_2) и оксида углерода (CO). Изучены электропроводящие свойства для твёрдых растворов фаз типа голландита в системах $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$ ($Me = Fe, Cr, Ga$). Установлено, что наибольшей проводимостью обладает образец состава $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$, при $500\text{ }^\circ C$ его удельная электропроводность (σ) составила 5×10^{-3} См/см. При исследовании рамделлитов в системе $Li_2O-In_2O_3-SnO_2$ обнаружено формирование ранее не изученного соединения предположительного состава $Li_2In_2Sn_3O_{10}$. Впервые синтезированы композиционные материалы на основе твёрдых растворов β -типа $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) и соединений $Bi_{25}FeO_{40}$, $BiFeO_3$, $Bi_{18}CrO_{30}$, Bi_6CrO_{12} , $Bi_{38}CrO_{60}$, $Bi_{24}CoO_{37}$. Показано, что максимальное влияние на проводимость в изучаемых системах наблюдается при введении Fe_2O_3 .

Теоретическая значимость. Представленная работа направлена на решение одной из главных проблем неорганического материаловедения – разработку физико-химических основ создания новых функциональных материалов с заданными свойствами. Результаты экспериментальных исследований могут быть основой для развития теории ионного транспорта в твёрдых электролитах.

Практическая значимость. Разработанная золь-гель методика синтеза голландитов актуальна при производстве каталитических материалов с высокой удельной поверхностью. Синтезированные твёрдые растворы на основе фаз типа рамделлита показали высокий уровень электропроводности ($\sigma \approx 10^{-2}-10^{-1.5}$ (См/см) при $500\text{ }^\circ C$), что подтверждает перспективность их практического использования. Твёрдые электролиты на основе оксида висмута, полученные в настоящей работе, являются перспективными для использования в качестве материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду.

Методология и методы исследования. Исходные смеси для синтеза готовили двумя методами: 1. Твердофазным методом из оксидов, карбонатов и нитратов; 2. По цитратно-нитратной золь-гель технологии. Объектами исследования служили титанаты, станнаты и висмутаты металлов I и II групп. Рассматривались области кристаллизации твёрдых растворов со структурой: типа голландита $K_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ($Me = Ga, Al, Cr, In, Fe$), $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$ ($Me = Fe, Cr, Ga$) и типа рамделлита $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ($Me = In, Fe$), $Li_2O-Me_2O_3(Me'_2O_5, CuO)-TiO_2$ (где $Me = In, Fe, Cr, Co, Sb$; $Me' = Nb, V$). А также изучались композиции, кристаллизующиеся в богатой висмутом области тройных систем $MeO-Bi_2O_3-Me'_2O_3$ (где $Me = Ba, Sr, Ca$; $Me' = Fe, Cr, Co$). Исследования выполнены с привлечением комплексного термического, рентгенофазового анализа и электронной сканирующей микроскопии. Электрофизические измерения производили двухконтактным методом. Для ряда синтезированных материалов были определены доли ионной и электронной составляющих проводимости по методу Веста и Таллана. Изучение пористой структуры полученных образцов производили методом низкотемпературной сорбции азота. Каталитическую активность

синтезированных материалов в реакции окисления H_2 и CO исследовали на проточной установке.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определены концентрационные пределы кристаллизации твёрдых растворов фаз типа голландита состава $K_2Al_{2-x}In_xSn_6O_{16}$ ($0.6 \leq x \leq 1$). Показано, что при применении золь-гель метода температура окончательного обжига понижается с 1250-1180 °С (в случае твёрдофазного синтеза) до 950 °С. Необходимая длительность обжига уменьшается в 2 раза и составляет 5 часов.
2. В системе $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ($Me = In, Fe$) выявлено наличие твёрдых растворов со структурой типа рамселлита общей формулы $Li_xIn_ySn_zO_8$ в концентрационных пределах $2.00 \leq x \leq 3.08$; $2.00 \leq y \leq 2.66$; $1.16 \leq z \leq 2.00$ и $LiIn_{1-x}Fe_xSnO_4$ при $0 < x < 1$. Показано формирование ранее не изученного соединения предположительного состава $Li_2In_2Sn_3O_{10}$.
3. Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе голландитов $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75 \cdot x}O_{16}$ (при $x = 0$ и -0.25) повышает их каталитическую активность в реакциях окисления CO и H_2 и позволяет снизить температуру протекания реакция окисления CO с 370–400 °С (в случае катализа на материалах, приготовленных твёрдофазным методом) до 250–350 °С. Установлено, что среди изученных титанатов лития наилучшие каталитические характеристики имел образец состава $Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$ (700 °С, 0.5 ч), синтезированный с применением метода пиролиза.
4. Исследовано влияние изоморфных замещений титана ионами двух-, трёх- и пентавалентных металлов в рамселлите состава $Li_2Ti_3O_7$ на электропроводящие свойства полученных материалов. Установлено, что при замещении титана на медь и кобальт проводимость снижается, однако большинство синтезированных рамселлитов показали высокий уровень электропроводности.
5. При изменении состава композиционных материалов, кристаллизующихся в системах $(MeO)_x-(Bi_2O_3)_{1-x}-Me_2O_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba, Me = Fe, Cr, Co, x \leq 0.2$) можно варьировать общий уровень электропроводности в широком диапазоне (от 10^{-5} до 5.2×10^{-3} См/см при 300 °С), а также изменять долю ионной и электронной составляющей проводимости.

Степень достоверности результатов исследования определяется соответствием расчётных и экспериментальных данных и их воспроизводимостью. Работа выполнялась с применением современного оборудования и комплекса различных физико-химических методов анализа.

Апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: IX, XI, XII, XIII, XIV, XV Молодежные научные конференции ИХС РАН: 2008, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.; I, II, III Всероссийские конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»: 2010, 2012, 2014 гг.; VIII Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых, Санкт-Петербург, 2011 г.; Российский конгресс по катализу "Роскатализ", Москва, 2011 г.; Российская конференция – научная школа молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». К 80-летию академика Данилевича, Санкт-Петербург, 2011 г.; 11-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Московская обл., Черноголовка, 2012 г.; Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» НАНО-2012,

Санкт-Петербург, 2012 г.; I, II Всероссийские молодежные научные конференции с международным участием "Инновации в материаловедении", Москва, 2013, 2015 гг.; VIII, IX Всероссийские научные конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2013, 2016 гг.; Российская конференция (с международным участием), Научная школа молодых ученых «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», Санкт-Петербург, 2013 г.; IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2014 г.; IV, V Всероссийские молодежные научные конференции «Химия и технология новых веществ и материалов», Сыктывкар, 2014, 2015 гг.; Научно-техническая конференция «Инновационная энергетика и функциональные материалы», посвященная 100-летию академика И.А. Глебова, Санкт-Петербург, 2014 г; Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», Санкт-Петербург, 2015 г.; Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015», Санкт-Петербург, 2015 г.; Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, Санкт-Петербург, 2015 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 32 работы, из них 5 – статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертации, и реферируемых иностранных изданиях.

Работа выполнялась в Институте химии силикатов РАН под руководством к.х.н. О.Ю. Синельщиковой и на кафедре общей химической технологии и катализа СПбГТИ (ТУ) под руководством проф., д.х.н. Е.А. Власова. Исследования выполнены в рамках проектов РФФИ: 12-03-31648_мол_а (исп.), 14-03-31294 мол_а (рук.); программ ОХНМ-03 (2010–2011), ОХНМ-07 (2012–2016).

Автор выражает глубокую благодарность своему соруководителю и наставнику к.х.н. С.А. Петрову за значительную помощь в постановке цели исследования, анализе полученных результатов, работе над статьями и диссертацией, а также за огромную моральную поддержку.

Личный вклад автора заключается в синтезе большинства изучаемых образцов, выполнении рентгенофазового анализа, исследовании электрофизических характеристик, обработке полученных данных, написании статей. При использовании методов термического анализа и изучении каталитической активности синтезированных материалов автор участвовал в постановке задачи, обсуждении и интерпретации результатов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методик (глава 2), изложения основных результатов исследования (главы 3, 4), заключения, списка литературы (149 наименований). Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, дана общая характеристика работы, включая теоретическую и практическую значимость.

Глава 1 представляет собой литературный обзор работ, в которых рассмотрены классификация и основные методы синтеза твёрдых электролитов. Проведён анализ литературы, посвящённой структурным особенностям изучаемых электролитов на основе титанатов, станнатов щелочных металлов, а также фаз на основе оксида висмута, их получению, свойствам и перспективным областям применения.

Глава 2 содержит описание методов получения изучаемых материалов: 1) твёрдофазный синтез из оксидов, карбонатов и нитратов; 2) пиролиз цитратно-нитратных композиций. Приведены условия выщелачивания полученных фаз типа голландита. Описаны применяемые в ходе работы методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, комплексный термический анализ, электрофизические и каталитические измерения.

В главе 3 обсуждаются результаты исследования фаз с туннельной структурой. Образцы, кристаллизующиеся в системе $K_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ($Me = Ga, Al, Cr, In, Fe$), были получены двумя вышеуказанными методами. При синтезе станнатов со структурой типа голландита $K_2Me_{2-x}Me'_xSn_6O_{16}$, где $Me = Al$ замещали на $Me' = In$, однофазные образцы кристаллизовались при $x = 0.6, 0.8$ (в случае использования обоих методов синтеза) и $x = 1$ (при использовании твёрдофазного метода). При получении станнатов $K_2Me_{2-x}Me'_xSn_6O_{16}$ золь-гель методом, где $Me = Ga$ замещали на $Me' = In, Fe, Cr$, однофазный образец удалось синтезировать только при $x = 0$. Для формирования однофазного продукта применяли дополнительную термообработку при 950 и 1100 °С, что на 100–200 °С ниже, чем при твёрдофазном синтезе. Кроме того, удалось значительно снизить необходимую длительность обжига с 24 до 5 часов. Полученные станнатные голландиты проявляют себя как среднетемпературные катализаторы, и реакция окисления водорода на них протекает в интервале температур от 100 до 175 °С (рисунок 1).

Концентрационные области существования фаз типа рамсделлита, кристаллизующихся в системах $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ($Me = In, Fe$), изучались методом твёрдофазного синтеза. Для ряда составов $Li_{2+x}Fe_{2-y}In_{y+x}Sn_{2-x}O_8$ (при $x=0$ и $y=0, 0.5, 2$; при $x=0.5$ и $y=0$) был проведён золь-гель синтез. Следует отметить, что для получения однофазного продукта был необходим трёхстадийный обжиг: при 650, 950 и 1100–1180 °С с выдержкой от 1 до 5 ч при каждой температуре. В системе $Li_2O-In_2O_3-SnO_2$ выявлено наличие твёрдых

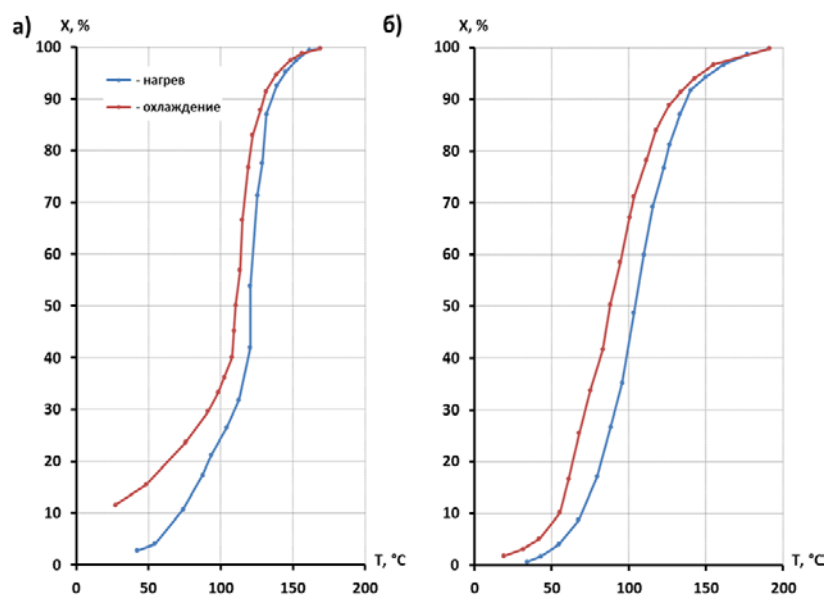


Рисунок 1. Зависимость степени превращения водорода от температуры на образцах, полученных твёрдофазным методом, состава:

а) $K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$; **б)** $K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$

растворов со структурой типа рамделлита $\text{Li}_x\text{In}_y\text{Sn}_z\text{O}_8$ в концентрационных пределах $2.00 \leq x \leq 3.08$; $2.00 \leq y \leq 2.66$; $1.16 \leq z \leq 2.00$. Как показал рентгенофазовый анализ (РФА), повышение содержания оксида олова в шихте приводит к формированию ранее не изученного соединения

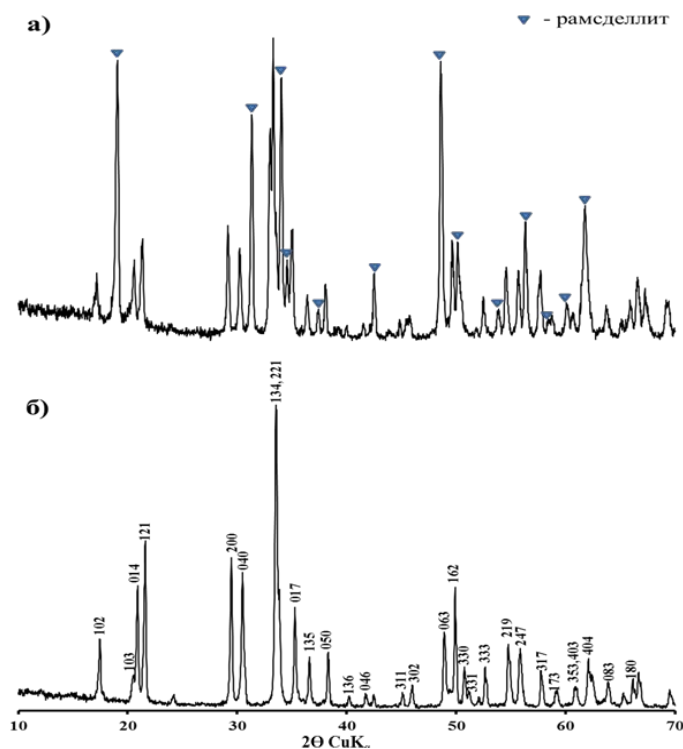


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов состава: **а)** $\text{Li}_{1.8}\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{2.2}\text{O}_8$; **б)** $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$

предположительного состава $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$. На рисунке 2 приведены рентгенограммы этой фазы и её смеси с рамделлитом. Предварительная расшифровка рентгенограммы нового соединения, показала принадлежность его к ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.141 \text{ \AA}$; $b = 11.741 \text{ \AA}$; $c = 18.27 \text{ \AA}$; $V = 1317.1 \text{ \AA}^3$ (hkl указаны на дифрактограмме).

Исходные смеси для синтеза голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) готовили двумя методами. При использовании твёрдофазного метода для получения однофазного продукта был необходим обжиг в три стадии (950, 1150, 1370 °C). При синтезе золь-гель методом в системах с галлием и железом голландит кристаллизовался на стадии сжигания геля при 650 °C. В системе с хромом порошок, полученный после сжигания геля, содержал большое количество аморфной фазы, и для формирования голландита потребовался дополнительный обжиг при 900 °C. Однофазные образцы во всех трёх системах $\text{K}_2\text{Me}_{2+x}\text{Ti}_{6-0.75 \cdot x}\text{O}_{16}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) удалось получить при $x = 0$ и -0.25 .

Для ряда материалов, полученных золь-гель методом, была определена удельная поверхность и исследована каталитическая активность в реакциях окисления H_2 и CO . Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты исследования каталитической активности синтезированных голландитовых фаз

Химический состав по шихте	Температура достижения степени превращения H_2 , °C		Температура достижения степени превращения CO , °C		Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, $\text{m}^2/\text{г}$
	50 %	95 %	50 %	95 %	
$\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	80	125	280	320	16
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	377	420	—	—	9
$\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	138	175	303	355	15

На рисунке 3 представлена температурная зависимость производительности (моль/г×с) в реакции каталитического окисления CO на образцах, синтезированных двумя методами.

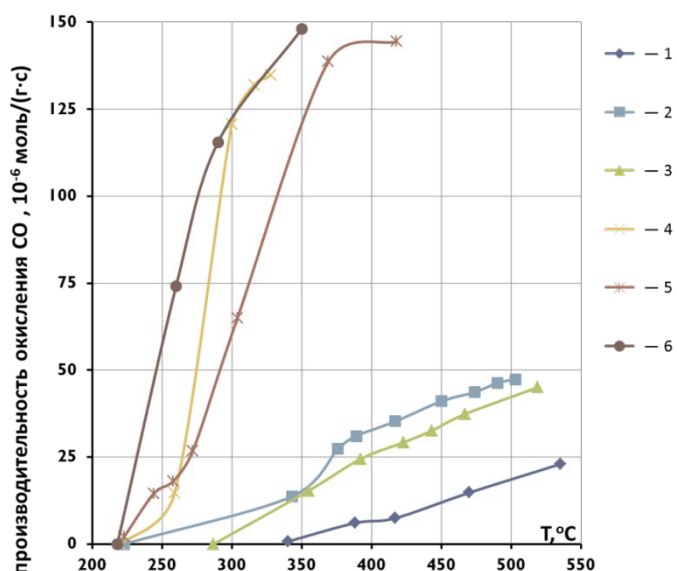


Рисунок 3. Температурная зависимость производительности в реакции каталитического окисления CO на образцах состава $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75x}O_{16}$, синтезированных с применением: твёрдофазного метода: **1** – $x=0$; **2** – $x=-0.25$; **3** – $x=0.25$; и золь-гель метода: **4** – $x=0$; **5** – $x=-0.25$; **6** – $x=0.25$

Наилучшая каталитическая активность наблюдается на материалах, приготовленных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. Производительность при этом повышается в 3 раза. Реакция окисления CO на голландитовых катализаторах, синтезированных золь-гель методом, протекает при температурах 250–350 °C, что значительно ниже, чем в случае окисления CO на катализаторах, полученных с использованием твёрдофазного метода.

Из исследованных голландитов наибольшей проводимостью обладает образец состава $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$, при 500 °C его удельная электропроводность (σ) составила 5×10^{-3} См/см, что выше на порядок по сравнению с изученным ранее

$K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O_{16}$ (при 500 °C $\sigma = 6.3 \times 10^{-4}$ См/см).

Для получения новых материалов на основе фаз типа голландита, кристаллизующихся в системах $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$ ($Me = Fe, Cr, Ga$) с пониженным содержанием калия, были проведены опыты по выщелачиванию. Расчеты параметров элементарной ячейки синтезированных фаз показали, что в результате химической обработки во всех образцах наблюдается увеличение размеров ячейки, что косвенно подтверждает изменение их химического состава (таблица 2).

Таблица 2.

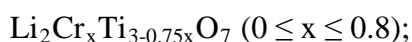
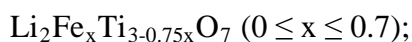
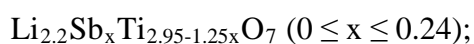
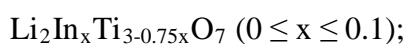
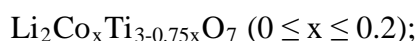
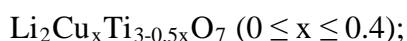
Параметры элементарной ячейки синтезированных голландитовых фаз

Состав по шихте	До обработки			После обработки		
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$K_2Fe_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$	10.142(2)	2.967(1)	305.1(1)	10.152(2)	2.973(1)	306.4(1)
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	10.146(2)	2.973(1)	306.1(1)	10.154(2)	2.972(1)	306.4(1)
$K_2Cr_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$	10.103(2)	2.956(1)	302.1(1)	10.119(2)	2.956(1)	302.7(1)
$K_2Cr_2Ti_6O_{16}$	10.102(2)	2.965(1)	301.5(1)	10.107(2)	2.958(1)	302.1(1)
$K_2Ga_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$	10.105(2)	2.964(1)	302.7(1)	10.123(2)	2.960(1)	303.3(1)
$K_2Ga_2Ti_6O_{16}$	10.112(2)	2.963(1)	303.0(1)	10.126(2)	2.963(1)	303.8(1)

По результатам рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) содержание калия в образцах после выщелачивания снижается на 26, 35 и 10% соответственно в системах с галлием, железом и хромом.

Методом твёрдофазного синтеза были изучены концентрационные области существования фаз типа рамделлита в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3(\text{Me}'_2\text{O}_5), \text{CuO}-\text{TiO}_2$, где $\text{Me} = \text{In, Fe, Cr, Co, Sb}$; $\text{Me}' = \text{Nb, V}$. Исходную шихту обжигали в три этапа: при 650, 950 и 1150 °С. Длительность каждой стадии составляла 5–6 часов. Также для ряда составов $\text{Li}_2[\text{Me, Ti}]_{3-y}\text{O}_7$ ($\text{Me}=\text{V, Fe, Cr, Sb, Nb}$) проводили синтез золь-гель методом, используя который удалось сократить количество стадий термообработки до двух (650 и 1050 °С), снизить температуру обжига на 50–100 °С и уменьшить выдержку до 1.5–4 часов.

По результатам РФА и расчета параметров элементарной ячейки определены концентрационные области кристаллизации твёрдых растворов со структурой типа рамделлита:



Большинство полученных рамделлитов показали высокий уровень электропроводности и имели близкие значения (таблица 3). Однако, как видно из таблицы, при внедрении ионов Cu^{2+} , In^{3+} , Co^{3+} проводимость падает на полтора порядка по сравнению с исходным $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Таблица 3.

Удельная электропроводность синтезированных фаз типа рамделлита

Состав по шихте	Удельная электропроводность при 500 °С, См/см	Температура фазового перехода R → H, °С
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	3.63×10^{-2}	650
$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_{2.8}\text{O}_7$	1.86×10^{-3}	842
$\text{Li}_2\text{In}_{0.1}\text{Ti}_{2.925}\text{O}_7$	6.92×10^{-4}	585
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{2.475}\text{O}_7$	4.37×10^{-2}	535
$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{2.4}\text{O}_7$	2.82×10^{-2}	—
$\text{Li}_2\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{2.85}\text{O}_7$	9.33×10^{-4}	649
$\text{Li}_{2.2}\text{Sb}_{0.24}\text{Ti}_{2.65}\text{O}_7$	1.55×10^{-2}	898
$\text{Li}_2\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$	1.86×10^{-2}	745
$\text{Li}_2\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{O}_7$	2.63×10^{-2}	680

В главе 4 приведены результаты исследования новых твёрдых электролитов на основе оксида висмута. Синтез всех образцов осуществлялся методом твёрдофазного спекания.

Изучение фазовых равновесий в тройных системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$) позволило выявить новые твердые электролиты композитного типа с повышенными электрофизическими характеристиками. Были изучены композиции, составы которых лежат на диагоналях $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr, Ba}$), $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. По

результатам РФА полученные материалы представляют собой смесь трёх фаз: ромбоэдрической фазы переменного состава $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, фазы со структурой силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и BiFeO_3 . При увеличении содержания железа (III) в композициях фазовый состав продукта меняется – уменьшается содержание ромбоэдрической фазы и увеличивается количество двух вышеуказанных фаз.

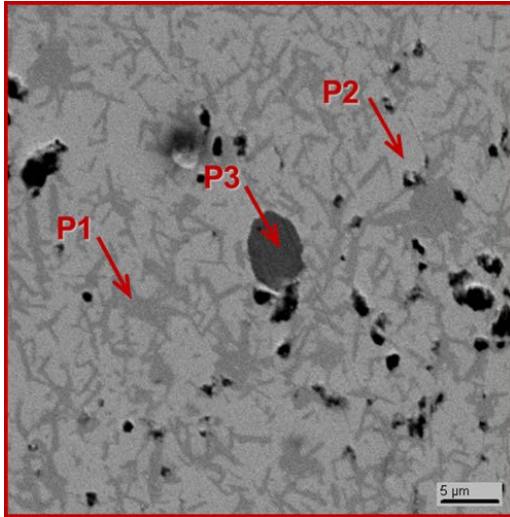


Рисунок 4. Микрофотография (СЭМ) образца состава $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$
P1 - BiFeO_3 ;
P2 - $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (силленит);
P3 - $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$.

По мере увеличения содержания железа наблюдалось повышение проводимости получаемых керамических образцов, как это видно из концентрационной зависимости (рисунок 5). Наилучшая проводимость (σ) всех материалов, полученных в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, наблюдалась в интервале концентраций Fe_2O_3 от 30 до 40 мол.%, она составила примерно $3.6 \cdot 10^{-3}$ См/см для бариевой и стронциевой систем и около $5.2 \cdot 10^{-3}$ См/см для системы с кальцием при 300 °С. Полученные твёрдые электролиты имеют более высокие значения проводимости в области средних температур (менее 500 °С) по сравнению с известными ТЭ на основе ZrO_2 и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Для ряда синтезированных образцов было проведено определение доли ионной и электронной составляющих проводимости по

Полученные материалы были исследованы с помощью СЭМ и МРСА. На рисунке 4 приведена микрофотография образца состава $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ показывающая, что синтезированный композит представляет собой матрицу из силленита, пронизанную по всему объёму игольчатыми кристаллами BiFeO_3 со средним диаметром ≈ 200 нм. Отдельные включения фазы $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ по результатам данного анализа составляют около 1–2 объёмных процентов, что значительно ниже содержания, ожидаемого по результатам РФА; по-видимому, данная фаза в основном локализована на границах зерен и не может быть обнаружена используемым методом. В двух других системах наблюдалась аналогичная картина.

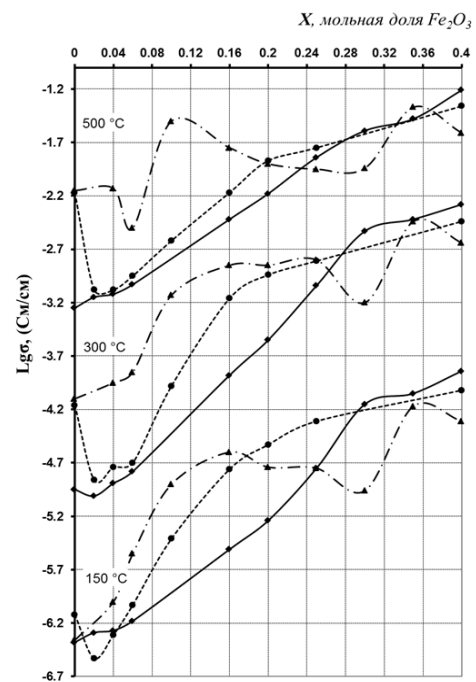


Рисунок 5. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в разрезе: $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (сплошная); $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штриховая); $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (штрихпунктирная).

методу Веста и Таллана (рисунок 6). По результатам данных исследований, все полученные композиты необходимо относить к смешанным проводникам.

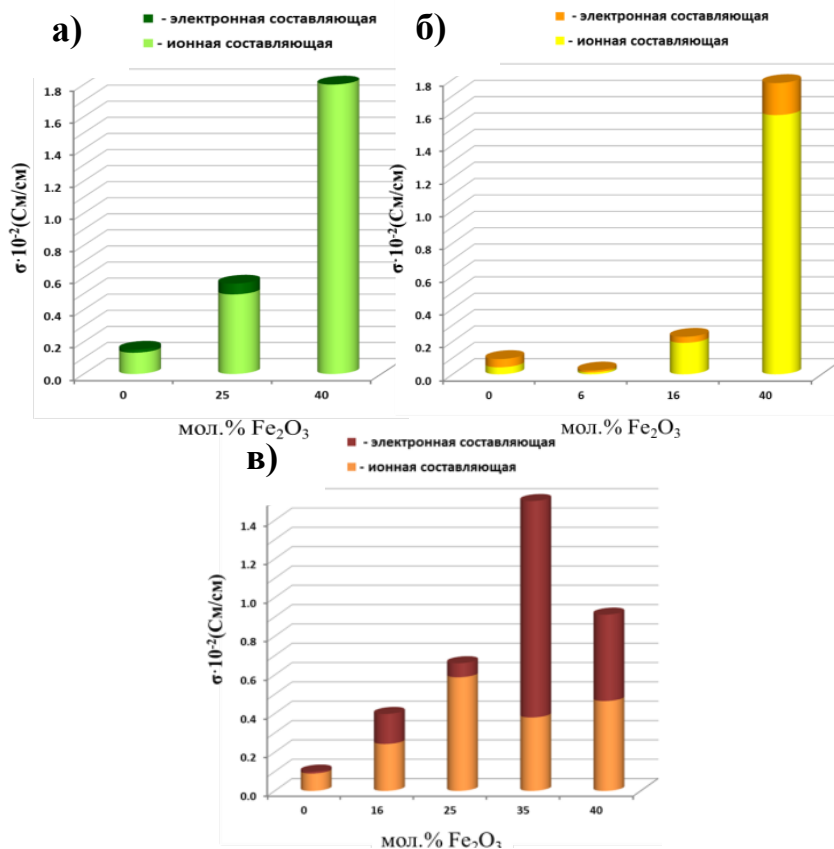


Рисунок 6. Доля ионной и электронной составляющих проводимости для образцов, кристаллизующихся в разрезах: **а)** $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; **б)** $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; **в)** $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

$(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}; x = 0.2$) вводили оксид хрома (III) в пределах концентраций от 0 до 16 мол.%. Следует обратить внимание, что в процессе обжига хром частично перешел в состояние окисления б+, окрашивая образцы в ярко-оранжевый цвет. Результаты РФА материалов после завершающей стадии обжига показали, что в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) при содержании Cr_2O_3 до 2 мол.% кристаллизуется твёрдый раствор $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. При содержании Cr_2O_3 от 2 до 4 мол.% в системе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ полученный образец состоит из твёрдого раствора β -типа - $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$, соединений $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ и $\text{Sr}_{0.16}\text{Bi}_{3.84}\text{O}_{5.92}$ (имеющей структуру $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). При содержании Cr_2O_3 выше 6 мол.% формируется композиция из твёрдых растворов на основе соединений $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ и $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$. В системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ при содержании Cr_2O_3 от 4 до 8 мол.% Cr_2O_3 образуется смесь фаз: ромбоэдрического твёрдого раствора и соединений $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$ и $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$. Далее, при увеличении содержания оксида хрома от 10 до 16 мол.% кристаллизуется смесь из твёрдых растворов на основе $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$ и $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$.

На рисунке 7 представлена микрофотография образца состава $(\text{BaO})_{0.19}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.04}$. Результаты СЭМ согласуются с РФА. При небольших содержаниях хрома подтверждено образование твёрдого раствора $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Установлено, что частицы хроматов висмута

Как видно из рисунка, повышение общей проводимости связано с изменением ионной и электронной составляющей. Наибольшая доля ионной проводимости наблюдается у высокопроводящих композитов кальциевой системы. Доля электронной части проводимости наиболее существенна у материалов с барием, где при высоких концентрациях твёрдых растворов на основе BiFeO_3 она составляет 65–50 % от общей при содержании оксида железа в образце 35–40 мол. %.

Далее описаны результаты исследования композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$). В фазу переменного состава

расположены непосредственно в матрице указанного твёрдого раствора в виде отдельных зёрен.

В системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) при содержании Cr_2O_3 ниже 6 мол.%, наблюдается скачкообразное увеличение электропроводности около 550°C , соответствующее фазовому переходу ромбоэдрической β -фазы, присутствующей в композитах. Кроме того, электропроводность в бариевой системе при средних температурах примерно в два раза выше исходной ромбоэдрической фазы (рисунок 8). В стронциевой системе наблюдается небольшое снижение уровня проводимости. Керамические образцы на основе твёрдых растворов хроматов висмута имеют примерно на порядок более низкую электропроводность, чем композиты, содержащие β -фазу.

Далее в работе приведены результаты исследования композитных материалов на основе фаз, формирующихся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Были изучены композиции, кристаллизующиеся в разрезах $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Co}_2\text{O}_3$, ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$). Содержание оксида кобальта варьировали от 0 до 25 мол.%. По результатам РФА все полученные образцы

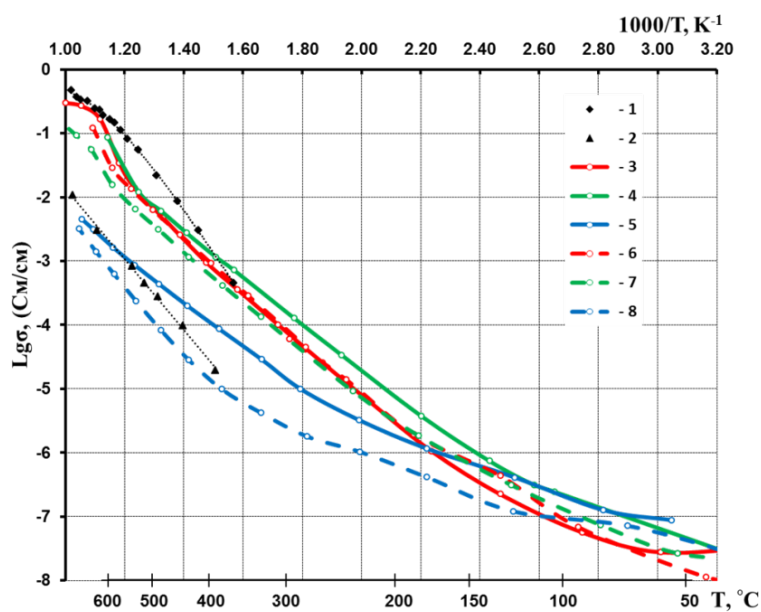


Рисунок 8. Температурная зависимость электропроводности композитов при содержании Cr_2O_3 мол.% в разрезах $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Cr}_2\text{O}_3$: **3**) 0; **4**) 6; **5**) 16; и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ при **6**) 0; **7**) 6; **8**) 16.

Для сравнения приведены зависимости для ионных проводников состава:

1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$ и **2**) $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$

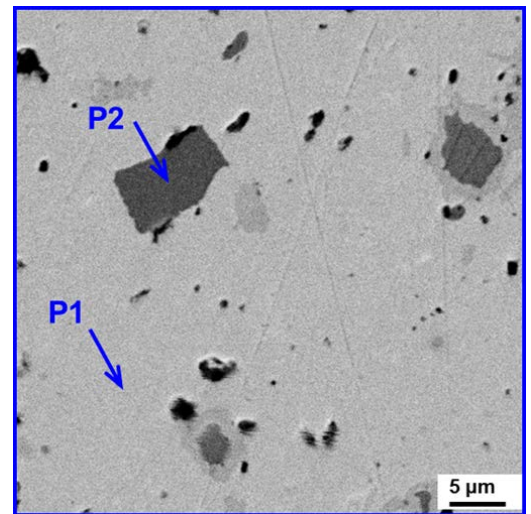


Рисунок 7. Микрофотография (СЭМ) образца состава $(\text{BaO})_{0.19}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.04}$
P1 – $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$; **P2** – $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{38}$.

представляют собой смесь фаз из двух твёрдых растворов со структурой типа силленита $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$ и типа $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$. В системе с барием обнаружено присутствие фазы Co_3O_4 .

На рисунке 9 представлена микрофотография образца состава $(\text{BaO})_{0.16}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.64}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.2}$.

Показано, что частицы Co_3O_4 и соединения $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$, имеющего структуру типа силленит, расположены непосредственно в матрице твёрдого раствора в виде отдельных зёрен. При других содержаниях оксида кобальта картина не меняется.

Исследование проводимости образцов в системе $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) показало, что синтезированные композиты имеют близкие значения электропроводности (рисунок 10). В области низких температур от 100 до 350 °С их проводимость выше, чем у твёрдого раствора $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$.

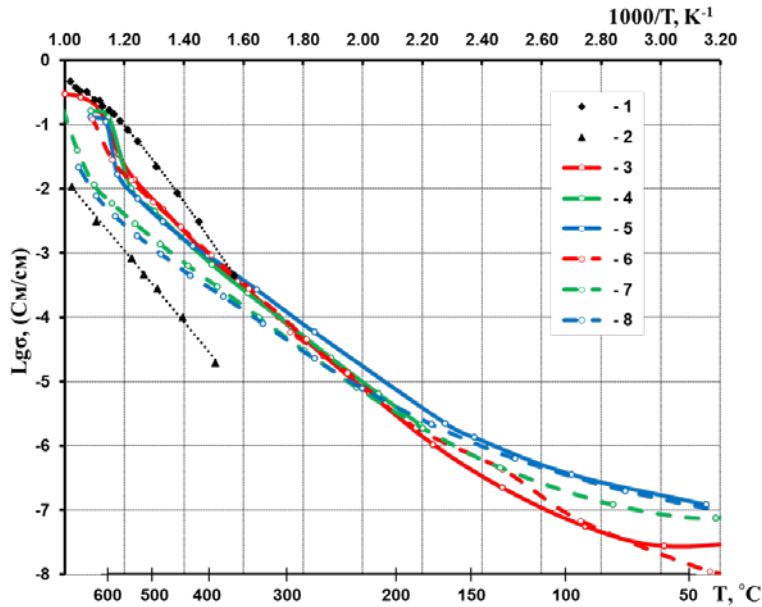


Рисунок 10. Температурная зависимость электропроводности композитов при содержании Co_2O_3 мол.% в разрезах $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Co}_2\text{O}_3$: **3)** 0; **4)** 6; **5)** 16; и $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Co}_2\text{O}_3$ при **6)** 0; **7)** 6; **8)** 16.

Для сравнения приведены зависимости для ионных проводников состава:

1) $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$ и **2)** $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$

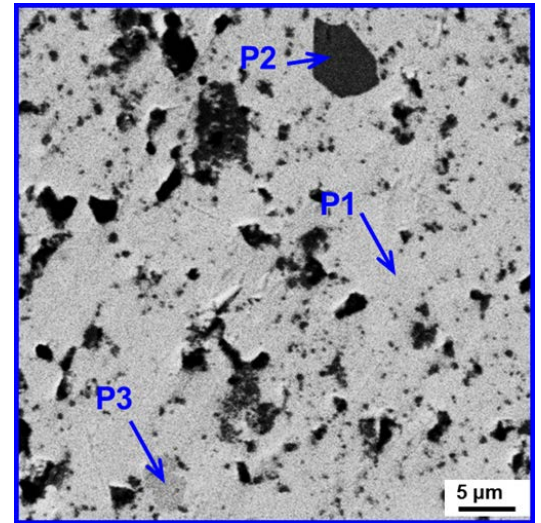


Рисунок 9. Микрофотографии (СЭМ) образца $(\text{BaO})_{0.16}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.64}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.2}$.

P1 – $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$;

P2 – Co_3O_4 ; **P3** – $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$.

Во всех образцах в данных системах при ~ 550 °С наблюдается скачкообразное увеличение электропроводности, соответствующее фазовому переходу ромбоэдрической β -фазы, присутствующей в композитах.

Заключение содержит основные выводы по результатам исследования:

1. Впервые изучены системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Fe}$) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Fe}$), где обнаружено существование твёрдого раствора со структурой типа голландита состава $\text{K}_2\text{Al}_{2-x}\text{In}_x\text{Sn}_6\text{O}_{16}$ в области концентраций $0.6 \leq x \leq 1$; твёрдого раствора со структурой типа рамделлита с общей формулой $\text{Li}_x\text{In}_y\text{Sn}_z\text{O}_8$ в концентрационных пределах $2.00 \leq x \leq 3.08$; $2.00 \leq y \leq 2.66$; $1.16 \leq z \leq 2.00$ и $\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$ при $0 < x < 1$.
2. Установлено, что применение цитратно-нитратного золь-гель метода при синтезе станнатов с туннельной структурой, кристаллизующихся в указанных системах, позволяет снизить температуру окончательной термообработки на 200–500 °С и значительно уменьшить её экспозицию.
3. Показано, что при использовании предложенного золь-гель метода образование титанатов со структурой типа голландита в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}$) происходит непосредственно в процессе сгорания гелей (250–650 °С), что позволяет получать материалы на их основе с высокой удельной поверхностью и как следствие – улучшенной

каталитической активностью. Производительность в реакциях окисления CO и H₂ при этом повышается в 3–5 раз. Реакция окисления CO на данных катализаторах протекает при температурах 250–350 °С, что ниже на 50–120 °С, чем в случае окисления CO на катализаторах, полученных твёрдофазным методом. Установлено, что среди изучаемых титанатов лития наилучшие каталитические характеристики имел образец состава Li₂Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O₇ (700 °С - 0.5 ч), синтезированный с применением метода пиролиза, температура 95%-окисления водорода на котором составила 120 °С.

4. Из исследованных голландитов наибольшей проводимостью обладает образец состава K₂Cr₂Ti₆O₁₆; при 500 °С его удельная электропроводность (σ) составила 5×10^{-3} См/см, что выше на порядок по сравнению с изученным ранее K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O₁₆ (при 500 °С $\sigma = 6.3 \times 10^{-4}$ См/см). Синтезированные твёрдые растворы со структурой типа рамделлита показали высокий уровень электропроводности ($\sigma \approx 10^{-2} - 10^{-1.5}$ (См/см) при 500 °С), что подтверждает перспективность их практического использования.
5. Установлено, что химическая обработка смесью H₂SO₄ и H₂O₂ при комнатной температуре не ведет к разрушению голландитовой структуры исследуемых материалов.
6. Максимальное влияние на проводимость в изучаемых композиционных материалах, кристаллизующихся в частных разрезах (MeO)_x(Bi₂O₃)_{1-x}-Me₂O₃ (Me= Ca, Sr, Ba, Me`= Fe, Cr, Co, $x \leq 0.26$) наблюдается при введении Fe₂O₃. В интервале концентраций Fe₂O₃ от 30 до 40 мол.%, электропроводность полученных композитов составила $\sigma \approx 3.6 \times 10^{-3}$ См/см для бариевой и стронциевой систем и $\sigma \approx 5.2 \times 10^{-3}$ См/см для системы с кальцием при 300 °С. Данные значения выше на 1–2 порядка по сравнению с исходными ромбоэдрическими фазами (MeO)_x(Bi₂O₃)_{1-x}.
7. Определены числа переноса ряда синтезированных композитов. Показано, что изменение общей проводимости связано как с изменением ионной, так и с увеличением электронной составляющей. Наибольшая доля ионной проводимости наблюдается у высокопроводящих композитов кальциевой системы (при содержании Fe₂O₃ 40 мол.% и температуре 400 °С $t_i = 94$ %).

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность своим научным руководителям к.х.н. Синельщиковой Ольге Юрьевне и к.х.н. Петрову Сергею Алексеевичу за предоставление темы диссертации и всестороннюю помощь в её выполнении, а так же всему коллективу лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, где проводилась данная работа, и особо – к.х.н. Л.П. Мезенцевой, к.т.н. Уголкову, к.г.-м.н. Д.П. Романову, к.х.н. Т.П. Масленниковой, С.К. Кучаевой, А.В. Осипову. Автор глубоко благодарен проф., д.х.н. Е.А. Власову (СПбГТУ) за содействие при изучении каталитической активности синтезированных материалов и другим соавторам.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Мезенцева, Л.П. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$ / Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, А.В. Осипов, **Н.В. Беспрозванных**, С.К. Кучаева, В.Л. Уголков, В.И. Альмяшев, Н.Н. Химич // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 5. – С. 665–675.
2. Синельщикова, О.Ю. Золь-гель синтез сложных оксидов группы голландита-рамделлита / О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, **Н.В. Беспрозванных**, С.К. Кучаева, Б.Н. Журавлев, Е.А. Власов // Физика и химия стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т.38. – №6. – С. 894-898.
3. Sinelshchikova, O.Yu. Features of sol-gel synthesis of new functional materials based on complex oxides with tunnel structure / O.Yu. Sinelshchikova, S.A. Petrov, **N.V. Besprozvannykh**, S.K. Kuchaeva, E.A Vlasov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – V. 68. – № 3. – P. 495-499.
4. **Беспрозванных, Н.В.** Методика золь-гель синтеза и выщелачивания калиевых голландитов / Н.В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова, С.К. Кучаева, В.Л. Уголков, В.И. Альмяшев, А.М. Смирнова, Л.А. Коптелова, С.А. Петров // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 2. – С. 169-173.
5. Мезенцева, Л.П. Синтез и электрофизические свойства композиций в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$. / Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных**, А.В. Осипов, В.Л. Уголков, С.К. Кучаева // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2016. – № 35 (61). – С. 14–17.

Тезисы докладов

6. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез титанатов группы голландита-рамделлита методом пиролиза органо-солевых композиций / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.К. Кучаева, С.А. Петров // I Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2010. – С.154.
7. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и исследование электрофизических свойств фаз со структурой типа рамделлита, кристаллизующихся в системах $\text{Li}_2\text{O--X--TiO}_2$ ($\text{X}=\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5$) и $\text{Li}_2\text{O}_3\text{--Y--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ ($\text{Y}=\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3$) / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова // XI Молодежная научная конференция, г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2010. – С.28-29.
8. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и исследование электрических свойств рамделлитовых фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Li}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова // Сборник тезисов VIII Всероссийской межвузовской конференции молодых ученых, г. Санкт-Петербург. – 2011. – С.187.
9. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и исследование каталитической активности некоторых титанатов лития / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Е.А. Власов // Российский конгресс по катализу "Роскатализ", г. Москва. Сборник тезисов. – 2011. – Том I. – С. 122.

10. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и исследование новых ионных проводников, кристаллизующихся в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова // Российская конференция – научная школа молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». К 80-летию академика Данилевича, г. Санкт-Петербург. Тезисы конференции. – 2011. – С. 41.
11. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и исследование каталитической активности титанатов лития со структурой типа шпинели и рамделлита/ Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова // XII Молодежная научная конференция, г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2011. – С. 19.
12. Синельщикова, О.Ю. Синтез и исследование новых композитных твердых электролитов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{V}_2\text{O}_5-\text{BaO}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{CrO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$) / О.Ю. Синельщикова, А.В. Осипов, **Н.В. Беспрозванных**, Л.П. Мезенцева, С.А. Петров, С.К. Кучаева, Н.Н. Химич // 11-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Московская обл., г. Черноголовка. Труды совещания. – 2012. – С. 159.
13. **Беспрозванных, Н.В.** Новые твердые электролиты, кристаллизующиеся в системах $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Co}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$). Синтез и свойства / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова // XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова), г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2012. – С. 19.
14. Синельщикова, О.Ю. Особенности золь-гель синтеза новых функциональных материалов на основе сложных оксидов туннельной структуры / О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, **Н.В. Беспрозванных**, С.К. Кучаева // Вторая конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012», Украина, г. Севастополь. Программа и тезисы конференции. – 2012. – С. 65.
15. Синельщикова, О.Ю. Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе наноматериалов на основе фаз со структурой типа голландита / О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных**, С.К. Кучаева, С.А. Петров // Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь» НАНО-2012, г. Санкт-Петербург. Тезисы III. – 2012. – С. 430.
16. **Беспрозванных, Н.В.** Синтез и свойства новых висмутсодержащих композиционных оксидных материалов / Н.В. Беспрозванных // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", г. Москва. Сборник материалов. – 2013. – С.41.
17. Синельщикова, О.Ю. Новые композиционные твердые электролиты, кристаллизующиеся в системах $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) / О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных**, С.А. Петров, Л.П. Мезенцева, А.В. Осипов, С.К. Кучаева // Керамика и композиционные материалы, г. Сыктывкар. Материалы докладов VIII Всероссийской научной конференции. – 2013. – С. 80-81.

18. Синельщикова, О.Ю. Синтез и электропроводящие свойства новых ионных проводников на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) / О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных**, С.А. Петров, Л.П. Мезенцева, А.В. Осипов, С.К. Кучаева // Российская конференция (с международным участием), Научная школа молодых ученых «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», г. Санкт-Петербург. Тезисы конференции. – 2013. – С. 117.
19. **Беспрозванных, Н.В.** Получение и каталитические свойства голландитовых фаз в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ / Н.В. Беспрозванных // Международная конференция – Научная школа молодых ученых «Новые материалы для электромашиностроения и радиоэлектроники» XIV Молодежная научная конференция ИХС РАН памяти академика Я.Б. Данилевича, г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2013. – С. 31.
20. **Беспрозванных, Н.В.** Композитные висмутсодержащие твердые электролиты. Синтез и свойства / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева, Л.П. Мезенцева, А.В. Осипов // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, г. Москва. Тезисы докладов. – 2014. – С. 16-17.
21. Синельщикова, О.Ю. Композиционные твердые электролиты, кристаллизующиеся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) / О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных** // Химия и технология новых веществ и материалов, г. Сыктывкар. Тезисы докладов IV Всероссийской молодежной научной конференции. – 2014. – С. 65-67.
22. **Беспрозванных, Н.В.** Висмутсодержащие твердые электролиты, кристаллизующиеся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) / Н.В. Беспрозванных, Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, А.В. Осипов, С.К. Кучаева // Научно-техническая конференция «Инновационная энергетика и функциональные материалы», посвященная 100-летию академика И.А. Глебова, г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов. – 2014. – С. 35-36.
23. **Беспрозванных, Н.В.** Влияние методов синтеза материалов на основе голландитовых фаз на их каталитическую активность / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем»; Международная молодежная научная школа «Золь-гель синтез функциональных наноматериалов», г. Суздаль. Тезисы докладов. – 2014. – С. 141-142.
24. **Беспрозванных, Н.В.** Композитные твёрдые электролиты, кристаллизующиеся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}'_2\text{O}_3$ (где $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) / Н.В. Беспрозванных // XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт-Петербург, Сборник тезисов. – 2014. – С. 26-28.
25. Смирнова, А.М. Синтез и физикохимические свойства станнатов со структурой типа голландита / А.М. Смирнова, **Н.В. Беспрозванных**, О.Ю. Синельщикова // Химия и технология новых веществ и материалов: Тезисы докладов V Всероссийской молодежной научной конференции, г. Сыктывкар. – 2015. – С. 53-56.

26. **Беспрозванных, Н.В.** Методика выщелачивания титанатов с туннельной структурой / Н.В. Беспрозванных, А.М. Смирнова, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева // Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении», г. Москва. Сборник материалов. – 2015. – С. 283-284.
27. **Беспрозванных, Н.В.** Влияние состава и метода синтеза на физикохимические свойства сложных оксидов со структурой типа голландита / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева, Е.А. Власов // Междисциплинарный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015», г. Санкт-Петербург. Сборник материалов. – 2015. – С. 203-205.
28. Горовец, А.А. Перспективные твердые электролиты на основе сложных оксидов висмута в системе $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / А.А. Горовец, **Н.В. Беспрозванных**, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров // Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015», г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов. – 2015. – С. 20.
29. Смирнова, А.М. Получение новых функциональных материалов путем выщелачивания титанатов с туннельной структурой / А.М. Смирнова, **Н.В. Беспрозванных**, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Е.А. Власов // Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» – «INNO-TECH 2015», г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов. – 2015. – С. 62.
30. Горовец, А.А. Синтез и электрофизические свойства композиционных твердых электролитов, кристаллизующихся в системе $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / А.А. Горовец, **Н.В. Беспрозванных**, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов Международного симпозиума. – 2015. – С. 114-115.
31. Смирнова, А.М. Кинетика выщелачивания титанатов типа голландита и рамделлита / А.М. Смирнова, **Н.В. Беспрозванных**, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, С.К. Кучаева, И.Ю. Кручинина // Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015, г. Санкт-Петербург. Тезисы докладов Международного симпозиума. – 2015. – С. 202.
32. Збойнова, А.М. Синтез, выщелачивание и каталитическая активность титанатов щелочных металлов со структурой типа голландита и рамделлита / А.М. Збойнова, О.Ю. Синельщикова, **Н.В. Беспрозванных**, С.К. Кучаева // Керамика и композиционные материалы, г. Сыктывкар. Материалы докладов IX Всероссийской научной конференции. – 2016. – С. 73-76.