

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ ХИМИИ  
СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Беспрозванных Надежда Владимировна

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
к.х.н. Синельщикова О.Ю.

Санкт-Петербург – 2016

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Литературный обзор.....</b>	<b>10</b>
1.1. <i>Классификация твёрдых электролитов .....</i>	10
1.2. <i>Получение и свойства твёрдых электролитов.....</i>	12
1.3. <i>Твёрдые электролиты с туннельной структурой. Голландиты и рамсделлиты.....</i>	18
1.3.1. Структура .....	18
1.3.2. Особенности синтеза материалов с туннельной структурой.....	20
1.3.3. Свойства фаз со структурой типа голландита и рамсделлита.....	22
1.4. <i>Электролиты на основе <math>Vi_2O_3</math>.....</i>	28
1.4.1. Структура .....	28
1.4.2. Синтез фаз на основе $Vi_2O_3$ .....	33
1.4.3. Свойства фаз на основе $Vi_2O_3$ .....	34
1.5. <i>Заключение по литературному обзору .....</i>	36
<b>2. Методы синтеза и исследования .....</b>	<b>38</b>
2.1. <i>Синтез исследуемых образцов.....</i>	38
2.1.1. Механическое смешение оксидов и карбонатов.....	38
2.1.2. Пиролиз цитратно-нитратных композиций.....	40
2.1.3. Выщелачивание голландитовых фаз.....	42
2.2. <i>Методы исследования.....</i>	43
2.2.1. Рентгенофазовый анализ .....	43
2.2.2. Микроскопические исследования .....	43
2.2.3. Комплексный термический анализ.....	44
2.2.4. Исследование электрофизических характеристик.....	44
2.2.5. Изготовление модельных образцов аккумуляторов и изучение их зарядно-разрядных характеристик .....	47
2.2.6. Исследование каталитических свойств.....	49
2.2.7. Определение удельной поверхности.....	51

<b>3. Исследование фаз с туннельной структурой. Голландиты и рамделлиты</b>	<b>52</b>
3.1. Изучение голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах $K_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ( $Me = Ga, Al, Cr, In, Fe$ ) .....	52
3.2. Исследование рамделлитовых фаз, кристаллизующихся в системах $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$ ( $Me = In, Fe$ ).....	57
3.3. Изучение голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$ ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ).....	67
3.3.1. Выщелачивание титанатных голландитов.....	72
3.4. Исследование рамделлитовых фаз, кристаллизующихся в системах $Li_2O-Me_2O_3(Me'O_5, CuO)-TiO_2$ (где $Me = In, Fe, Cr, Co, Sb$ ; $Me' = Nb, V$ ) .....	78
<b>4. Изучение новых твёрдых электролитов на основе оксида висмута.....</b>	<b>86</b>
4.1. Исследование композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $MeO-Bi_2O_3-Fe_2O_3$ ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ) .....	86
4.2. Изучение композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $MeO-Bi_2O_3-Cr_2O_3$ ( $Me = Sr, Ba$ ).....	92
4.3. Исследование композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $MeO-Bi_2O_3-Co_2O_3$ ( $Me = Sr, Ba$ ) .....	98
<b>Заключение.....</b>	<b>103</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>105</b>

## Введение

### **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 [1–3].

Возникновение суперионной проводимости во многом зависит от структурных особенностей материала. Большинство твёрдых электролитов – это твёрдые растворы на основе ионных кристаллов [4, 5]. В них ионы 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 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 [6].

**Целью** настоящей 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 фаз, формирующихся в системах  $MeO-Bi_2O_3-Me'_2O_3$  (где  $Me = Ba, Sr, Ca; Me' = Fe, Cr, Co$ ). Изучение влияния параметров синтеза полученных образцов на их термическую стабильность и электрофизические свойства.
2. Исследование возможности замещения ионов титана ( $Ti^{4+}$ ) на двух- и пятивалентные в фазах со структурой типа рамделлита, кристаллизующихся в системе  $Li_2O-Me_2O_3(Me'_2O_5, CuO)-TiO_2$  (где  $Me = In, Fe, Cr, Co, Sb; Me' = Nb, V$ ).
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:

1. Разработан цитратно-нитратный золь-гель метод синтеза титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита, кристаллизующихся в изучаемых системах, который позволяет снизить температуру окончательной термообработки на 200–500 °С, значительно уменьшить её экспозицию; способствует получению материалов на основе исследуемых сложных оксидов с высокой удельной поверхностью и как следствие – улучшенной каталитической активностью.
2. 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 ( $CO$ ).

3. Изучены электропроводящие свойства для твёрдых растворов голландитовых фаз 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  $500\text{ }^\circ\text{C}$  его удельная электропроводность ( $\sigma$ ) соответствовала  $5 \times 10^{-3}$  См/см.
4. При исследовании рамделлитов в системе  $Li_2O-In_2O_3-SnO_2$  обнаружено формирование ранее не изученного соединения, предположительного состава  $Li_2In_2Sn_3O_{10}$ .
5. Впервые синтезированы композиционные материалы на основе твёрдых растворов  $\beta$ -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 оказывает введение  $Fe_2O_3$ .

#### **Теоретическая значимость.**

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

#### **Практическая значимость.**

1. Разработанный золь-гель метод синтеза голландитов актуален при производстве каталитических материалов с высокой удельной поверхностью.
2. Синтезированные твёрдые растворы на основе фаз типа рамделлита показали высокий уровень электропроводности ( $\sigma \approx 10^{-2} - 10^{-1.5}$  (См/см) при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), что подтверждает перспективность их практического использования.
3. 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 рамсделлита  $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$  ( $Me = In, Fe$ ),  $Li_2O-Me_2O_3(Me'_2O_5, CuO)-TiO_2$  (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 электронной сканирующей микроскопии, комплексного термического и рентгенофазового анализа. Электрофизические измерения производили двухконтактным методом. Для ряда синтезированных материалов было проведено определение 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 твердофазного 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 рамсделлита 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

$\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$  при  $0 < x < 1$ . Показано формирование ранее не изученного соединения предположительного состава  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$ .

3. Применение метода пиролиза цитратно-нитратных композиций при синтезе голландитов  $\text{K}_2\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{6-0.75\cdot x}\text{O}_{16}$  (при  $x = 0$  и  $-0.25$ ) повышает их каталитическую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  и позволяет снизить температуру протекания реакция окисления  $\text{CO}$  с  $370\text{--}400$  °С (в случае катализа на материалах, приготовленных твёрдофазным методом) до  $250\text{--}350$  °С. Установлено, что среди изученных титанатов лития наилучшие каталитические характеристики имел образец состава  $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{2.8125}\text{O}_7$  ( $700$  °С,  $0.5$  ч), синтезированный с применением метода пиролиза.
4. Исследовано влияние изоморфных замещений титана ионами двух-, трёх- и пятивалентных металлов в рамделлите состава  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  на электропроводящие свойства полученных материалов. Установлено, что при замещении титана на медь и кобальт проводимость снижается, однако большинство синтезированных рамделлитов показали высокий уровень электропроводности.
5. При изменении состава композиционных материалов, кристаллизующихся в системах  $(\text{MeO})_x\text{--}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{--}\text{Me}'_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, x \leq 0.2$ ) можно варьировать общий уровень электропроводности в широком диапазоне (от  $10^{-5}$  до  $5.2 \times 10^{-3}$  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 Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, 2013 г.; 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.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Классификация твёрдых электролитов

Существует несколько подходов к классификации твёрдых электролитов (ТЭ) по различным признакам. Однако ни один из них не может быть универсален, поскольку такие материалы часто обладают свойствами и поведением, которые меняются постепенно с ростом температуры.

Все кристаллические ионные проводники делят на три класса, различающиеся по величине проводимости и по механизму ее возникновения:

1. Твёрдые электролиты или ионные сверхпроводники, отличающиеся структурной разупорядоченностью одной из ионных подрешеток и высокой проводимостью, как правило, превышающей 0.01 См/см
2. Примесные твёрдые электролиты, у которых структурная разупорядоченность одной из подрешеток обусловлена присутствием большого количества посторонних ионов, а проводимость обычно лежит в пределах 0.1–0.001 См/см
3. Нормальные ионные кристаллы, или ионные полупроводники, проводимость которых обусловлена присутствием тепловых дефектов Френкеля-Шоттки или небольшого количества примесных ионов; и даже при высоких температурах их проводимость не превышает  $10^{-3}$  См/см.

Также довольно широко применяется классификация по типу иона – носителя заряда, в рамках которой специально выделяют системы с протонной проводимостью. Специфика ТЭ с протонной проводимостью обусловлена особым (туннельным) механизмом транспорта носителей заряда. Протонпроводящие электролиты разделяют на низко-, средне- и высокотемпературные [7]. Это относится не только к градации температуры, но и в особенности к механизму возникновения этого типа проводимости и переноса протона.

Обычно перенос заряда в твёрдых электролитах осуществляется ионами одного знака, т.е. ТЭ обладают униполярной проводимостью. В зависимости от знака иона, с помощью которого осуществляется перенос, различают катионные и анионные твердые электролиты. В настоящее время существует множество ТЭ, в которых проводимость обеспечивается самыми различными катионами – одно-, двух- и трёхзарядными ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), а также анионами ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ). Известны материалы, в которых носителями зарядов служат ионы двух видов одновременно. К ТЭ можно отнести ряд галогенидов, имеющих структуру типа флюорита и проявляющих при высокой температуре галогенид-ионную проводимость, например  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ . Кислород-ионной проводимостью обладают  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ . К суперионным проводникам относят стеклообразные тела, которые обладают заметной ионной проводимостью за счет присутствия электроактивных примесей.

Существуют ТЭ, которые работают при высоких температурах (более 1000 К – материалы на основе оксидов циркония  $\text{ZrO}_2$ , тория  $\text{ThO}_2$  и т.д.). В сравнительно низкой температурной области (около 700 К) хорошо известны ТЭ на основе оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), легированного оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) и оксидами щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). При этом образующиеся твёрдые растворы имеют низкотемпературную границу стабильности, ниже которой термодинамически устойчивы соединения, не обладающие заметной ионной проводимостью.

Если принимать во внимание особенности транспортных свойств, ТЭ можно разделить на три основные группы: материалы с ионной, электронной и смешанной проводимостью. Такое деление также условно, поскольку известны некоторые соли, в которых при нагревании наблюдается переход от ионной проводимости к смешанной.

Классификация, ориентированная на конкретные приложения, в большей мере учитывает особенности фазового состава и структуры и может быть представлена следующим образом:

- ТЭ с примесной разупорядоченностью;
- ТЭ со структурной разупорядоченностью;
- аморфные (стеклообразные) ТЭ;
- полимерные ТЭ и полимер-солевые комплексы;
- твёрдые кристаллосольваты;
- композиционные материалы.

В предпоследнюю группу включают ряд систем с протонной проводимостью. Наряду с твёрдыми кристаллосольватами к ним относятся также многие несольватированные кислые соли. Но чаще ТЭ с протонной проводимостью выделяют в самостоятельную группу. Известно большое количество материалов, которые по тем или иным признакам могут быть отнесены к двум или даже трём из перечисленных выше групп. На практике широко используются композиционные материалы, содержащие фрагменты ТЭ разных типов [8].

### ***1.2. Получение и свойства твёрдых электролитов***

Создание новых суперионных проводников и материалов со смешанным (ионно-электронным) характером проводимости является одной из важнейших задач ионики твёрдого тела. Потребность в них постоянно растёт, и ее нельзя удовлетворить, ограничиваясь лишь классическими методами синтеза. Как показывают исследования, существуют наиболее важные фундаментальные физико-химические принципы, имеющие большое значение при создании суперионных материалов и играющие в целом определяющую роль для развития

неорганического материаловедения [9, 10]. Сформулированы эти принципы следующим образом:

- 1) периодичность свойств неорганических соединений элементов;
- 2) химическое, термодинамическое и структурное подобие;
- 3) непрерывность, соответствие и совместимость компонентов равновесной системы;
- 4) ограничение числа независимых параметров состояния в равновесной системе;
- 5) структурное разупорядочение и непостоянство состава; химическое, структурное и фазовое усложнение системы;
- 6) химическая, гранулометрическая и фазовая однородность;
- 7) неравноценность объемных и поверхностных свойств;
- 8) метастабильное многообразие физико-химических систем;
- 9) одинаковые эффекты, производимые различными физико-химическими воздействиями.

Данная система принципов в настоящий момент далека от завершения, но ее использование делает возможным создание общих основ синтеза твёрдых веществ и материалов с уникальными электрофизическими характеристиками.

Твёрдые электролиты можно получать в виде порошков, керамики, поликристаллических таблеток, трубок и ампул, пленок различной толщины, монокристаллов.

В последнее время помимо традиционного твёрдофазного метода синтеза ТЭ применяются современные методы, использующие золь-гель технологию, криотехнологию, синтез под давлением (ударные волны), ионное наслаивание, химическую сборку и методы синтеза, позволяющие получать наноструктурированные и дисперсные ТЭ [11].

### **Твёрдофазный (керамический) синтез**

Для получения твёрдых электролитов в большинстве случаев используется так называемый «керамический метод», который заключается в тщательном механическом смешивании оксидов, карбонатов, нитратов или других солей

металлов и повторяющихся циклов «обжиг-помол» для полного обеспечения твердофазного взаимодействия. Основным недостатком данного метода – длительность термической обработки из-за образования крупных кристаллов и неомогенности смешения реагентов. Кроме того, часто возникает локальный неконтролируемый рост кристаллов и, как следствие, химическая и гранулометрическая неоднородность материалов, которая приводит к невоспроизводимости электрических и магнитных свойств [12–15].

### **Синтез под высоким давлением**

Синтез под высоким давлением представляет большой интерес, поскольку многие вещества, получаемые таким образом, стабильны или метастабильны при атмосферном давлении и температурах, значительно превышающих комнатную температуру. Существует различная аппаратура для проведения синтеза под высоким статическим давлением: аппарат Бриджмена, цилиндрическая матрица с поршнем, аппараты типа "белт", тетраэдрический аппарат и другие установки для гидротермального синтеза. Чаще всего при таком синтезе образец, помещенный в капсулу, доводят до соответствующего давления и затем повышают температуру. После выдержки при заданной температуре образец, находящийся под давлением, подвергают закалке путем резкого понижения температуры [16].

Кроме того, возможен синтез ТЭ под действием ударного сжатия или ударных волн с использованием взрывчатых веществ, в этом случае можно достигнуть давлений на 1-2 порядка величины выше тех значений, которые могут быть реализованы в обычных статических установках высокого давления. Ударные волны воздействуют в течение нескольких микросекунд [17].

Большое число исследований в области технологии синтеза направлено на разработку и применение «химических методов» получения порошков ТЭ. Данные методы могут повысить гомогенность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранить этот уровень (в большей или меньшей степени) на последних стадиях. Синтезируемые порошки имеют высокую удельную поверхность и, поэтому, активны в процессах твердофазного взаимодействия.

### **Метод химического осаждения**

Метод химического осаждения заключается в совместном осаждении компонентов из раствора в виде нерастворимых солей. Отработанная технология в ряде случаев позволяет с хорошей воспроизводимостью получать гомогенную дисперсную смесь солей с заданным соотношением катионов. Идеальными считаются такие условия, когда катионы из раствора осаждаются в виде солей одновременно и с одинаковой скоростью. Чаще всего применяют два вида химического осаждения – оксалатный и карбонатный методы.

При применении оксалатного метода процесс осложняется сильной зависимостью растворимости оксалатов от величины рН и от концентрации исходных реагентов.

В случае карбонатного метода осаждения необходимо особенно тщательно следить за стадией промывки осадка, потому что примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов (а этот процесс может сопровождаться селективным растворением и нарушением стехиометрии) [11].

### **Золь-гель метод**

Золь-гель технология представляет собой совокупность стадий, включающую гомогенизацию исходных составляющих в виде раствора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее вызревание (старение), высушивание и термообработку продукта [18]. При золь-гель синтезе происходит формирование структурной сетки, начинающееся в маточном растворе (обычно коллоидном растворе) при низкой температуре. Образующийся продукт представляет при этом одно-, двух- или многофазный гель, при разложении которого под действием температуры получается оксидный порошок [19].

Золь-гель метод подразделяется на две группы различных способов получения "химического геля" (гидролиз и поликонденсация алкоксидов) и "физического геля" (гелирование неорганических зольей). Главное различие заключается в исходном сырье: в первом случае – алкоксиды элементов, а во втором - неорганические соли.

Один из недостатков золь-гель метода – малая доступность и дороговизна исходных реактивов для синтеза конечного продукта. Кроме того, в случае алкоксидного метода имеются трудности при приготовлении гомогенной смеси алкоксидов, поскольку некоторые алкоголяты не растворимы в распространенных растворителях.

Однако, несмотря на недостатки, золь-гель технология является одной из наиболее часто применяемых для синтеза основы для материалов ионичи твёрдого тела. С ее помощью возможно получение новых видов тонкой керамики, пленок, оксидных стекол, неорганно-органических композитов, наноккомпозитов, в том числе с уникальными электрофизическими свойствами [20].

### **Распылительная сушка**

Метод распылительной сушки широко распространен среди других химических методов синтеза ТЭ. С его помощью можно получить мелкодисперсные, активные порошки для производства полупроводниковых материалов в наиболее крупном масштабе. Суть метода заключается в следующем: смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля с размером частиц 0.5–0.8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц; а образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре.

Получаемые данным методом порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления (высокие температуры, присутствие свободной кислоты); кроме того, чтобы исключить образование карбонатов, необходимо тщательно очищать большие объемы газа-носителя (кислорода) от примесей  $\text{CO}_2$  [11, 15].

### **Криохимический метод**

Большинство недостатков химических методов синтеза удается в значительной мере устранить при использовании метода криохимической технологии [21]. Суть ее сводится к получению тонкодисперсного и высокогомогенного солевого раствора (а затем и оксидного) прекурсора с



помощью быстрого замораживания тонко распыленного раствора солей (получение криогранулята) и последующего сублимационного удаления воды.

При проведении эксперимента необходимо исключить протекание физико-химических процессов, которые могут привести к нарушению химической и гранулометрической однородности продукта. То есть, избегать расслоения распыляемых микрокапель на области, обогащенные и обедненные растворителем из-за недостаточно высоких скоростей охлаждения; исключить подплавление криогранулята в процессе сублимационной сушки; устранить возможное отделение компонентов продукта сублимационной сушки (содержащего еще до 3 масс.% воды) при его термической обработке, а также необходимо учитывать возможность нежелательного образования карбонатов из-за присутствия  $\text{CO}_2$  в атмосфере при отжиге [11, 14].

Твёрдые электролиты всех типов могут менять свои свойства при одном и том же химическом и фазовом составе в зависимости от условий приготовления и микроструктуры образцов, причем, чем сложнее химический состав материала, тем сильнее выражена эта зависимость. Электротранспортные свойства индивидуальных фаз можно надежно определять только на монокристаллических образцах [8].

### **Выращивание монокристаллов суперионных проводников (СИП)**

Выбор методов выращивания монокристаллов СИП зависит от физических и химических характеристик кристаллизуемого вещества [22, 23]. Оптимальные условия синтеза кристаллов определяются с учетом фазового состава исходного вещества и его вида (порошок, слиток и т.п.), скорости выращивания и многих других параметров. Условно методы кристаллизации можно подразделить на несколько основных групп: выращивание кристаллов в твёрдой фазе, из растворов, в том числе из растворов-расплавов, из растворов и расплавов при повышенных давлениях, из расплавов, из газовой фазы [24–30].

### ***1.3. Твёрдые электролиты с туннельной структурой. Голландиты и рамсделлиты***

#### *1.3.1. Структура*

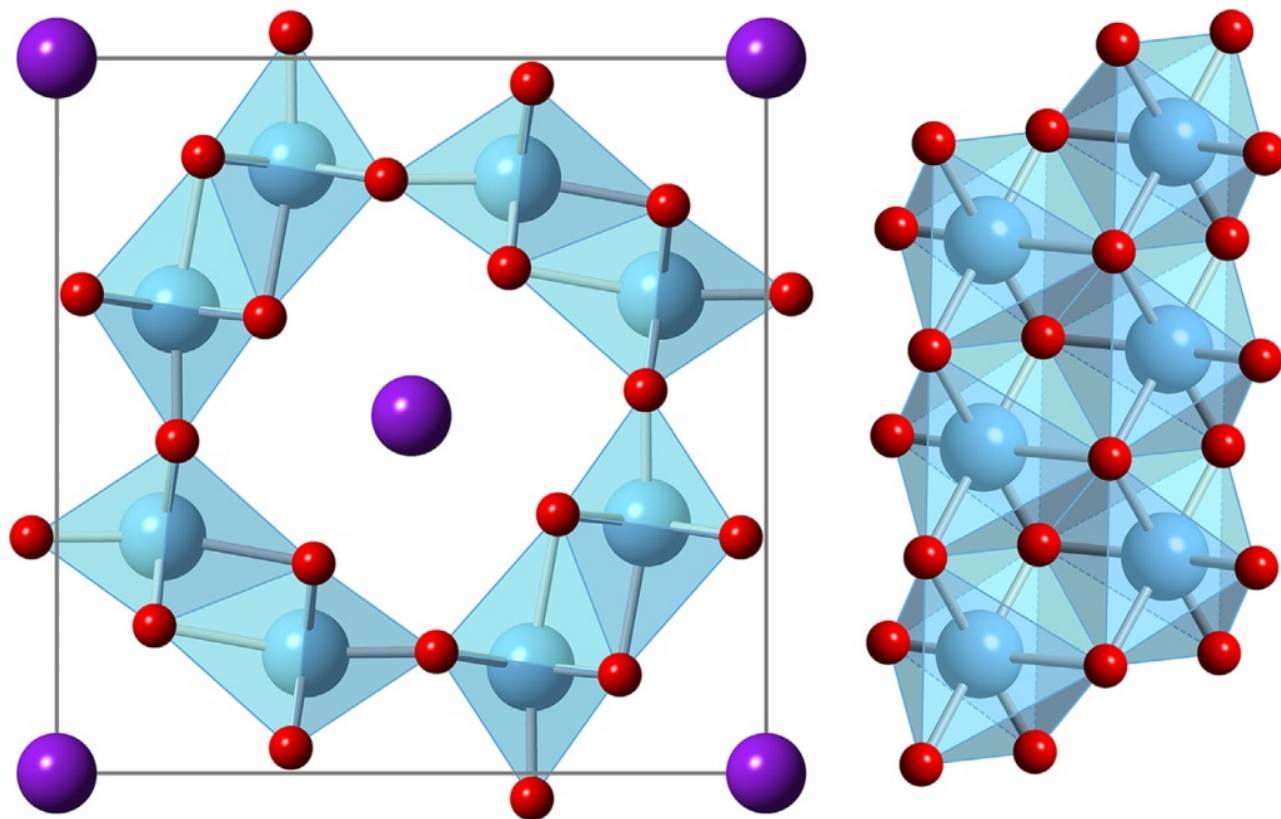
##### **Структурные особенности соединений типа голландита (Ho).**

Общая химическая формула голландитов может быть представлена таким образом:  $A_x[B,C]_8N_{16}$ , где А – крупные одно- и двухвалентные катионы,  $x \leq 2$ ; В – меньшие по размерам двух- и трёхвалентные катионы; С – четырёх- или пятивалентные катионы; N – анионы, чаще всего  $O^{2-}$  (иногда ионы  $S^{2-}$ ) [31].

Структура типа голландита имеет тетрагональную симметрию и содержит одномерные туннели, вытянутые вдоль одной из кристаллографических осей с периодом решётки около 0.3 нм [32, 33]. Основу структуры голландитовых фаз составляет каркас из двойных октаэдрических цепей, которые, соединяясь вершинами, образуют вышеуказанные туннели, заполненные ионами щелочных и щелочноземельных металлов (рисунок 1.1) [34]. Крупные катионы А-типа занимают в туннелях кубически искажённые координационные позиции. В отдельных случаях координация туннельных катионов может быть от минимально – шести до максимально – десяти [35]. Ряд авторов считают [35, 36], что туннельные позиции редко бывают заполнены больше, чем на половину. Таким образом, в структуре голландита есть две подрешётки: первая – состоит из октаэдров  $[B,C]O_{16}$ , она стабильна и является жёстким каркасом структуры; вторая – образована крупными катионами и вакансиями в туннелях, отличается гибкостью и химической активностью.

Некоторые исследователи предлагали весьма простые методики предсказания стабильности голландитовых структур, которые могут содержать различные комбинации туннельных и октаэдрических катионов [35–41]. На степень деформации  $[B,C]O_{16}$  октаэдров, а также на размер туннелей, симметрию

и устойчивость структуры типа голландит значительно влияет величина катионов А и [В,С]-типа [37–42].



**Рисунок 1.1.** Схема структуры типа голландит, рассматриваемая вдоль оси  $c$  (справа) и в проекции 110 (слева) [34].

### **Структурные особенности соединений типа рамделлита (R).**

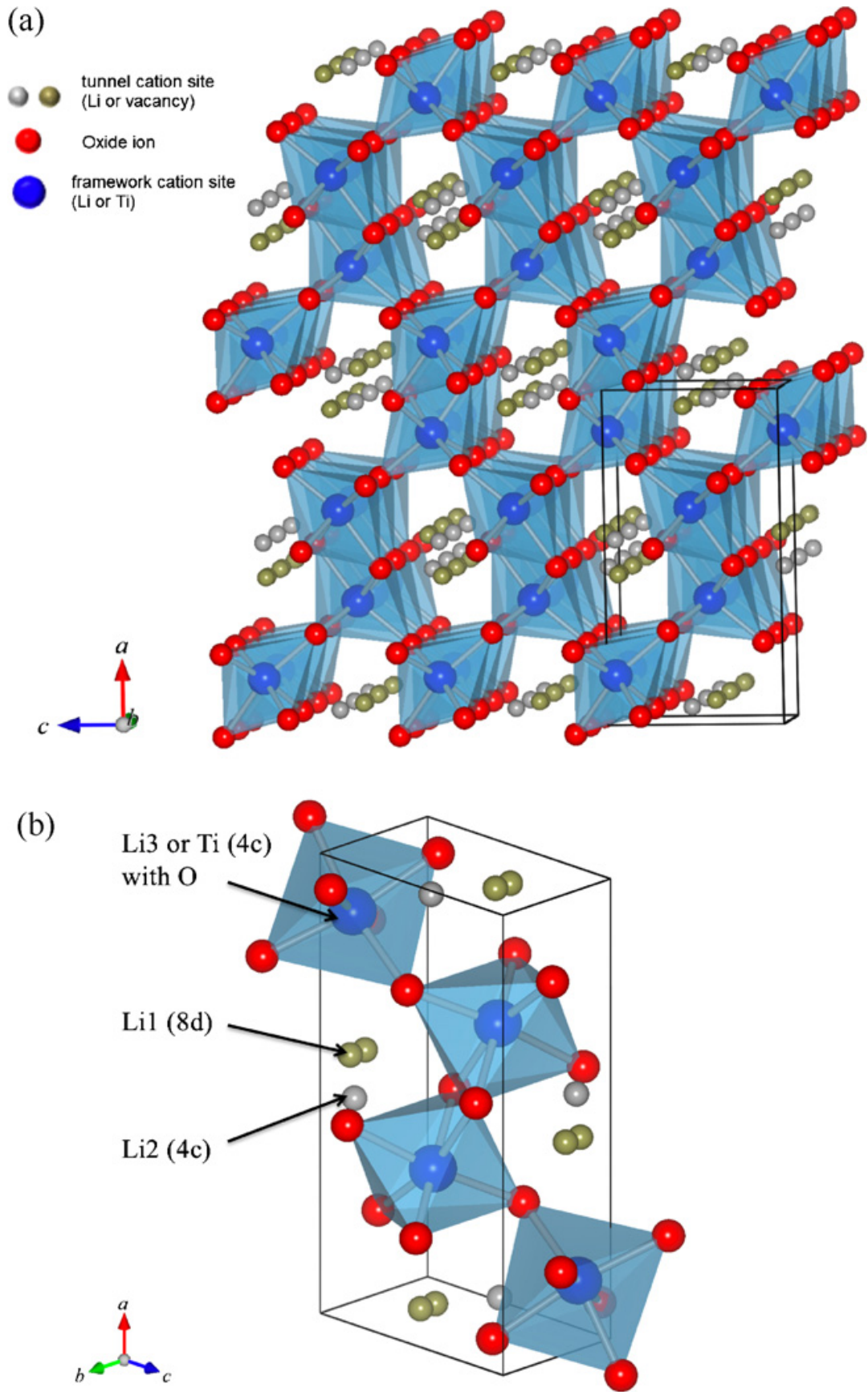
Общая химическая формула рамделлитов может быть представлена следующим образом  $A_xB_yO_8$  ( $A=Li^+$ ,  $B=Li, Mg, Fe, Ti, Sn, Sb$ ).

Кислородные октаэдры связываются между собой общими рёбрами, образуя двойные цепочки, которые направлены вдоль оси  $c$ . Данные цепочки, соединённые по углам октаэдров, образуют туннельную структуру, где, в отличие от голландита, каналы имеют прямоугольную форму [36, 43]. В природном рамделлите туннели пустые, а в искусственных соединениях с такой структурой каналы чаще всего заполнены ионами  $Li^+$  [43–49].

Катионы В занимают октаэдрические позиции каркаса, а катионы А как правило расположены в туннелях, однако единого мнения по поводу упорядочения лития по туннельным позициям нет [43–48]. Кроме того, большинство искусственных соединений рамделлитового типа нестехиометричны и имеют вакансии в туннельной подрешётке, а катионы А частично заселяют и октаэдрические позиции каркаса. На рисунке 1.2 представлено схематическое изображение одной из первых синтезированных R-фаз –  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

### *1.3.2. Особенности синтеза материалов с туннельной структурой*

Получение соединений туннельной структуры кристаллической группы голландита-рамделлита чаще всего осуществлялся с помощью твёрдофазных реакций в воздушной среде при атмосферном давлении [50–68]. Исходными компонентами для синтеза в большинстве случаев были оксиды и карбонаты соответствующих металлов. Однако, в работе [69] в качестве прекурсоров для получения рамделлитов составов  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , легированного железом, авторы использовали  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и/или  $\text{FeOOH}$ . Следует отметить, что синтез материалов с туннельной структурой преимущественно производился методом двух или трёхкратного обжига с промежуточным перетиранием при температурах 650, 900–950 и 1100–1300 °С соответственно. Время экспозиции варьировалось и определялось опытным путём. Для получения голландитов с трёхвалентным титаном, титан вводился в шихту в виде металла, либо синтез производился в восстановительной атмосфере, в частности в смеси  $\text{Ar}/\text{H}_2$  [70, 71].



**Рисунок 1.2.** Принципиальное описание кристаллической структуры типа рамделлита  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ;

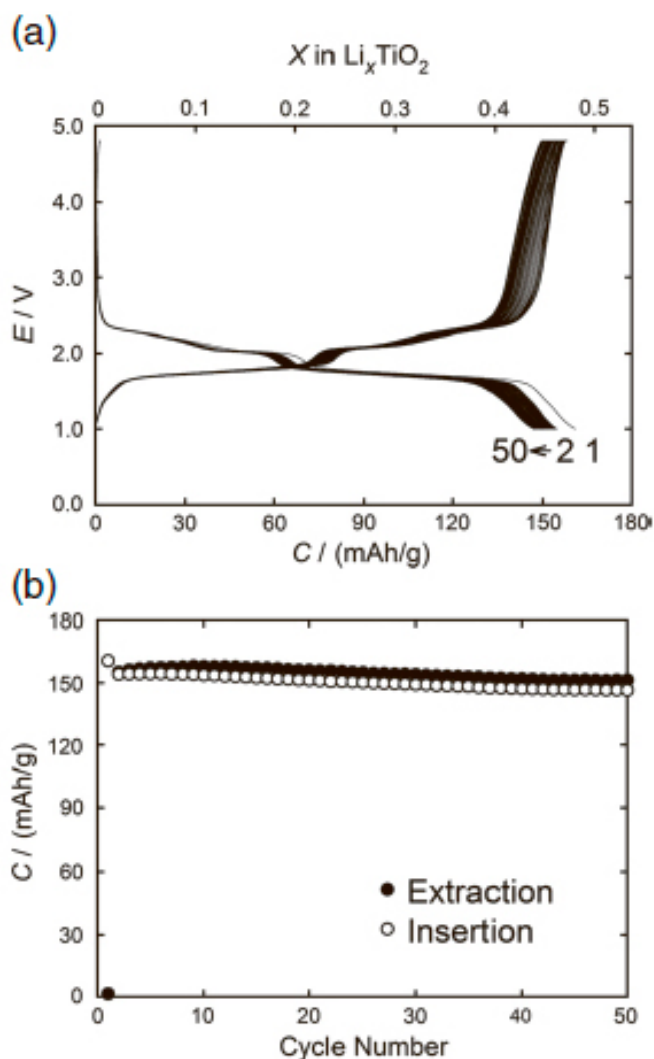
**(а)** проекция в (010) плоскости, **(б)** позиции Li в элементарной ячейке [50].

Для получения материалов в высокодисперсном и наноразмерном состоянии синтез образцов проводился также с использованием золь-гель метода (пиролиз органо-солевых композиций) [72–75]. Данный метод растворной химии позволяет синтезировать голландиты и рамсделлиты при более низких температурах в наноразмерном состоянии, при этом термообработка занимает меньше времени. Авторы [76] использовали указанный способ, чтобы получить исходный раствор для синтеза голландитовых тонких плёнок, которые изготавливали центрифугированием 0.5 мл раствора на подложке при скорости 5000 оборотов/мин в течение 20 секунд. Осажденные тонкие плёнки обжигали при 973 К 3 часа до кристаллизации. В работах [77, 78] для синтеза рамсделлита состава  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  был применён метод спрей-пиролиза. В качестве исходных компонентов брали  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{Ti}(\text{изо-OC}_3\text{H}_7)_4$ , которые вводили в раствор лимонной кислоты при комнатной температуре. Данный раствор с молярным соотношением  $\text{Li/Ti} = 2:3$  и концентрацией 0.25 моль/дм<sup>3</sup> рассеивали в ультразвуковом распылителе с частотой 1.6 МГц. Полученный таким образом аэрозоль с помощью газа-носителя (воздуха с расходом 0.083 дм<sup>3</sup>/с) транспортировался через горячую зону электропечи при 650 °С, образуя конечный продукт в виде порошка, который непрерывно собирали с помощью центрифуги. Далее образцы обжигали при 1100 °С в течение 3 часов в различной атмосфере: воздуха, азота или смеси аргон/водород ( $\text{Ar/H}_2$  95/5 %).

### *1.3.3. Свойства фаз со структурой типа голландита и рамсделлита*

Первоначальный интерес к голландитам был связан с определением подвижности ионов в данных соединениях [79]. В статье [80] опубликованы результаты исследования частотных и температурных зависимостей ионной проводимости одномерных суперионных проводников К-прайдеритов,  $\text{K}_{1.6}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$  и  $\text{K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$ , которые были выращены методом раствора в

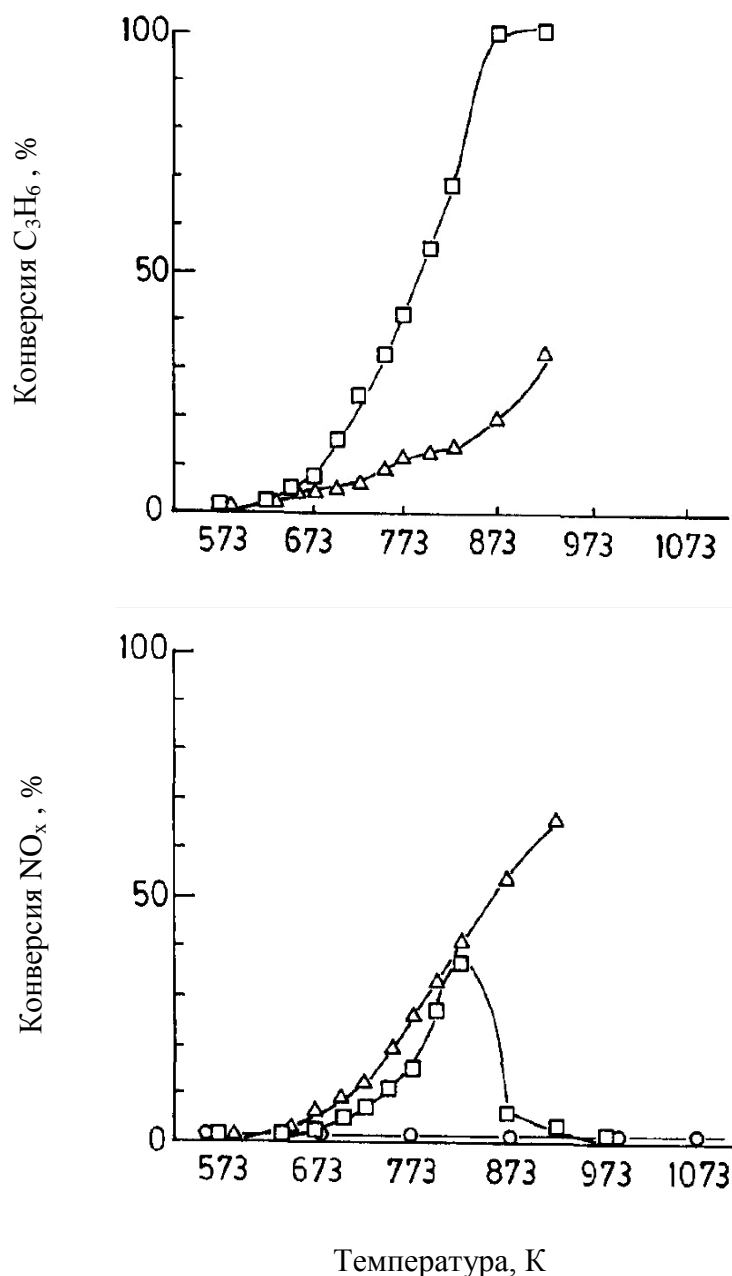
расплаве высокой степени чистоты. Далее, этой же группой авторов была изучена проводимость в одномерных щелочных ионных проводниках составов  $A_{1-x}Ti_{2+x}B_{5-x}O_{12}$  (где  $A=Na$  или  $K$  и  $B=Al$  или  $Ga$ ,  $x<1$ ) в пределах частот от 100 Гц до 32.55 ГГц [81]. Если, исходя из полученных результатов проводимость по ионам калия невелика, то замещение калия на литий приводит к значительному увеличению электропроводности [82]. Кроме непосредственного замещения при синтезе, для внедрения лития в голландитовую структуру используют ионо-обменные реакции. Так, в работе [55] изучалась возможность интеркаляции лития с использованием *n*-бутиллития в гексане в ниобий-замещённую голландитовую фазу  $K_2Ti_5NbFe_2O_{16}$  и в калиевые голландиты типа  $K_2Ti_6M_2O_{16}$  ( $M = Cr, Fe$  and  $Ga$ ). Также, методом экстракции ионов с использованием царской водки был успешно синтезирован однофазный образец  $K_{0.008}TiO_2$  со структурой голландита [70]. Туннели в исследуемом образце были практически пусты и, как следствие, данный голландит работал в качестве хорошего перезаряжаемого материала электрода в течение 50 циклов (рисунок 1.3). Первоначальная мощность интеркаляции лития составила 161 мАч/г, а обратимая емкость на 50-м цикле была 147 мАч/г. Установлено, что после циклических испытаний структура голландита сохраняется. В работе [83] опыты по выщелачиванию соединений составов  $K_xTiO_2$  ( $0.13 < x < 0.25$ ) кислым раствором перекиси водорода привели к снижению значений  $x$  и получению новой формы диоксида титана  $TiO_2$  (H), структура которого также сохраняет ионо-ковалентный каркас голландита.



**Рисунок 1.3.** (а) зарядно-разрядные кривые и (б) ёмкость заряда  $\text{K}_{0.008}\text{TiO}_2$  в течение первых 50 циклов. Напряжение 1.0–4.8 В; ток заряда: 10 мА/г [70].

В зависимости от катионов, занимающих туннельные и октаэдрические позиции, титанаты туннельной структуры обладают различными физико-химическими свойствами. Так, ряд исследований показал перспективность применения сложных оксидов типа калиевых голландитов в качестве катализаторов окисления  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [84], а также в реакции восстановления  $\text{NO}$  в присутствии углеводородов [56, 85, 86]. На рисунке 1.4 представлены кривые каталитической активности  $\text{K}_{1.8}\text{Ga}_{1.8}\text{Sn}_{6.2}\text{O}_{16}$  в зависимости от температуры при трёх различных атмосферах ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ ).





**Рисунок 1.4.** Кривые температурной зависимости конверсии C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и NO<sub>x</sub> на катализаторе K<sub>1.8</sub>Ga<sub>1.8</sub>Sn<sub>6.2</sub>O<sub>16</sub> в атмосфере (○) NO, (Δ) NO + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, (□) NO + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> [56].

Установлено, что указанный голландит проявляет каталитическую активность для селективного восстановления монооксида азота с пропенем. Для данной реакции максимальная конверсия NO<sub>x</sub> составила 38% при 823 К в атмосфере с высокой концентрацией кислорода. В работах [73, 74] показана эффективность станнатного голландита K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Sn<sub>6</sub>O<sub>16</sub> как фотокатализатора в реакции разложения вредного ароматического соединения пентохлорфенола

$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  при слабом освещении УФ. Тонкие плёнки, полученные на основе указанного голландита, также проявляют высокую адсорбционную способность в отношении NO [76]. При сравнении шести туннельных титанатов  $\text{Na}_{0.7}\text{Ga}_{4.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_{0.8}\text{Ga}_{4.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_{0.8}\text{Ga}_{4.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_{12}$ ,  $\text{K}_1\text{Ga}_{17}\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ ,  $\text{K}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  установлено, что их фотокаталитическая активность тесно связана с плотностью  $\text{TiO}_6$  октаэдров в кристаллических структурах [87]. Показано, что у галлийсодержащих титанатов фотокаталитическая активность возрастает с уменьшением ширины запрещённой зоны. Из таблицы 1.1 видно, как в зависимости от состава меняется ширина запрещённой зоны исследуемых туннельных титанатов.

Таблица 1.1.

## Ширина запрещенной зоны титанатных образцов

Состав	Ширина запрещенной зоны (эВ)
$\text{Na}_{0.7}\text{Ga}_{4.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_8$	4.15
$\text{Na}_{0.8}\text{Ga}_{4.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{10}$	3.72
$\text{Na}_{0.8}\text{Ga}_{4.2}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_{12}$	3.42
$\text{K}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$	2.84
$\text{KGa}_{17}\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$	3.23
$\text{BaTi}_4\text{O}_9$	3.58
$\text{TiO}_2$ (рутил)	3.09

Магнитные свойства голландита состава  $\text{K}_2\text{NiFe}_{3.5}\text{V}_{3.5}\text{O}_{16}$  были изучены с помощью Мёссбауэровской спектроскопии в работе [88]. По её результатам, данное соединение проявляет ферромагнитное поведение с относительно высокой температурой Кюри около 870 К и намагниченностью насыщения при комнатной температуре  $\sim 15$  эме/г. Титанаты с общей формулой  $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$  и соединение  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$  также показали себя как ферромагнетики [71, 89]. Авторами [55] была синтезирована новая ниобий-замещённая голландитовая фаза  $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{NbFe}_2\text{O}_{16}$ , которая продемонстрировала интересное индуцированное магнитное поведение (метамагнетизм). Голландиты, в которых туннельные позиции заняты двухвалентными катионами, обладают высокой химической стабильностью. На основе этого в 80-х годах было предложено их использование в SYNROC [90]. В [91] показана возможность эффективного связывания Cs в составе (Ba, Fe)-

содержащих титанатных голландитов. Определена нормализованная скорость выщелачивания цезия из Cs-содержащей керамики состава  $\text{Ba}_{0.9}\text{Cs}_{0.2}\text{Fe}_{2.0}\text{Ti}_{6.0}\text{O}_{16}$ .

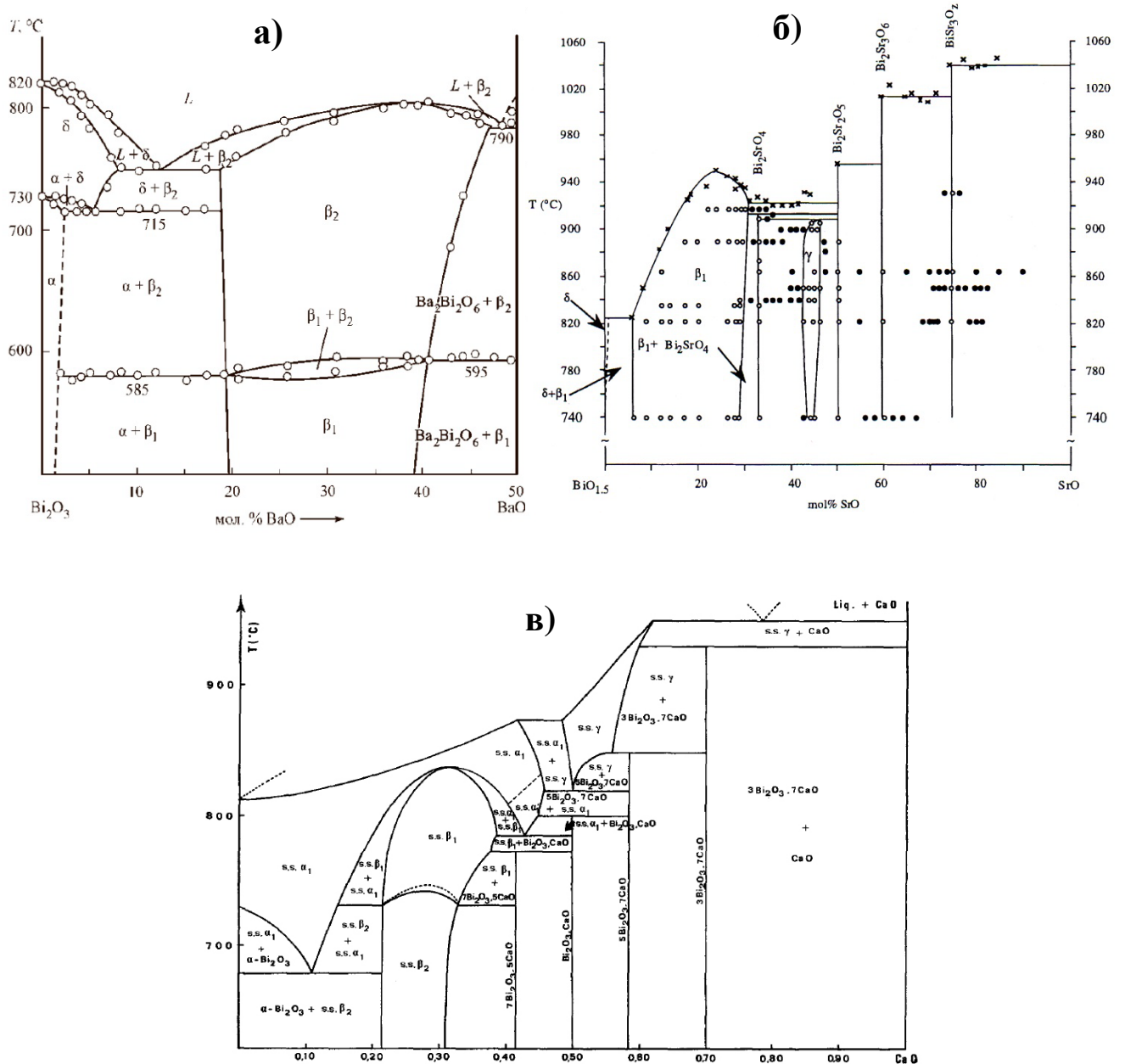
Практический интерес к фазам со структурой типа рамделлита связан прежде всего с возможностью их использования в качестве одномерных ионных проводников – материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторных батарей [57–66, 69, 75, 78, 92–94]. Авторами указанных работ в основном исследовалась рамделлитовая фаза состава  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , однако в [66] было показано, что частичная замена Ti (IV) на Fe(III)/Ni(II) улучшает циклируемость исследуемого материала. Кроме того, с целью дальнейшего повышения электрохимических характеристик Ti (IV) и Li заменяли комбинацией из трёх элементов Fe(III), Ni(II) и Al(III), что привело к появлению более широких каналов в искажённой рамделлитовой решётке и как следствие - увеличился доступ к существующим вакансиям для интеркаляции лития [60].

Экспериментальные исследования показали, что электрические свойства литий содержащих рамделлитовых фаз при умеренных температурах позволяют отнести некоторые из них к твердым ионным электролитам, однако практическое использование фаз со структурой типа рамделлита ограничено их поведением при нагревании [95–97]. Известные рамделлитовые фазы  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  и  $\text{LiFeSnO}_4$  при температурах 500–750°C претерпевают фазовый переход, сопровождающийся падением проводимости на несколько порядков. В работе [62] при исследовании станнатных фаз составов  $\text{LiMSnO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{In}$ ) было установлено, что структура рамделлита устойчива к интеркаляции и деинтеркаляции лития лишь в  $\text{LiFeSnO}_4$ . Гальванический заряд/разряд  $\text{LiFeSnO}_4$  в окне напряжения 0.05–2.0 В показывает обратимую емкость ~ 100 мАч/г. В отличие от этого, рамделлитовая фаза состава  $\text{LiInSnO}_4$  не проявляет какой-либо интеркаляции лития, так как индий не является элементом с переменной валентностью. Цикличность  $\text{LiInSnO}_4$  в окне напряжения 0.05–2.0 В показывает высокий потенциал замирания, в то время как хорошие характеристики цикличности (90 мАч/г) наблюдаются между 0.75 и 2.0 В. Низкий уровень мощности данных материалов ограничивает их применение в качестве анодов литиевых батарей.

## 1.4. Электролиты на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3$

### 1.4.1. Структура

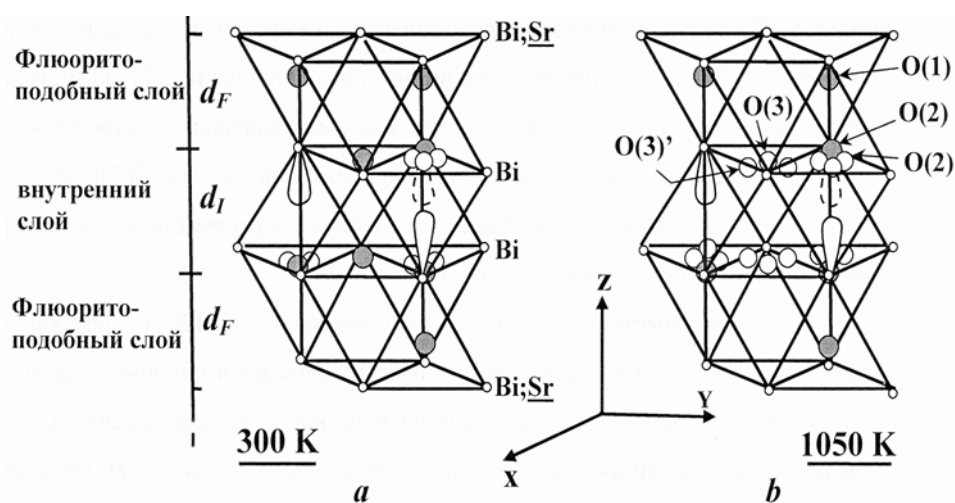
Поиск и разработка принципов направленного синтеза новых функциональных материалов, обладающих ценными для практических приложений свойствами, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди полифункциональных материалов занимают кристаллы и стекла на основе оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Благодаря высокой поляризуемости  $\text{Bi}^{3+}$  и наличию  $6s^2$  неподеленной пары в системах с оксидом висмута могут реализовываться нецентросимметричные кристаллические структуры, характеризующиеся нетривиальными свойствами. Кроме того, из проведенных ранее исследований известно, что оксид висмута образует с оксидами щелочноземельных металлов ромбоэдрические твердые растворы ( $R3^- m$ )  $\beta$ -типа общей формулы  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), проявляющие при повышенных температурах проводимость по кислороду [98–101]. Так, в бинарной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO}$  обнаружена довольно широкая область гомогенности ромбоэдрической фазы на основе стабилизированного оксида висмута общей формулы  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , где  $0.18 \leq x \leq 0.38$  [98–102], которая, по данным [100–103], обладает высокой ионной проводимостью. Авторы работы [103] изучили температурную и концентрационную зависимость ионной проводимости этой фазы (для образца  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{BaO})_{0.2}$  при  $500^\circ\text{C}$  проводимость ( $\sigma$ ) составила  $\approx 1.1 \cdot 10^{-2} (\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$ ). Часть фазовой диаграммы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BaO}$  (рисунок 1.5, а) приведена в работах [99, 100], её вид (кривая ликвидуса касается кривой солидуса в точке максимума) позволяет отнести фазу переменного состава в интервале концентраций 20–38 мол. % BaO к типу бертоллидов [104, стр. 398; 105, стр. 138].



**Рисунок 1.5.** Фазовые диаграммы систем Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MeO, Me = Ba (а), Sr (б), Ca (в) по данным [100, 106, 107].

Результаты многочисленных исследований структуры этой ромбоэдрической фазы, а также родственных ей фаз, приведённые в работах [101, 103, 108–111], показали, что их кристаллическая решетка состоит из катионных слоев, содержащих смешанный слой из ионов Bi<sup>3+</sup> и Ba<sup>2+</sup> (0, 0, 0), который заключен между двумя слоями ионов Bi<sup>3+</sup> (0, 0, z). Две позиции кислорода O(1) и O(2) находятся внутри слоев (рисунок 1.6). Третья позиция кислорода O(3), расположенная в пространстве между пластинами, имеет малую степень заполнения

и наряду с кислородными позициями, находящимися в междоузлиях, обеспечивает ионную проводимость этих фаз [101, 108, 111, 112]. При комнатной температуре эти кислородные позиции локализованы преимущественно во флюоритовой прослойке Вi-слоев. При высокой температуре они частично мигрируют в противоположную сторону, то есть в межслоевое пространство. Это приводит к фазовому переходу и резкому увеличению проводимости [103].

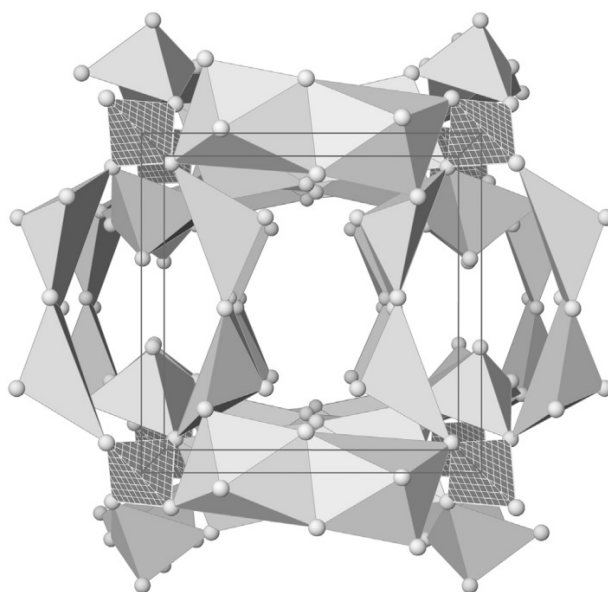


**Рисунок 1.6.** Фрагмент структуры ромбоэдрической фазы по данным [111].

Следует отметить, что если ромбоэдрические твёрдые растворы  $\beta$ -типа общей формулы  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) формируются при содержании катионов Ba и Sr от 18 до 38 мольных %, то в случае с Ca область существования твёрдых растворов сдвинута к более высокому содержанию оксида кальция (от 22 до 32 мол.%) [113]. В системах с Ba и Sr фазовое превращение из  $\beta_1$  модификации в  $\beta_2$  происходит при температуре 550–590 °C (рисунок 1.5). Для системы с Ca этот переход наблюдается при более высокой температуре – 750 °C (рисунок 1.5, б, в).

Тройные системы с оксидами  $d$ -элементов в области существования твёрдых растворов  $\beta$ -типа ранее не изучались. Однако предполагается, что исследования ряда концентрационных областей тройной системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MeO--Me}'_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) позволят выявить новые фазы и области стабильности тех структур, которые имеют предпосылки для высокой ионной проводимости в широком интервале температур.

Из всех двойных систем с оксидом висмута и *d*-элементами двойная система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  была изучена наиболее подробно, поскольку образующиеся в ней оксидные соединения обладают обширным спектром применения. Согласно [114–117], данная система характеризуется образованием трёх бинарных фаз  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ,  $\text{BiFeO}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Соединение со структурой силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  имеет достаточно широкую область гомогенности [118]. Авторы [119] обозначали данную фазу таким образом –  $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}^{5+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{40}$ , так как, по их мнению, в ней присутствует пятивалентный висмут. Однако нейтронографическое исследование монокристалла  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  не подтверждает это предположение [120]. На рисунке 1.7 представлено схематическое изображение идеальной структуры силленита [121]. Данный тип структуры кристаллизуется в пространственной группе  $I23$ . Фазы такого типа способны вместить катионы (Me) очень разных радиусов, растягивая или сужая элементарную ячейку.



**Рисунок 1.7.** Фрагмент идеальной структуры силленита, где  $\text{Bi}1$ -пирамиды (серого цвета) расположены в положениях  $24f$ , а  $\text{Me}$ -тетраэдры (заштрихованы) расположены в положениях  $2a$  [121].

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , кристаллическая структура которого описывается пространственной группой  $R3c$ , имеет ромбически искажённую перовскитовую ячейку. Проявляя сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочения при

комнатной температуре, он является наиболее перспективным для практического применения мультиферроиком [113, 122]. Соединение  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  относится к ромбической сингонии. В работе [123] монокристаллы  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  были получены методом спонтанной кристаллизации из расплавов  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ . Данные кристаллы представляли собой прямоугольные призмы и пластинки темно-коричневого цвета, сходные по окраске с  $\text{ViFeO}_3$ . Сведения о структуре соединения  $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  были приведены в [124]:  $Pbam$ ,  $a = 7.950 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.428 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.005 \pm 0.005 \text{ \AA}$ .

Данные по системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  были представлены в [125]. Установлены области гомогенности двух ранее выявленных фаз переменного состава (I и II) с общей формулой  $\text{Vi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+y}$ , где фаза I с тетрагональной структурой существует в интервале  $0.053 < x < 0.077$ , а фаза II с ромбической структурой – в интервале  $0.13 < x < 0.25$ . Кроме того, помимо указанных двух фаз, было зафиксировано существование фазы постоянного состава III с той же формулой, где  $x = 0.5$ . Следует отметить, что при синтезе фаз I, II, III в атмосфере воздуха ионы хрома частично или полностью переходят в состояние окисления 6+. В рамках данной работы авторами выращены монокристаллы  $\text{Vi}_{38}\text{CrO}_{60}$  со структурой типа силленита и  $\text{Vi}_{16}\text{CrO}_{27}$ , относящиеся к тетрагональной фазе I. В статье [126] фазовая диаграмма псевдо-бинарной системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  была исследована с помощью рентгеноструктурного и дифференциального термического анализа. Авторами были определены четыре промежуточные фазы: твёрдый раствор на основе соединения  $\text{Vi}_{14}\text{CrO}_{24}$  ( $\beta_1$ , пространственная группа  $I4/m$ ), высокотемпературный твёрдый раствор на основе  $\text{Vi}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{21}$  ( $\beta_2$ , ромбическая симметрия), новое соединение  $\text{Vi}_2\text{CrO}_6$  (X, моноклинная симметрия) и стехиометрическое соединение  $\text{Vi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  ( $\eta$  фаза, ромбическая симметрия, пространственная группа  $Ccc2$ ).

В системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Co}_2\text{O}_3$  в области до 16 мол.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  обнаружено образование твёрдых растворов на основе соединения  $\text{Vi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  ( $12\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ) со структурой силленита, которое плавится конгруэнтно при 1053 К [113]. Следует учитывать, что при нагревании на воздухе  $\text{Co}_2\text{O}_3$  при



температурах выше 533 К восстанавливается до  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В более поздних исследованиях [127] с помощью метода Ритвельда и SEM EDXA был выявлен диапазон гомогенности фазы со структурой силленита  $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$ , который составил:  $0.9 < x < 2.0$ .

#### *1.4.2. Синтез фаз на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3$*

По литературным данным синтез фаз на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  проводили преимущественно методом твёрдофазного спекания [112, 121, 126–132]. Данный способ заключается в смешении исходных оксидов, карбонатов или нитратов в стехиометрическом соотношении. Небольшой избыток оксида висмута (2–3 масс.%) добавляли в исходную шихту для компенсации потерь данного элемента при обжиге вследствие его летучести. Полученные таким образом исходные смеси подвергались термообработке в две или три стадии при температурах от 500 до 1150 °С с прессованием в таблетки и промежуточным перетиранием. Длительность обжига составляла от 10 минут до 200 часов. В системе Bi–Co–O после заключительного обжига применяли медленное охлаждение (3 град/мин) до комнатной температуры, чтобы гарантировать стабилизацию низкотемпературных фаз [127]. Похожий метод использовали авторы [131] при синтезе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$ ; скорость охлаждения от 930 до 740 °С составляла 60 °С/ч, и далее до комнатной температуры – 80 °С/ч. По данным [132], чем больше ионов висмута замещено щелочноземельными элементами, тем выше температура синтеза. Кроме того, увеличение температуры и времени обжига способствует химической однородности получаемых материалов.

Поскольку ранее были сделаны выводы о невозможности получения однофазного соединения  $\text{BiFeO}_3$  методом твёрдофазного спекания, в литературе описано множество других способов его синтеза, среди которых наиболее эффективным оказался модифицированный метод Печини [122]. В более поздних

работах [133, 134] для получения легированных керамических образцов на основе  $\text{BiFeO}_3$  применяли метод быстрого жидкофазного спекания. Исходные порошки смешивали в механической агатовой ступке с дистиллированной водой и измельчали в течение примерно 10 ч при скорости вращения 250 оборотов в минуту. Далее образцы прессовали в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1 мм при давлении 120 МПа с дистиллированной водой в качестве связующего вещества. Затем таблетки были обезвожены при 100 °С в течение 24 ч, а после этого подвергались спеканию при 880 °С в течение 7 минут на воздухе при быстрой скорости нагрева и охлаждения 40 °С/с [134]. В статье [135] образцы  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  были получены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом и дальнейшей перекристаллизацией, причём РФА синтезированных материалов не выявил наличия примесей посторонних фаз.

Авторы [136] синтезировали тонкие пленки  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , легированные  $\text{Fe}^{3+}$ , с помощью золь-гель метода на стеклянной кварцевой подложке при комнатной температуре и с последующим обжигом при 800 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что после того, как образцы легировали железом, помимо фазы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , были обнаружены  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  в небольшом количестве в виде примеси.

### *1.4.3. Свойства фаз на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3$*

Соединения висмута и материалы на их основе известны с глубокой древности и в настоящее время привлекают все большее внимания в научных исследованиях и практике. Повышенный интерес к поиску и получению новых висмут содержащих материалов в кристаллическом и стеклообразном состоянии вызван наличием у них уникальных свойств: магнитных, высокой ионной проводимости, что предполагает их применение в топливных элементах, газовых сенсорах и кислородных насосах.

Как уже упоминалось ранее, оксид висмута образует с оксидами щелочноземельных металлов (ЩЗМ) ромбоэдрические твёрдые растворы  $\beta$ -типа ( $R3^- m$ ) общей формулы  $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$  ( $Me = Ca, Sr, Ba$ ), обладающие высокой кислород-ионной проводимостью при повышенных температурах [98–103]. В работе [137] приведены обзорные данные по материалам на основе  $Bi_2O_3$ , легированным различными оксидами металлов ( $MeO, Me_2O_3, Me_2O_5$ ) и имеющим высокую проводимость по кислороду. В данной статье также был рассмотрен ряд других не исследованных ранее легированных  $Bi_2O_3$  материалов. Например, твёрдые растворы на основе  $Bi_4V_2O_{11}$ , в которых ионы  $V^{5+}$  заменяли на  $Cu^{2+}$  или  $Ni^{2+}$ . Установлено, что соединение  $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}$  имело проводимость по кислороду равную  $3 \cdot 10^{-3}$  См/см при 510 К. Авторами [138] оксиды висмута были представлены в качестве подходящих полупроводниковых материалов для селективного обнаружения NO. В рамках данной работы изучалась устойчивость  $Bi_2O_3$  содержащих структур, которые могут быть сохранены при комнатной температуре путём стабилизации различными элементами (Fe, Na, Ni, Mn, In, Cu и Ag). Были проанализированы газовые датчики, полученные из исследованных материалов. Измерения электропроводности тонких плёнок на основе  $\delta-Bi_2O_3$  показали, что легирование железом (III) ниже 1% увеличивает проводимость больше, чем при добавлении 4% и 10%  $Fe^{3+}$  [136]. В статье [129] было установлено, что соединения  $Bi_{0.4}Sr_{2.5}Cr_{1.1}O_{4.9}$  и  $Bi_{0.4}Sr_{2.5}Fe_{1.1}O_5$  проявляют антиферромагнитные взаимодействия. Sr содержащая фаза является сильным изолятором ( $\sigma < 10^{-6}$  См/см при 300 К), в то время как Fe содержащая фаза обладает полупроводниковым типом сопротивления, значения проводимости которой составляет  $5.5 \cdot 10^{-2}$  См/см при комнатной температуре. Материалы на основе мультиферроика  $BiFeO_3$ , обладающие одновременно электрической поляризацией и магнитным упорядочением, являются перспективными для применения в качестве рабочей среды в устройствах хранения и обработки информации [130–135]. В статье [132] при изучении магнитных свойств твёрдых растворов общей формулы  $Bi_{1-x}A_xFeO_{3-x/2}$  ( $A = Ca, Sr, Pb, Ba$ ) было показано, что замещение ионов висмута на щелочноземельные ионы ( $x \geq 0.1$ ) ведёт к

разрушению модулированной антиферромагнитной структуры и реализации слабоферромагнитного состояния в пределах существования  $R3c$ -фазы.

### **1.5. Заключение по литературному обзору**

Как видно из литературного обзора, выбранные в качестве объектов исследования соединения с туннельной структурой отличаются большим разнообразием химического состава и проявляемых свойств, что представляет несомненный научный и практический интерес. Методом твердофазных реакций, а также с помощью золь-гель технологий были синтезированы десятки фаз со структурой типа голландита и рамделлита. Показано, что голландиты при извлечении из них ионов калия могут быть использованы в качестве электродных материалов для литий-ионных батарей. Кроме того, они представляют интерес как катализаторы или ввиду высокой химической и термической стойкости как матрицы для захоронения радиоактивного цезия и стронция. Титанаты лития со структурой рамделлита ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) в основном предлагают использовать в качестве  $\text{Li}$ -ионных проводников. Исследований каталитических свойств данных материалов ранее не проводилось, однако особенности строения этих сложных оксидов и способность к изоморфным замещениям катионов (в том числе  $\text{Li}^+$  на  $\text{H}^+$ ) позволяют предположить возможность создания на их основе каталитических материалов. Получение эффективных катализаторов требует разработки методики синтеза высокотемпературных оксидов, а также высокодисперсных материалов на их основе с мезопорами.

Данные по диаграммам состояния бинарных систем  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--MeO}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Me}^{\prime}\text{O}_3$  ( $\text{Me}^{\prime} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) в литературных источниках изучены достаточно хорошо. В системах, содержащих ЦЗМ в широкой области концентраций, реализуются бертоллидные фазы, которые обладают высокой кислород-ионной проводимостью и имеют обратимый полиморфный переход

около 600 °С. Умение стабилизировать эту высокотемпературную фазу, обладающую высокой кислород-ионной проводимостью делает перспективным применение данных материалов в качестве твердых электролитов, которые будут обладать хорошими электрофизическими и механическими характеристиками по сравнению с известными в настоящее время электродными материалами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Однако, несмотря на достаточно подробное исследование бинарных систем, большинство перечисленных тройных систем остаются не до конца изученными.

## 2. Методы синтеза и исследования

### 2.1. Синтез исследуемых образцов

Синтез исследуемых материалов проводили путём твёрдофазного спекания. Исходные смеси для синтеза готовили двумя методами:

1. Механическим смешением оксидов и карбонатов;
2. С помощью пиролиза цитратно-нитратных композиций.

#### 2.1.1. Механическое смешение оксидов и карбонатов

В качестве исходных реактивов использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (чда),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (осч),  $\text{CaCO}_3$  (осч),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (чда),  $\text{SnO}_2$  (чда),  $\text{TiO}_2$  (осч),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{BaO}_2$  (чда),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (чда),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{CuO}$  (осч),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (осч).

Реактивы, взятые в соотношениях, соответствующих составу синтезируемой композиции, измельчали вручную в яшмовой ступке с добавлением небольшого количества дистиллированной воды. Длительность измельчения составляла 2 часа на 1 грамм смеси. Часть образцов перемешивали в планетарной мельнице при 350 об/мин в течение 15 минут с добавлением этилового спирта, используя агатовые ступки и шарики.

Для компенсации возможной потери компонентов при обжиге в составы, содержащие карбонат лития, вводили 5 масс.% данного реактива сверх

стехиометрии, а при синтезе висмутатов избыток оксида висмута составлял 3 масс.%.

Полученные таким образом смеси высушивали и прессовали в таблетки. По результатам дифференциально-термического (ДТА, ДСК), термогравиметрического (ТГ) и рентгенофазового (РФА) анализов был выбран режим обжига полученных смесей. Обжиг проводили последовательно на воздухе в несколько стадий с промежуточными перетираньями.

Для станнатов и титанатов лития (рамсделлиты) первая ступень обжига соответствовала 650 °С. Температура второй ступени варьировалась: для станнатов она составила 900 °С, а для титанатов 950 °С. Третий обжиг проводили в диапазоне 1100–1200 °С в зависимости от химического состава образцов. Длительность обжига составляла от 5 до 24 часов и выбиралась исходя из результатов РФА. После завершающей стадии обжига выполняли закалку материалов на лёд.

Образцы, отвечающие концентрационной области существования голландитовых фаз (станнаты и титанаты калия), подвергались термообработке в две стадии – при 950 °С и при 1150–1200 °С. Однако при необходимости выполняли дополнительный третий обжиг при 1300–1370 °С для завершения процесса протекания реакции и исключения примесей. Длительность обжига составляла от 5 до 12 часов при каждой температуре.

Висмутаты с барием последовательно обжигали в три стадии при 500 °С (для разложения пероксида бария, используемого в качестве исходного реагента), 600 °С и 700 °С. В системах с кальцием и стронцием было достаточно двух стадий: при 650 °С и в интервале 680–750 °С. Температура второй ступени обжига зависела от температуры плавления синтезируемых сложных оксидов и определялась опытным путём. Выдержка составила от 5 до 24 часов при каждой температуре.

### 2.1.2. Пиролиз цитратно-нитратных композиций

Цитратно-нитратную золь-гель методику применяли при синтезе образцов в голландитовых системах  $K_2O-Me_2O_3-Me'O_2$  ( $Me = Ga, Al, Cr, In, Fe; Me' = Sn, Ti$ ), а также в рамделлитовых системах  $Li_2O-Me_2O_3(Me'_2O_5)-TiO_2$  ( $Me = Cr, Fe, Sb; Me' = Nb, V$ ) и  $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$  ( $Me = In, Fe$ ).

Исходными реактивами для синтеза служили  $KNO_3$  (ч),  $LiNO_3 \cdot 3H_2O$  (осч),  $Ga(NO_3)_3$  (чда),  $Al(NO_3)_3$  (осч),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (хч),  $In(NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$  (ч),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (чда),  $SnCl_4$  (ч),  $TiCl_4$  (осч),  $Sb_2O_3$  (осч),  $NbCl_5$  (осч),  $V_2O_5$  (осч), лимонная кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) (осч), винная кислота ( $C_4H_6O_6$ ) (чда), 72 %  $HNO_3$  (осч), 30 %  $H_2O_2$  (осч), 25 % водный раствор  $NH_4OH$  (осч).

При синтезе титанатных систем приготовление исходной смеси проводили с использованием гидратированного диоксида титана. Методика синтеза представлена на рисунке 2.1. Первоначально безводный хлорид титана смешивали с водой в объемном соотношении 1:5 при интенсивном охлаждении. Приготовленный таким образом беловатый раствор помещали в холодильник, в котором он после охлаждения просветлялся. Осаждение гидратированного диоксида титана проводили добавлением к раствору  $TiCl_4$  водного раствора аммиака при pH реакционной среды равной 9.5. Далее осадок отмывали от примесей и полученный гидратированный диоксид титана, растворяли в минимальном количестве смеси концентрированной азотной кислоты (72%-ой) и перекиси водорода (30%-ой). Концентрацию полученного раствора контролировали весовым анализом; она составляла примерно 0.035 г/мл  $TiO_2$ . Затем в раствор вводили водные растворы нитрата калия, нитратов трёхвалентных металлов ( $Ga, Al, Cr, In, Fe$ ), а также лимонную кислоту. Ниобий, сурьму и ванадий вводили в виде предварительно синтезированных растворов. Данные растворы готовили следующим образом: гидроксид ниобия, осаждённый из хлорида, а также оксид сурьмы ( $Sb_2O_3$ ) вводили в раствор лимонной кислоты при нагревании, а оксид ванадия предварительно растворяли в аммиаке [139, 140].





**Рисунок 2.1.** Схема приготовления исходных смесей при синтезе титанатов золь-гель методом.

$Y = Me(NO_3)_3$ , где  $Me = Ga, Al, Cr, In, Fe$ , а также растворы  $Sb_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  в лимонной кислоте и  $V_2O_5$  в аммиаке.

При необходимости концентрации используемых растворов контролировали весовым методом. Соотношения нитратов металлов соответствовало стехиометрии синтезируемой фазы. Суммарное количество лимонной кислоты, вводимое при синтезе голландитов, рассчитывали исходя из уравнений окислительно-восстановительных реакций, что составляло  $K_2Me_2Ti_6O_{16} : C_6H_8O_7 = 1:5$ , а в случае рамделлитов –  $Li_2(Ti,Me)_{3\pm y}O_7 : C_6H_8O_7 = 1:1.5$ . Далее медленным добавлением разбавленного раствора аммиака pH смеси довели до 6.5, что приводило к образованию золя, который в процессе выпаривания при 80 °С превращался в вязкий гель.

При синтезе станнатов (рисунок 2.2) исходный гидратированный диоксид олова, полученный аналогично гидратированному диоксиду титана, вводили

непосредственно в водный раствор лимонной кислоты (концентрация 0.4 г/мл). Конечная концентрация оксида олова в растворе составляла 0.06 г/мл.



**Рисунок 2.2.** Схема приготовления исходных смесей при синтезе станнатов золь-гель методом.

### 2.1.3. Выщелачивание голландитовых фаз

Полученные указанным выше способом образцы на основе голландитовых фаз помещались в смесь концентрированной серной кислоты (30 об.%) и перекиси водорода (70 об.%). При этом наблюдалось частичное растворение порошков, сопровождаемое окрашиванием раствора в интенсивный оранжевый цвет и выделением пузырьков прозрачного газа. Порошки выдерживали в растворе четверо суток при комнатной температуре или сутки при температуре 50 °С. После окончания химической обработки порошки тщательно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального рН и просушивали в термостате при 80 °С [141].

## **2.2. Методы исследования**

### *2.2.1. Рентгенофазовый анализ*

Рентгенофазовый анализ полученных образцов производили порошковым методом на дифрактометре ДРОН-3М. Основные параметры съёмки:  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, напряжение и сила тока на источнике –  $V = 38$  кВ,  $I = 18$  мА, шаг 0.02 град., экспозиция 1–2 с.

Параметры элементарной ячейки синтезированных фаз рассчитывались с использованием внутреннего эталона (Ge).

### *2.2.2. Микроскопические исследования*

Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Исследование образцов методом электронной микроскопии осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ выделенных участков образца выполняли с помощью системы микрозондового анализа Bruker Quantax 200 (Германия) (количественный анализ от В до U).

Исследования микроструктуры проводили на сколе образца, а для определения пористости, распределения фаз и фазового состава готовили аншлиф. На исследуемую поверхность в обоих случаях наносили слой проводящего покрытия (углерод). Съёмку микрофотографий вели в режиме фазового контраста (режим обратно отраженных электронов – ОЭ). Разрешение

данного метода по среднему атомному номеру не хуже 0.1. Для анализа морфологии скола образца использовали режим рельефа (режим вторичных электронов – ВЭ).

Для аншлифа проводили съемку спектральной характеристики, по которой определяли интегральный состав образца и состав каждой разделенной фазы. Стандартное время накопления спектра составило 60 с. Диаметр пучка электронов для микроскопа Hitachi S-570 ~1 мкм. В случае характерного размера зерен фаз менее 5 мкм точность определения состава фазы повышали поиском наибольшего зерна по площади аншлифа, а также статистически (многократным измерением зерен одной и той же фазы).

### 2.2.3. *Комплексный термический анализ*

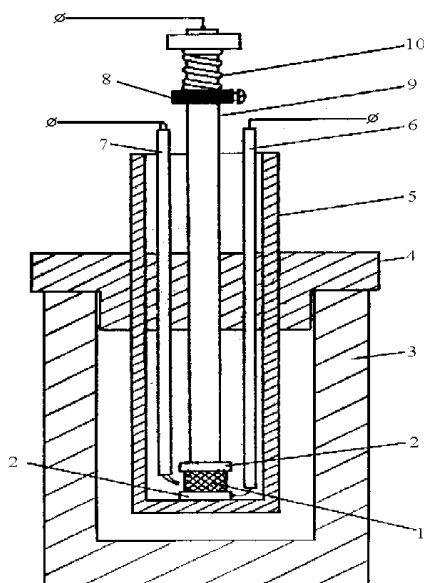
Термические свойства синтезированных образцов исследовали методом комплексного термического анализа ДСК/ТГ в динамическом режиме в потоках воздуха или аргона на термоанализаторе STA 429 (NETZSCH) в диапазоне температур от 25 до 900 °С со скоростью нагрева и охлаждения 20 °С/мин; масса образцов составляла около 100 мг. Начало термического эффекта определяли по пересечению касательных к базовой линии кривых ДСК и к начальной ветви кривой термического эффекта.

### 2.2.4. *Исследование электрофизических характеристик*

С целью изучения электрофизических характеристик полученные материалы прессовали в таблетки высотой 2–6 мм и диаметром от 7 до 11 мм. Платиновые

(либо золотые) электроды наносили на торцевые грани таблеток путём вжигания проводниковой пасты. В ряде случаев при неустойчивости исследуемых материалов использовали метод ионного травления в вакууме с помощью вакуумной установки ВУП-4.

Электрофизические измерения образцов проводили с помощью универсальной ячейки (рисунок. 2.3). Таблетку помещали между двумя Pt электродами (2) и фиксировали посредством пружины (10) и регулируемого упора (8). Далее ячейку помещали в трубчатую электропечь СНОЛ 02-1250. При помощи встроенного терморегулятора производили регистрацию температуры в печи и контролировали скорость нагрева. Кроме того, дополнительно контроль температуры осуществляли расположенной вблизи от образца платиново-платинородиевой термопарой (7) с использованием терморегулятора ПОЛИКОН-814.



**Рисунок 2.3.** Схема ячейки для измерения электрофизических характеристик керамических материалов на переменном токе:

- 1 - образец, 2 - платиновые электроды, 3 - трубчатая электропечь, 4 - крышка печи, 5 - корундовый стакан, 6 - токоввод, 7 - термопара, 8 - регулируемый упор, 9 - корундовая трубка, 10 - пружина.

Электропроводность образцов определяли двухконтактным методом с помощью автоматического LCR-метра FLUKE PM 6306 в интервале температур

20–1000 °С. Конечную температуру выбирали исходя из температуры плавления конкретного образца.

При изучении проводимости образцов применяли фиксированную частоту 40 кГц. Это обусловлено зависимостью электропроводности от частоты исследуемых материалов [142], возможностями прибора и необходимостью сопоставления полученных результатов для образцов различного химического состава. Так как абсолютная погрешность измерения сопротивления на переменном токе невелика ( $\pm 15\%$ ), абсолютные значения электропроводности имеют характер оценок проводящих свойств объектов. Сравнение электропроводности материалов с различным составом осуществляется по удельным характеристикам, взятым в логарифмическом масштабе.

Значения удельной электропроводности исследуемых материалов определяли по формуле [143]:

$$\sigma = \frac{L}{S \cdot R},$$

где  $\sigma$  – проводимость образца,  $R$  – сопротивление образца,  $L$  – толщина таблетки,  $S$  – площадь основания таблетки.

Для ряда синтезированных кислородпроводящих материалов была произведена оценка чисел переноса заряда по методу Веста и Таллана. Измерения проводили на постоянном токе ( $U = 0.5$  В) при температуре 400 °С. Общее сопротивление образца определяли в атмосфере воздуха. После этого в ячейку подавали инертный газ – аргон, измерение сопротивления образца производили после достижения постоянного значения, соответствующего полной поляризации (т.е. только электронной составляющей). Затем осуществляли расчет чисел переноса по формуле:

$$t_i = 1 - \frac{R}{R_e}.$$

где  $t_i$  – число переноса иона (доля ионной проводимости),  $R$  – сопротивление образца на воздухе,  $R_e$  – сопротивление в инертном газе (аргоне).

### 2.2.5. Изготовление модельных образцов аккумуляторов и изучение их зарядно-разрядных характеристик

Определение емкостных параметров исследуемых материалов производили на базе ОАО "НИАИ" "Источник". На рисунке 2.4 приведены фотографии основных этапов работ на используемом оборудовании института.



Приготовление пасты



Нанесение пасты на основу



Каландрирование



Сушка



Тестирование

**Рисунок 2.4.** Основные этапы изготовления образцов электродов.

## 1. Изготовление образцов электродов.

Образцы электродов получали путем одностороннего нанесения пасты, содержащей исследуемый материал, электропроводящую добавку, связующее и растворитель на медную фольговую основу с последующей сушкой (удалением растворителя) и уплотнением (каландрированием).

Состав пасты – изучаемый материал, электропроводная добавка – сажа П-267Э, связующее поливинилиденфторид ПВДФ марки Ф2М-Е, растворитель – N-метилпирролидон.

При приготовлении пасты исследуемый образец, сажу и ПВДФ предварительно смешивали в смесителе в сухом виде. При этом соотношение ингредиентов было следующее : исследуемый образец – 80 масс.%, сажа – 10 масс.%, связующее – 10 масс.%. В полученную смесь добавляли требуемое количество растворителя и перемешивали в лопастной мешалке до получения пасты необходимой консистенции.

Пасту равномерно распределяли на медной основе при помощи установки для изготовления электродных лент. Ленту с нанесенной пастой помещали в термошкаф и выдерживали при температуре 130 °С в течение 1 часа для удаления растворителя.

Полученную заготовку уплотняли методом каландрирования в вальцах.

Тестируемые электроды вырубали из электродной ленты в виде кружков.

## 2. Методы электрических испытаний

Испытания проводили в герметизированной двухэлектродной ячейке монетного типа на основе корпусных деталей элементов CR2016. Электрод с тестируемым материалом циклировали относительно противоиэлектрода из металлического лития. В качестве сепаратора применяли пористый нетканый полипропилен в комбинации с микропористой полипропиленовой мембраной фирмы Celgard. В качестве электролита применяли одномолярный раствор гексафторфосфата лития  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната в соотношении 1:1:1 по массе. Все операции по сборке ячейки

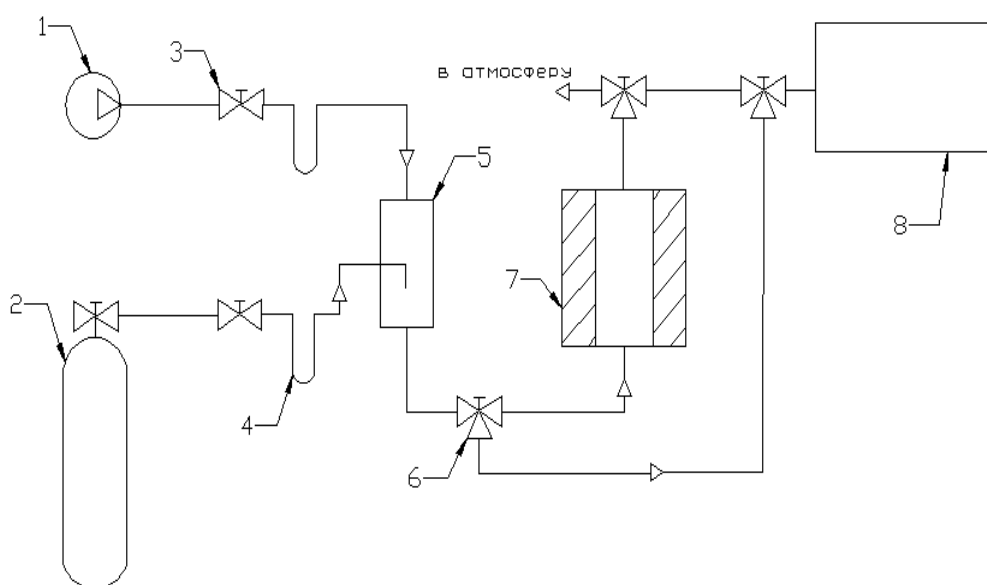


проводили в герметизированном перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха с точкой росы минус 35 – минус 40 °С.

Образцы циклировали при плотности тока 0.2 мА/см<sup>2</sup> в диапазоне напряжений 1.0–2.5 В при комнатной температуре.

### 2.2.6. Исследование каталитических свойств

Испытания эффективности работы полученных материалов в качестве катализаторов проводили на проточной установке для окисления СО (а также Н<sub>2</sub>). Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.5.



**Рисунок 2.5.** Схема установки испытания катализаторов в реакции окисления СО (и Н<sub>2</sub>).

1 – компрессор; 2 – баллон с СО (Н<sub>2</sub>); 3 – кран тонкой регулировки; 4 – реометр;  
5 – смеситель потоков; 6 – трехходовой кран; 7 – реактор; 8 – хроматограф.

Условия проведения испытаний:

- а) расход газовойдушной смеси – 3.3 см<sup>3</sup>/с;
- б) температура – 50–250 °С;

в) исходная концентрация CO – 2 об.%; H<sub>2</sub> – 3 об.%;

г) объем гранул исследуемого образца фракции 0.8–1 мм составлял 2.5–4 см<sup>3</sup>.

Воздух подаётся в систему компрессором 1. CO (или H<sub>2</sub>) поступает из баллона 2. Регулировка расхода газов осуществляется кранами тонкой регулировки 3 по реометрам 4. Отрегулированные потоки поступают в смеситель 5, в котором готовится исходная реакционная смесь заданного стационарного состава. Дальнейший ход исходной реакционной смеси регулируется трехходовыми кранами в трех возможных направлениях:

- на реактор
- на хроматограф
- в атмосферу

В реакторе при атмосферном давлении и повышенной температуре происходит исследуемый каталитический процесс. Так как реакция окисления CO (и H<sub>2</sub>) является сильно экзотермической, то для более точной регулировки температуры в зоне прохождения процесса используются две термопары, закрепленные в слое катализатора и у стенки обогревателя. С помощью хроматографа 8 (Цвет - 500) определяется концентрация CO (и H<sub>2</sub>) в исходной реакционной смеси и в выходящей из реактора 7 конечной реакционной смеси.

Производительность полученных катализаторов рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \frac{V \cdot C_0 \cdot x \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 22.4 \cdot m}$$

где  $V$  – расход газовой смеси, см<sup>3</sup>/с;

$C_0$  – начальная концентрация H<sub>2</sub> или CO, об.%;

$x$  – степень превращения, (масс.доли);

$m$  – масса катализатора, г.

### 2.2.7. *Определение удельной поверхности*

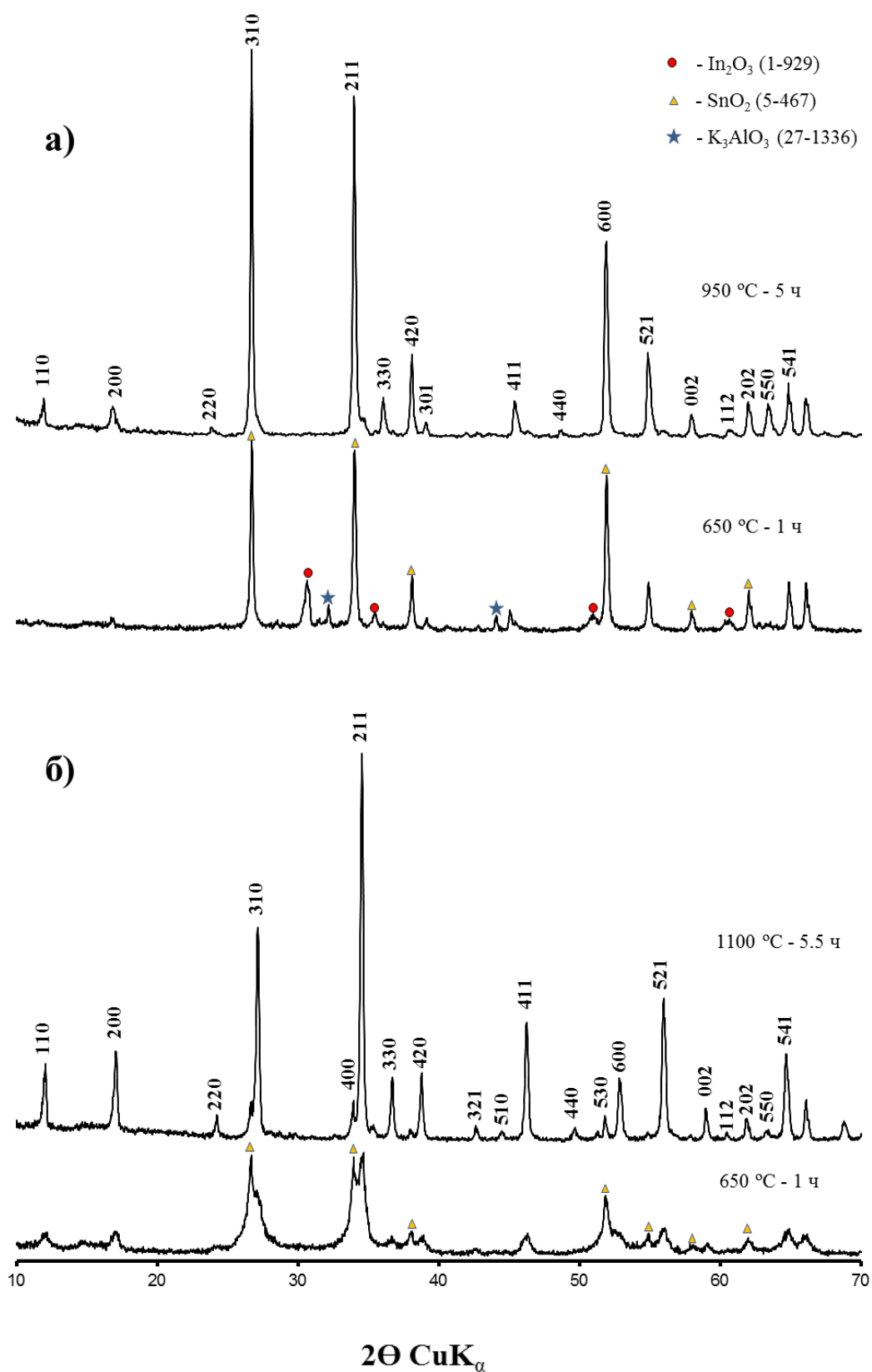
Исследования пористой структуры ряда полученных материалов выполняли методом низкотемпературной сорбции азота (на приборе Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию проводили при температуре 300 °С в течение 12 часов. Удельную поверхность образцов определяли по методу БЭТ. Распределение пор по размерам рассчитывали методом ВЖН (NOVAWin, США) по кривой десорбции.

### 3. Исследование фаз с туннельной структурой. Голландиты и рамсделлиты

#### 3.1. Изучение голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах $K_2O-Me_2O_3-SnO_2$ (Me = Ga, Al, Cr, In, Fe)

Образцы, кристаллизующиеся в указанных выше системах, были получены двумя методами (см. 2.1). При синтезе станнатов со структурой типа голландита  $K_2Me_{2-x}Me'_xSn_6O_{16}$ , где Me = Al замещали на Me' = In, x варьировали: 0; 0.25; 0.4; 0.6; 0.8; 1; 1.2; 2. Однофазные образцы кристаллизовались при x = 0.6, 0.8 (в случае использования обоих методов синтеза) и x = 1 (при твёрдофазном синтезе), при остальных значениях x синтезированные образцы представляли собой смесь фаз со структурами типа голландита и касситерита ( $SnO_2$ ). При синтезе станнатов  $K_2Me_{2-x}Me'_xSn_6O_{16}$  золь-гель методом, где Me=Ga замещали на Me'=In, Fe, Cr, а x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 2, однофазный образец удалось получить только при x=0, при других значениях x кроме голландитовой фазы наблюдали наличие примеси в виде фазы со структурой касситерита. При использовании золь-гель метода в данных системах образование голландита при сжигании геля не происходит. Для формирования однофазного продукта применялась дополнительная термообработка при 950 °C и 1100 °C (рисунок 3.1), что на 100-200 °C ниже, чем при синтезе с применением механического перетирания. Кроме того, удалось значительно снизить необходимую длительность обжига с 24 до 5 часов.

Результаты изучения концентрационных областей кристаллизации голландитовых фаз в исследованных системах, а также условия синтеза и некоторые физико-химические характеристики приведены в таблице 3.1.



**Рисунок 3.1.** Рентгенограммы образцов на различных стадиях термообработки, полученных золь-гель методом, состава:

**а)**  $\text{K}_2\text{In}_{0.6}\text{Al}_{1.4}\text{Sn}_6\text{O}_{16}$ ; **б)**  $\text{K}_{2.2}\text{Ga}_{2.2}\text{Sn}_{5.8}\text{O}_{16}$

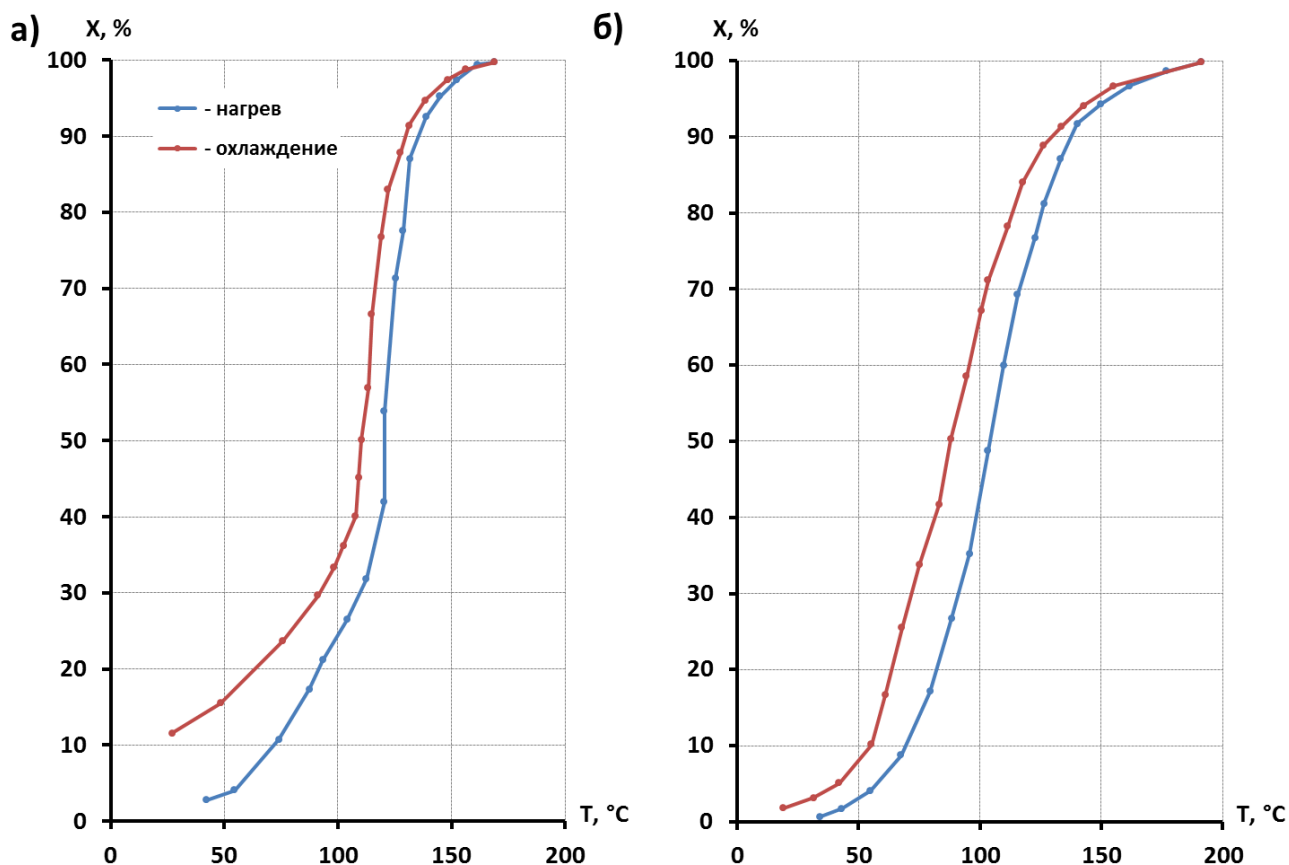
На рисунке указаны hkl голландитовых фаз согласно данным [144].

Таблица 3.1.

Состав, условия синтеза и физико-химические характеристики полученных  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Химический состав по шихте	Режим термо-обработки	Параметры элементарной ячейки,			Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
		$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	
Синтез методом механического измельчения					
$K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$	950°C - 5ч 1150°C - 6ч 1180°C - 6ч	10.557(2)	3.188(1)	355.28(19)	3
$K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$	950°C - 5ч 1180°C - 6ч	10.575(2)	3.187(1)	356.43(15)	2
$K_2InAlSn_6O_{16}$	950°C - 5ч 1180°C - 5ч 1250°C - 6ч	10.592(2)	3.192(1)	358.06(18)	—
Синтез золь-гель методом					
$K_2Ga_2Sn_6O_{16}$	650°C - 1ч 950°C - 5ч 1100°C - 5.5ч	10.379(1)	3.130(1)	337.17(17)	2
$K_{2.2}Ga_{2.2}Sn_{5.8}O_{16}$	650°C - 1ч 800°C - 5ч 1100°C - 5.5ч	10.396(2)	3.134(1)	338.73(15)	—
$K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$	650°C - 1ч 950°C - 5ч	10.599(2)	3.189(1)	358.30(18)	—
$K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$	650°C - 1ч 950°C - 5ч	10.594(2)	3.186(1)	357.56(15)	—

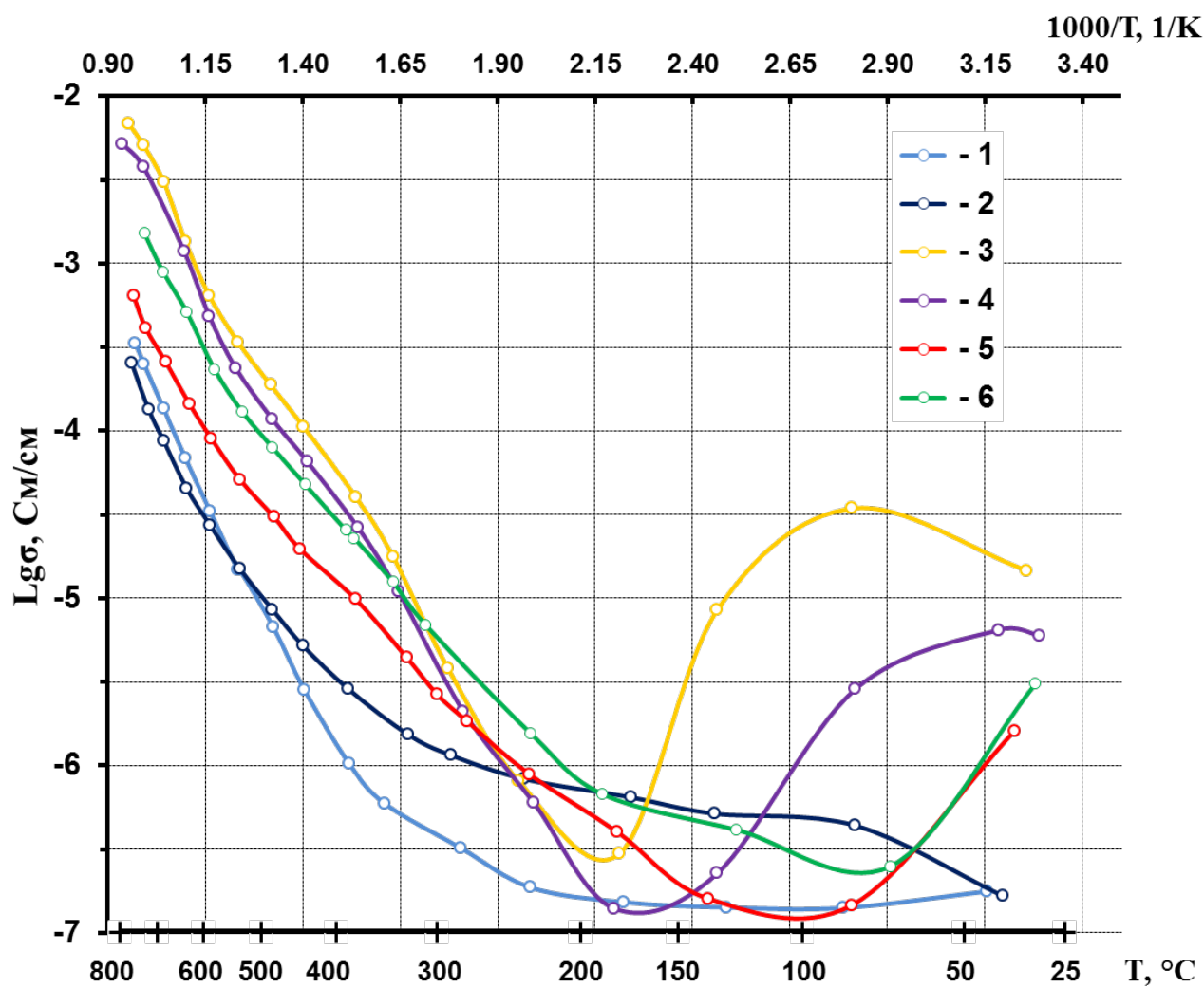
Определена каталитическая активность станнатных материалов, синтезированных методом механического диспергирования, составов  $K_2In_{0.6}Al_{1.4}Sn_6O_{16}$  и  $K_2In_{0.8}Al_{1.2}Sn_6O_{16}$  в реакции окисления водорода ( $H_2$ ) (рисунок 3.2). Полученные голландиты проявляют себя как среднетемпературные катализаторы, и реакция окисления на них протекает в интервале температур от 100 до 175 °С.



**Рисунок 3.2.** Зависимость степени превращения водорода от температуры на образцах, полученных методом механического перетирания, состава:

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

На рисунке 3.3. представлена температурная зависимость электропроводности полученных материалов. До температуры 250 °С в голландитах, содержащих индий, наблюдается достаточно высокая проводимость ( $\sigma = 1.6 - 6.4 \times 10^{-6}$  См/см), связанная с движением электронов. При увеличении температуры она снижается, что связано с повышением ионной проводимости по калию. В интервале температур от 250 до 800 °С общая электропроводность  $\sigma$  полученных фаз ниже, чем у калиевых титанатов группы голландита (для  $K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O_{16}$  при 500 °С она составила  $6.3 \times 10^{-4}$  См/см) [145]. Полученные золь-гель методом образцы более плотные и при высоких температурах показывают проводимость выше, чем синтезированные твёрдофазным методом.



**Рисунок 3.3.** Температурная зависимость электропроводности твёрдых растворов состава  $K_{2+x}Ga_{2+x}Sn_{6-x}O_{16}$  для  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.2; и  $K_2In_xAl_{2-x}Sn_6O_{16}$  для  $x$ : 3, 5 – 0.6; 4, 6 – 0.8.

Образцы 1–4 получены золь-гель методом, 5, 6 – с использованием твёрдофазного метода

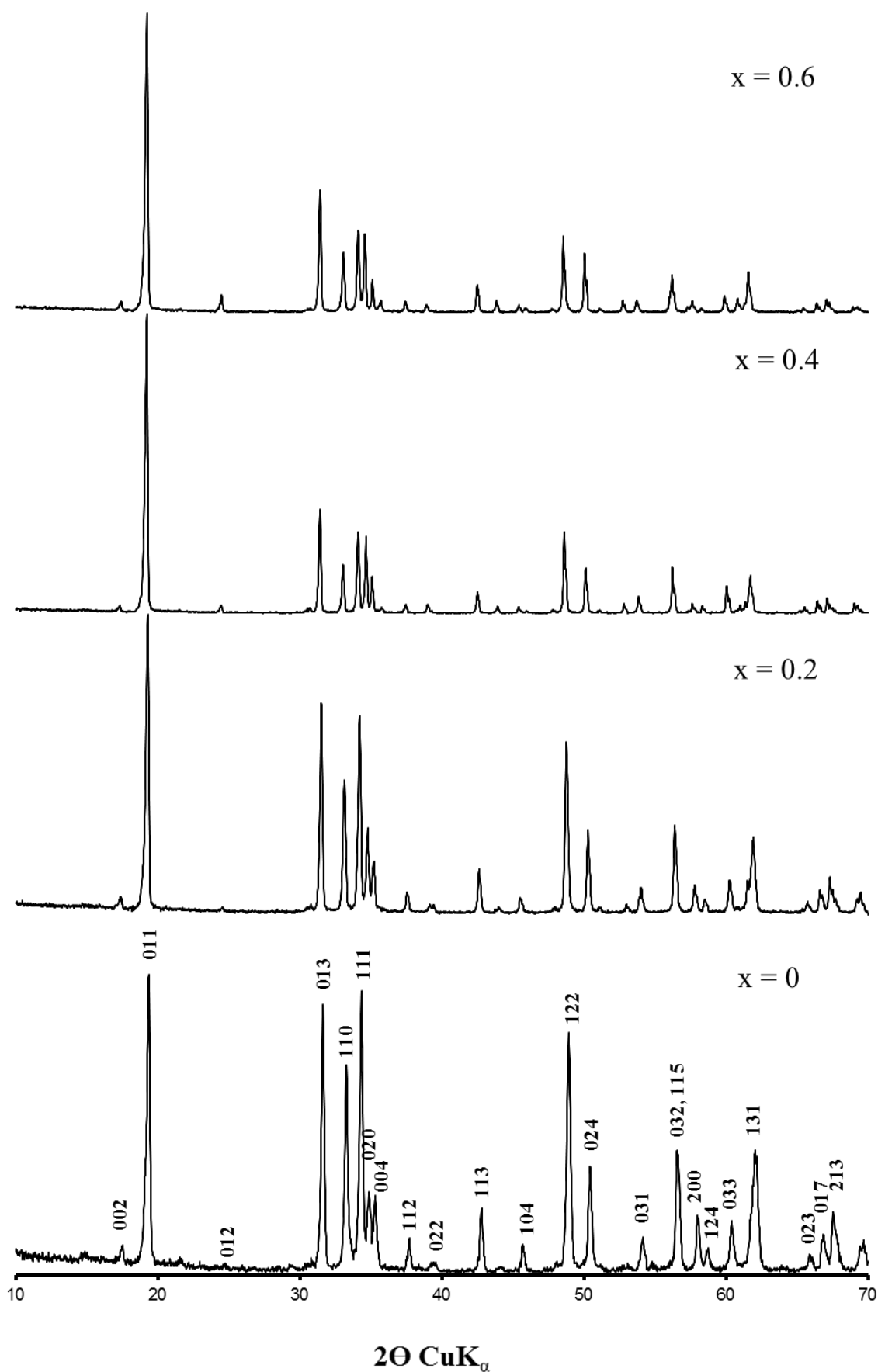


### 3.2. Исследование рамделлитовых фаз, кристаллизующихся в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ (Me = In, Fe)

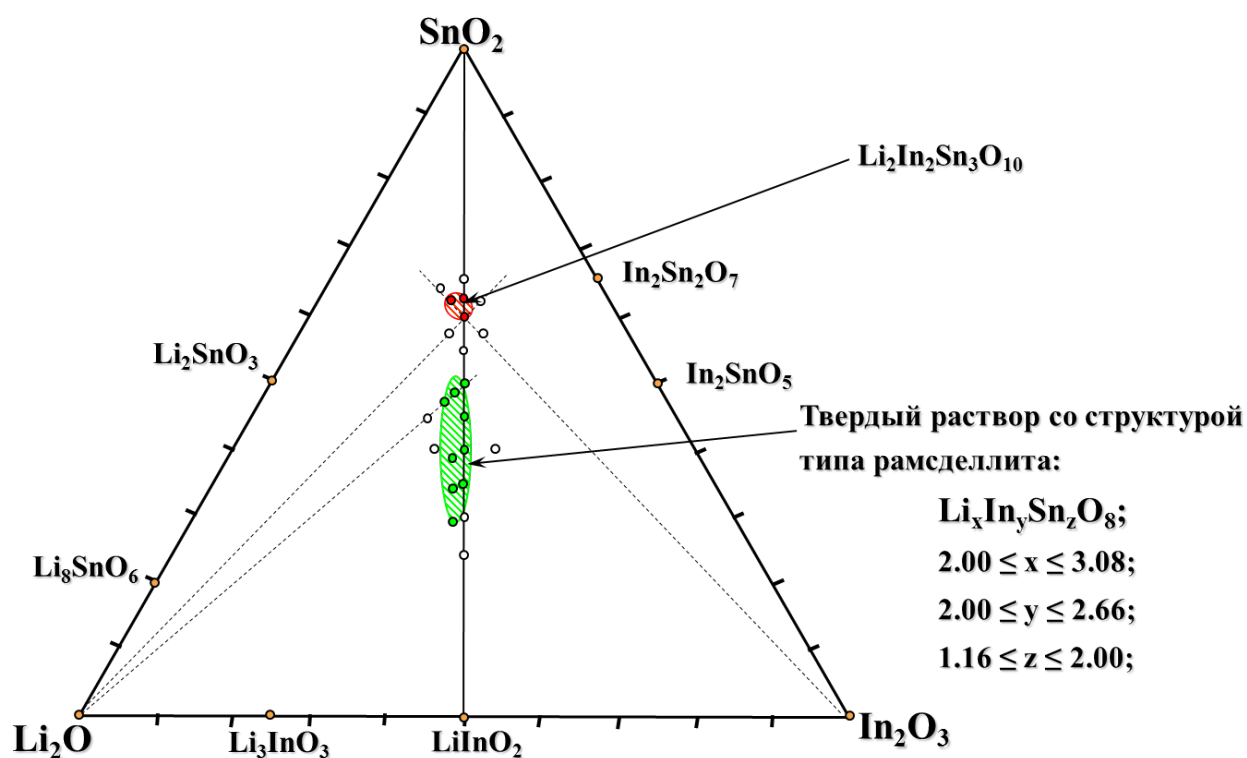
Концентрационные области существования рамделлитовых фаз в данных системах изучались методом твёрдофазного синтеза. Для ряда составов  $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{2-y}\text{In}_{y+x}\text{Sn}_{2-x}\text{O}_8$  (при  $x=0$  и  $y=0, 0.5, 2$ ; при  $x=0.5$  и  $y=0$ ) был проведён синтез золь-гель методом. Следует отметить, что для получения однофазного продукта был необходим обжиг в три стадии: при 650, 950 и 1100-1180 °C с выдержкой от 1 до 5 часов при каждой температуре.

В системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$  выявлено наличие твёрдых растворов со структурой типа рамделлита  $\text{Li}_x\text{In}_y\text{Sn}_z\text{O}_8$  (рисунок 3.4) в концентрационных пределах  $2.00 \leq x \leq 3.08$ ;  $2.00 \leq y \leq 2.66$ ;  $1.16 \leq z \leq 2.00$ . Концентрационный треугольник с фигуративными точками, отвечающими синтезированным составам, представлен на рисунке 3.5. Как показал рентгенофазовый анализ, повышение содержания оксида олова в шихте приводит к формированию ранее не изученного соединения предположительного состава  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$ . На рисунке 3.6 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). Для синтезированного твёрдого раствора состава  $\text{Li}_{2+x}\text{In}_{2+x}\text{Sn}_{2-x}\text{O}_8$  ( $0 < x < 0.6$ ) со структурой типа рамделлита были рассчитаны параметры элементарной ячейки. При увеличении содержания Li и In размеры элементарной ячейки монотонно увеличиваются. Как видно из рисунка 3.7 наблюдается небольшое отклонение от линейной зависимости (от правила Вегарда), что, по-видимому, свидетельствует о наличии упорядочения в заселении позиций кристаллической решетки.



**Рисунок 3.4.** Рентгенограммы образцов состава  $\text{Li}_{2+x}\text{In}_{2+x}\text{Sn}_{2-x}\text{O}_8$   
 На рисунке указаны hkl рамделлитовых фаз согласно данным [62].



**Рисунок 3.5.** Концентрационный треугольник с фигуративными точками, отвечающими синтезированным составам

На рисунке 3.8 приведены микрофотографии аншлифов некоторых исследуемых образцов. Показано, что полученные материалы представляют собой высокопористые керамические образцы. Как видно из рисунка, образцы а), б) и г) – однофазные, а образец в) состава  $\text{Li}_{1.8}\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{2.2}\text{O}_8$  является смесью фазы со структурой типа рамсделлита (R – фаза, отдельные зёрна) и соединения  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$  (основная фаза).

Экспериментально показано, что в полученных твёрдых растворах возможно полное изоморфное замещение In на Fe (рисунок 3.9). Параметры элементарной ячейки для твёрдого раствора состава  $\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) приведены на рисунке 3.10. При увеличении содержания Fe размеры элементарной ячейки уменьшаются.

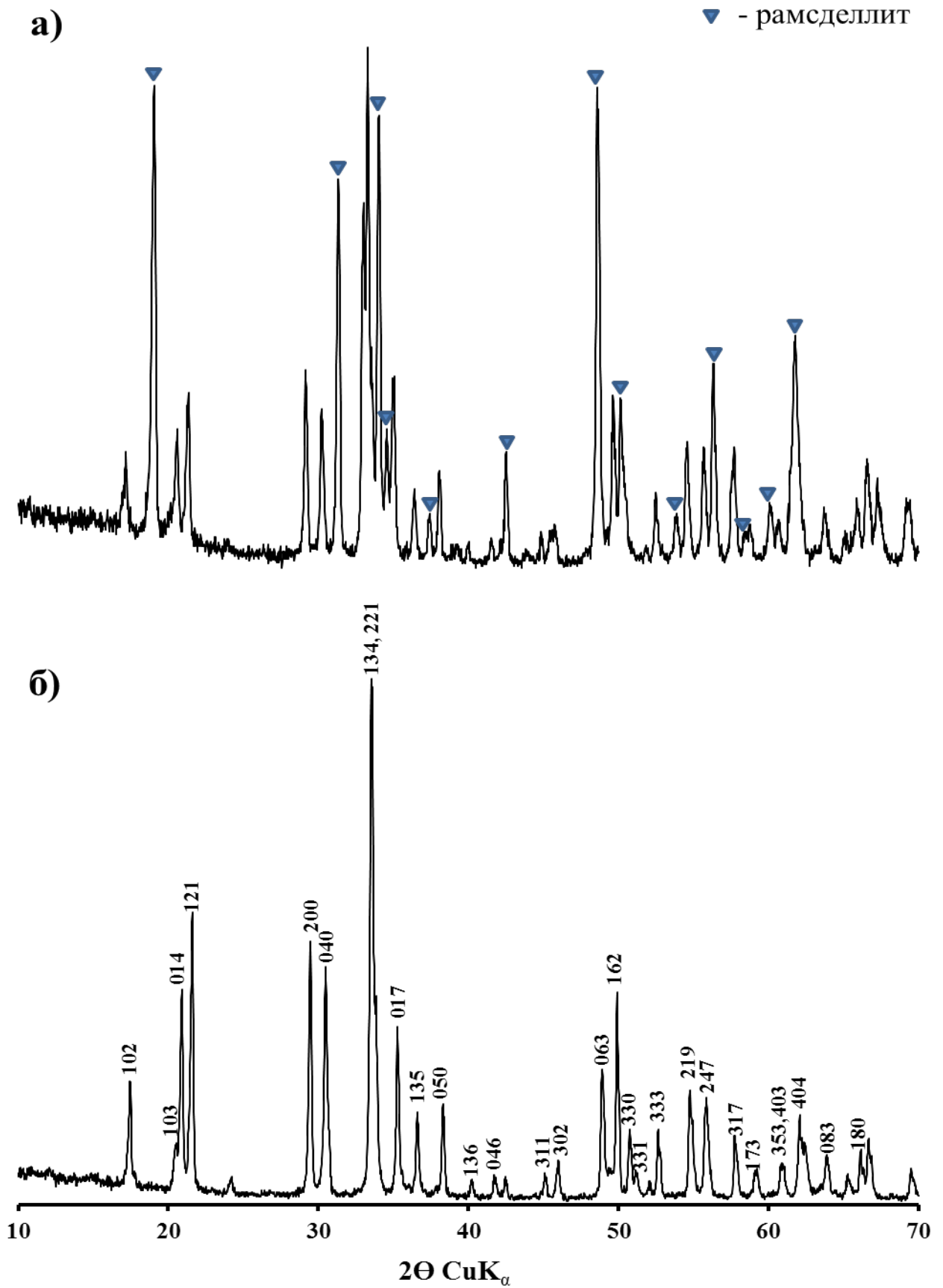
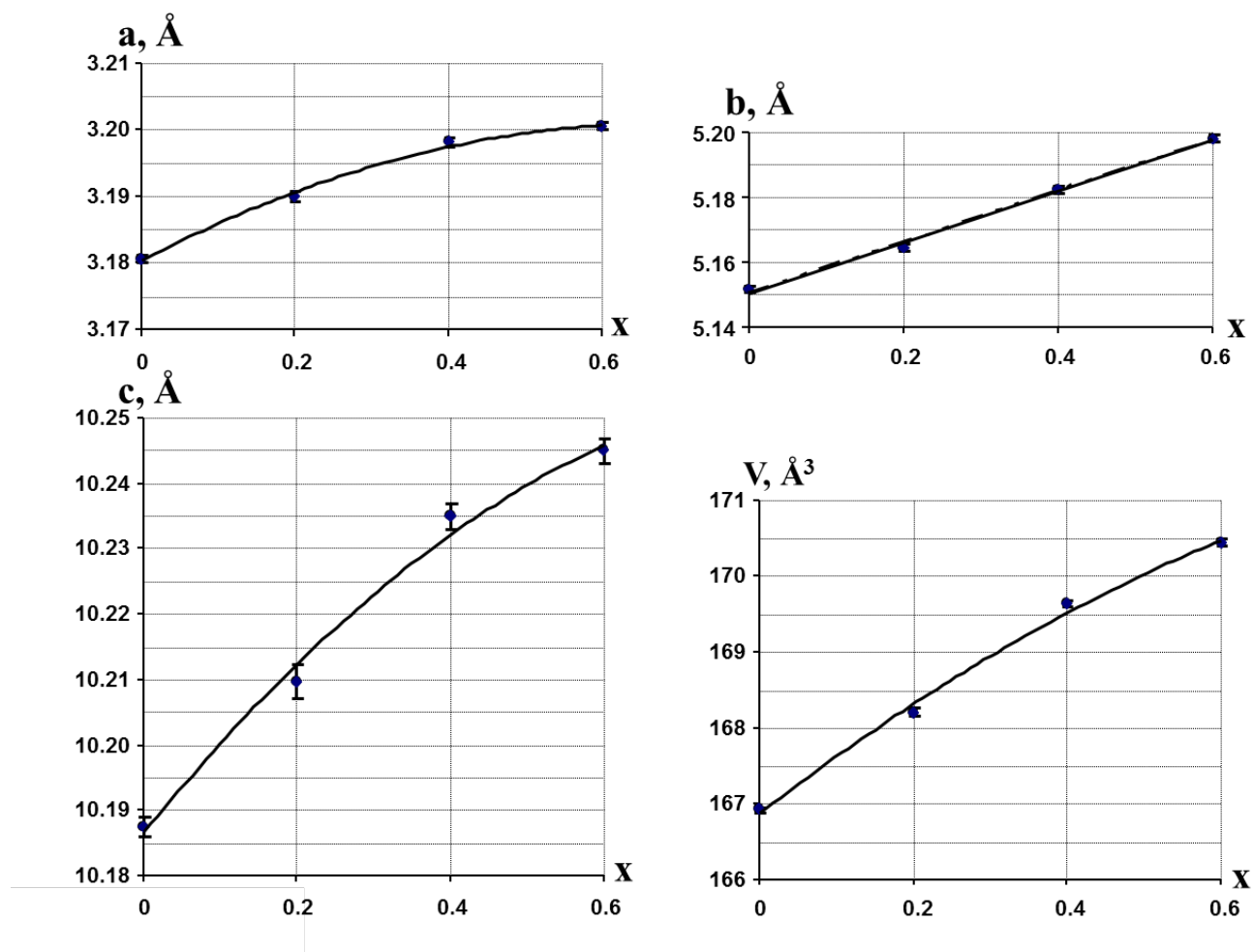


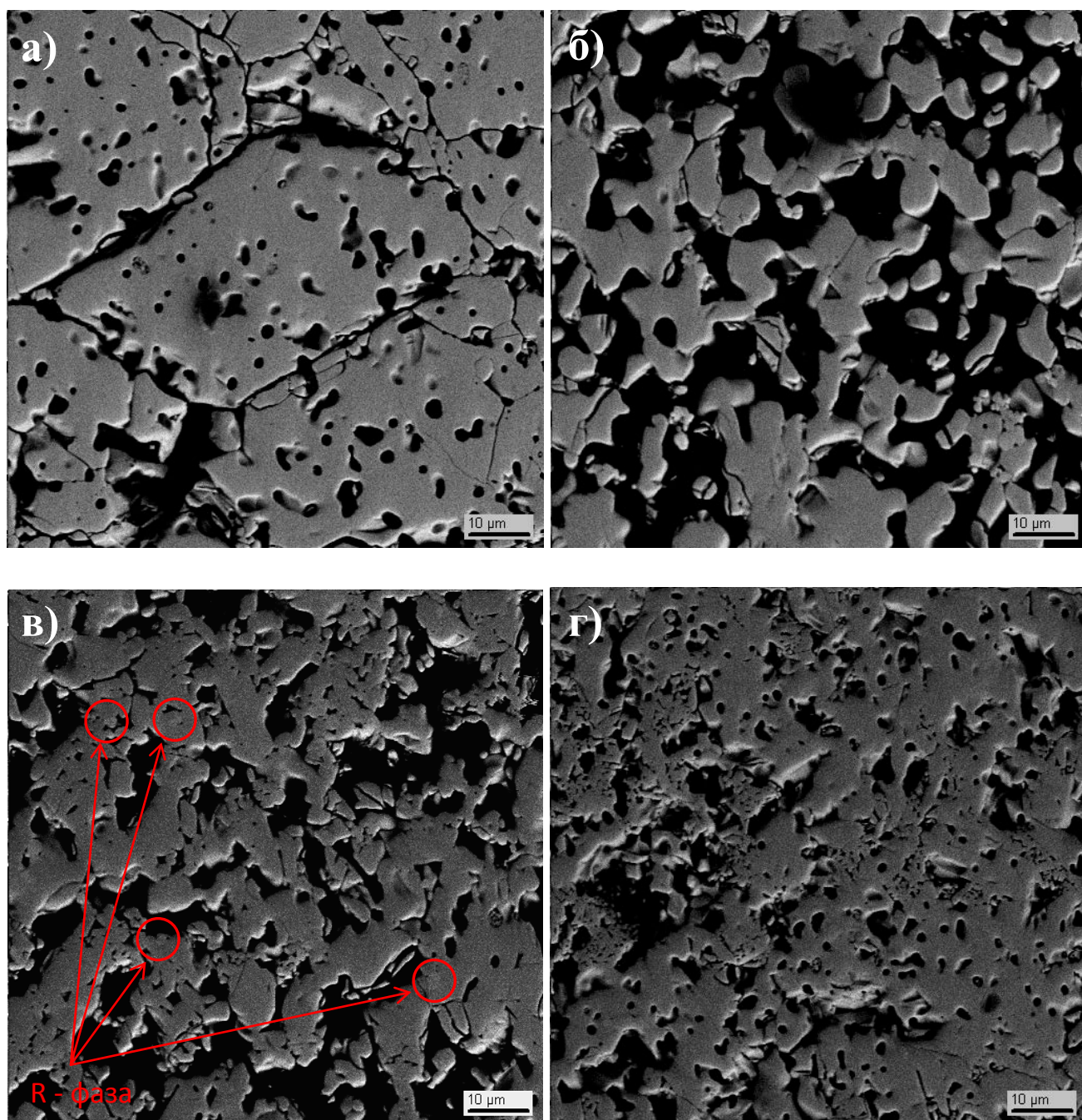
Рисунок 3.6. Рентгенограммы образцов состава: а)  $\text{Li}_{1.8}\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{2.2}\text{O}_8$  ; б)  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$



**Рисунок 3.7.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{Li}_{2+x}\text{In}_{2+x}\text{Sn}_{2-x}\text{O}_8$  от состава

Исследование электропроводности синтезированных материалов производилось двухконтактным методом на керамических образцах с нанесёнными платиновыми электродами в интервале температур 25–1100 °С. Как видно из приведённых зависимостей (рисунок 3.11), проводимость полученных рамделлитовых фаз повышается при увеличении содержания лития и индия в твёрдом растворе, достигая максимальных значений для их максимального содержания.

Обнаруженное новое соединение обладает проводимостью  $\sigma$  при 300°С  $\sim 7.9 \times 10^{-7}$  См/см, что существенно ниже, чем у синтезированных рамделлитов.



**Рисунок 3.8.** Микрофотографии образцов состава: а)  $\text{Li}_{2.2}\text{In}_{2.2}\text{Sn}_{1.8}\text{O}_8$ ;  
б)  $\text{Li}_{2.86}\text{In}_{2.46}\text{Sn}_{1.44}\text{O}_8$ ; в)  $\text{Li}_{1.8}\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{2.2}\text{O}_8$ ; г)  $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$

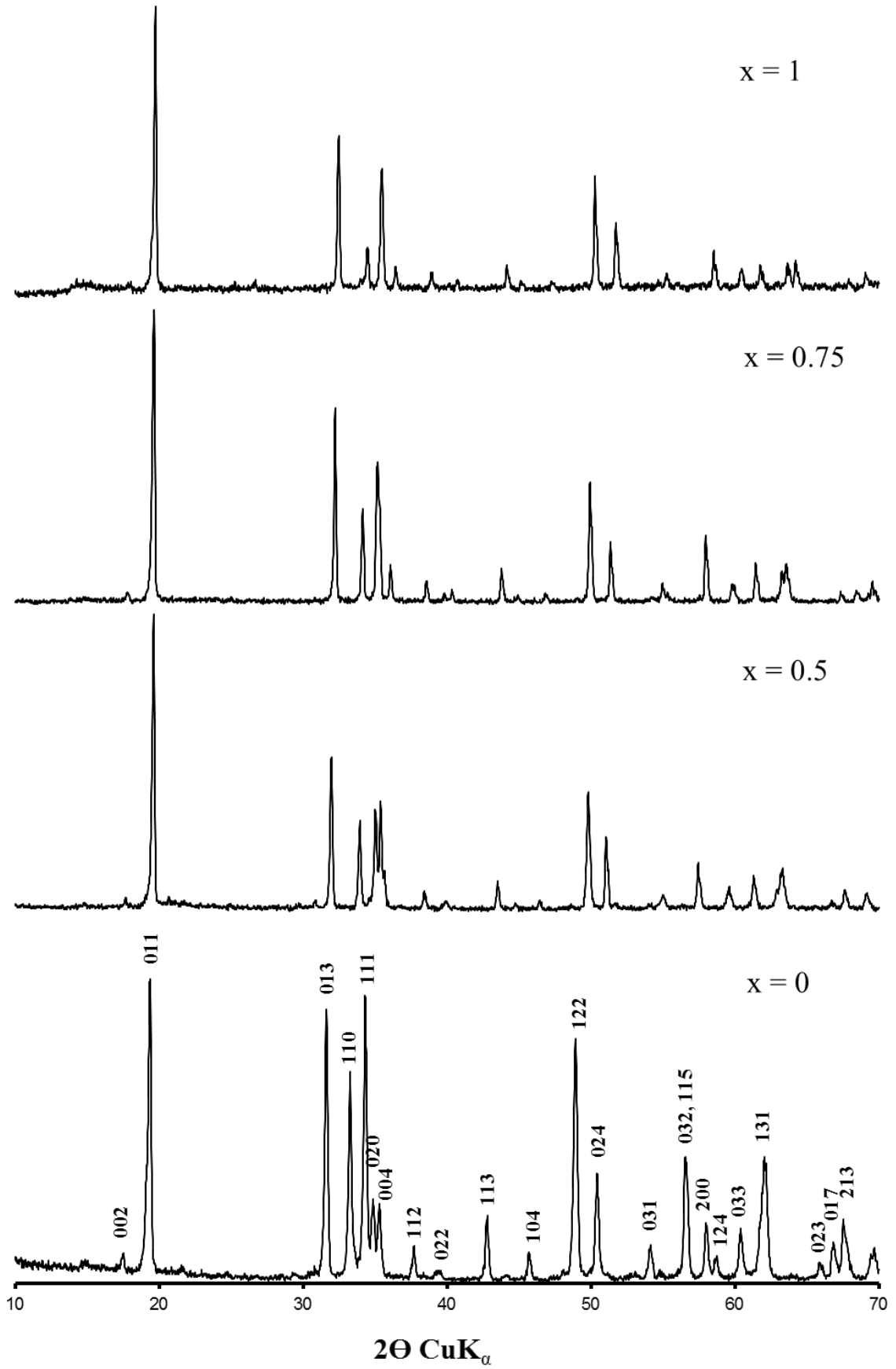
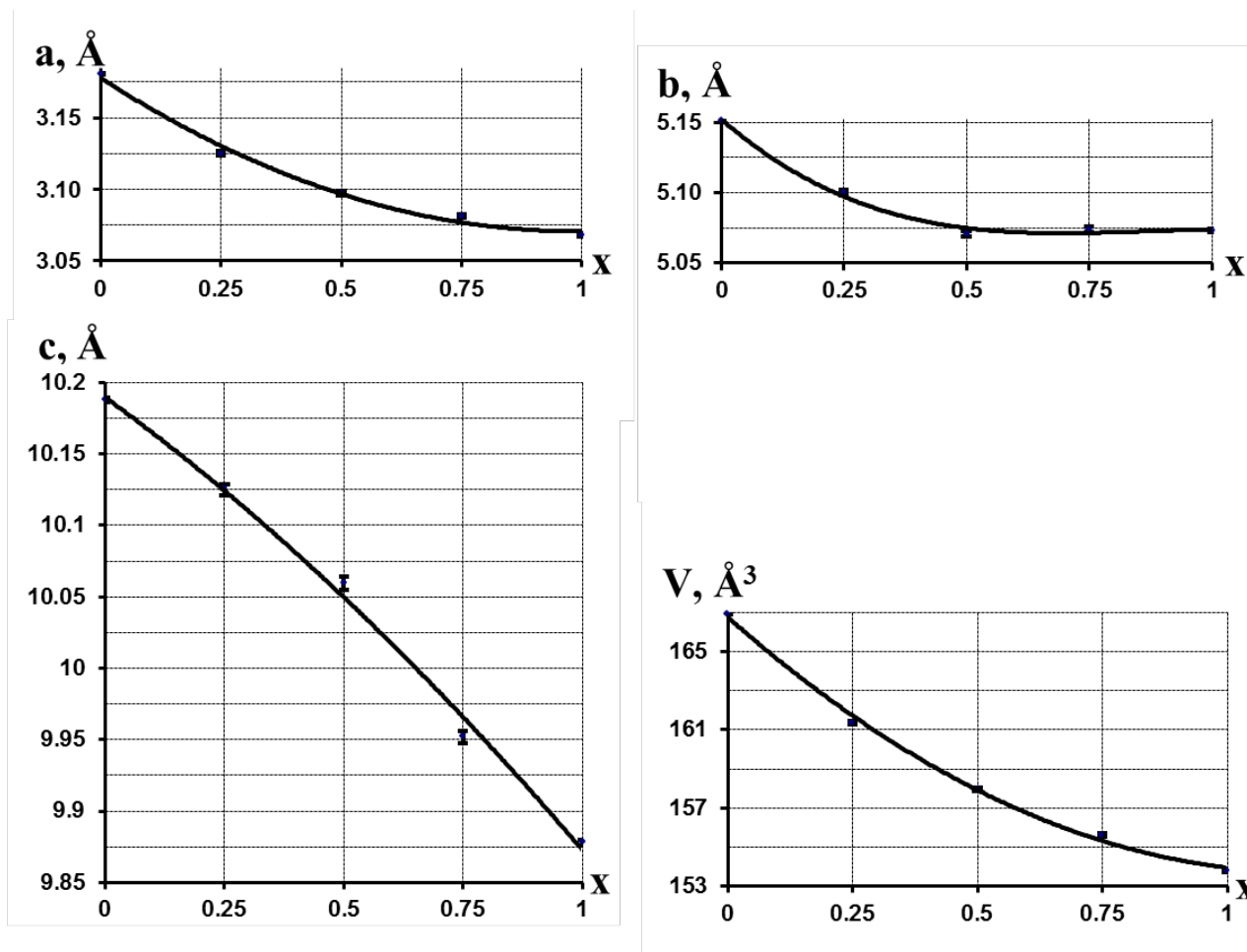


Рисунок 3.9. Рентгенограммы образцов состава  $\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$

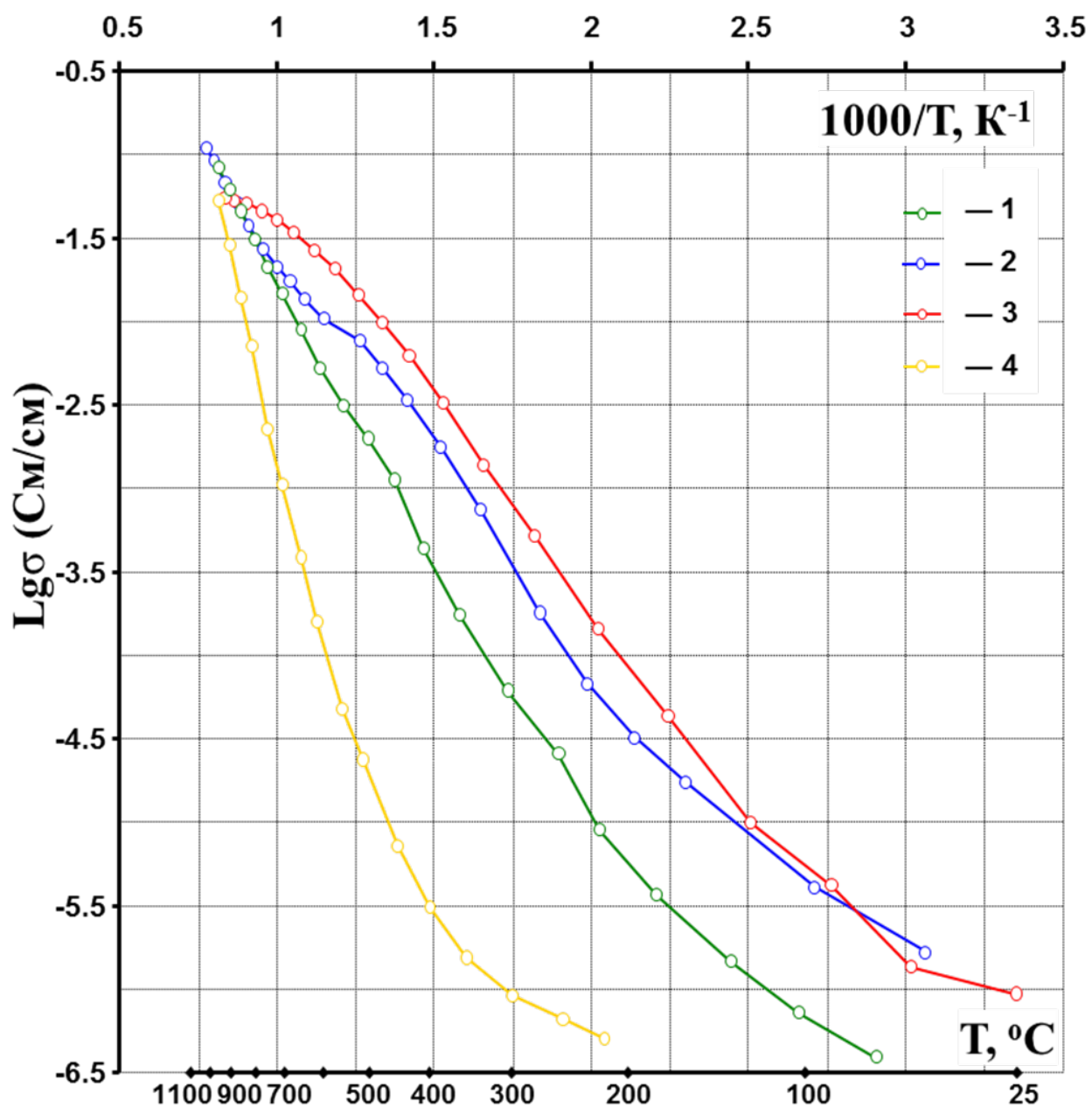


**Рисунок 3.10.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$  от состава

Проведённое исследование, а также результаты термических испытаний - отжигов при температурах ниже температуры синтеза ( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) показало стабильность исследованных твёрдых растворов состава  $\text{Li}_{2+x}\text{In}_{2+x}\text{Sn}_{2-x}\text{O}_8$  в данном температурном диапазоне. Обжиг при более высоких температурах ( $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) ведёт к их разложению.

На рисунке 3.12 представлена температурная зависимость электропроводности рамделлитов состава  $\text{LiIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnO}_4$ . Установлено, что у образцов, синтезированных при  $x = 0.5$  и  $x = 0.75$ , наблюдалось резкое снижение проводимости около  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Как показал РФА, это связано с разложением структуры.





**Рисунок 3.11.** Температурная зависимость электропроводности твёрдых растворов состава  $Li_{2+x}In_{2+x}Sn_{2-x}O_8$  для  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.4; 3 – 0.6, а также образца состава  $Li_2In_2Sn_3O_{10}$  (4)

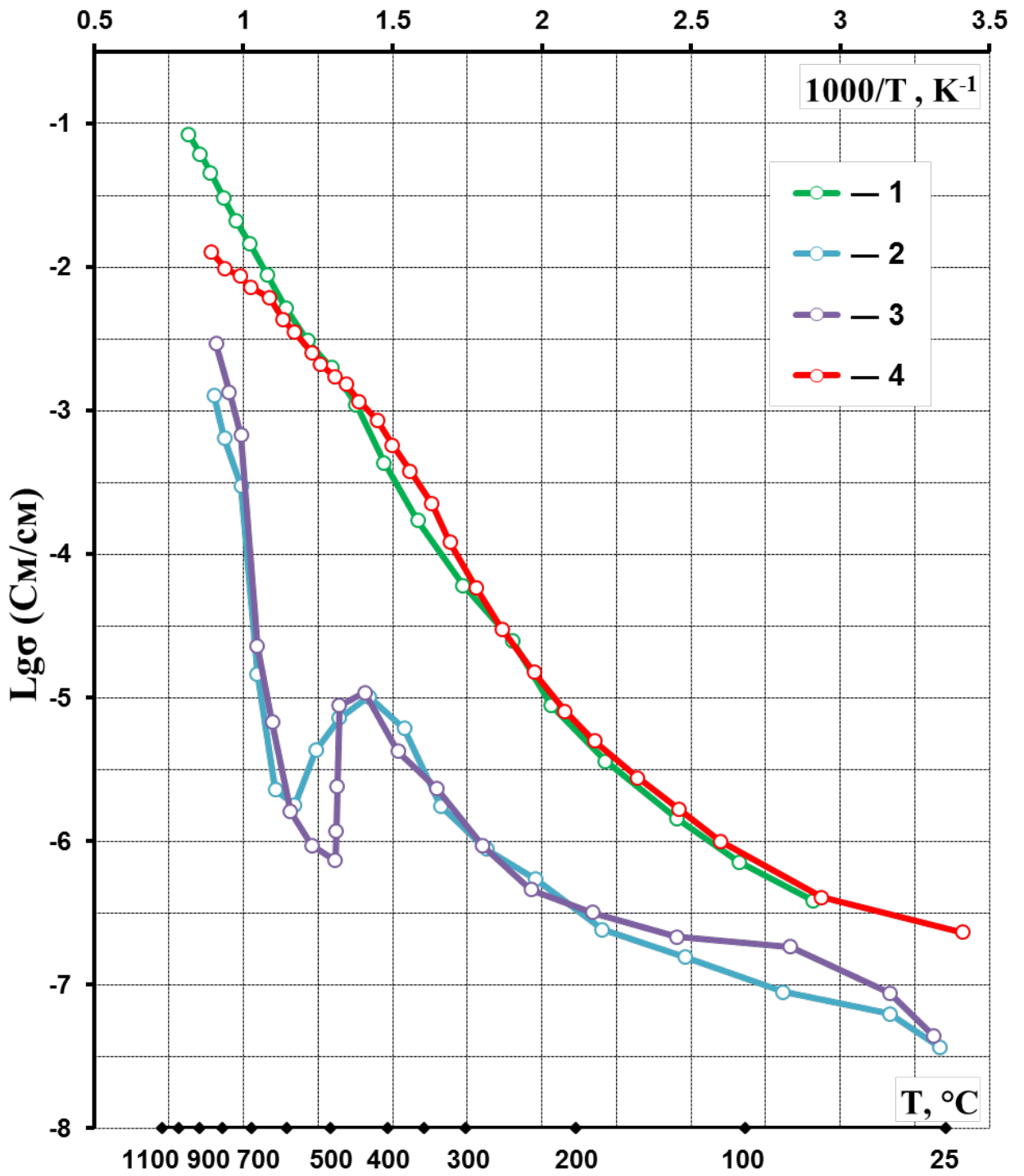


Рисунок 3.12. Температурная зависимость электропроводности твёрдых растворов состава  $LiIn_{1-x}Fe_xSnO_4$  для  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 0.75; 4 – 1

### 3.3. Изучение голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах $K_2O$ – $Me_2O_3$ – $TiO_2$ ( $Me = Fe, Cr, Ga$ )

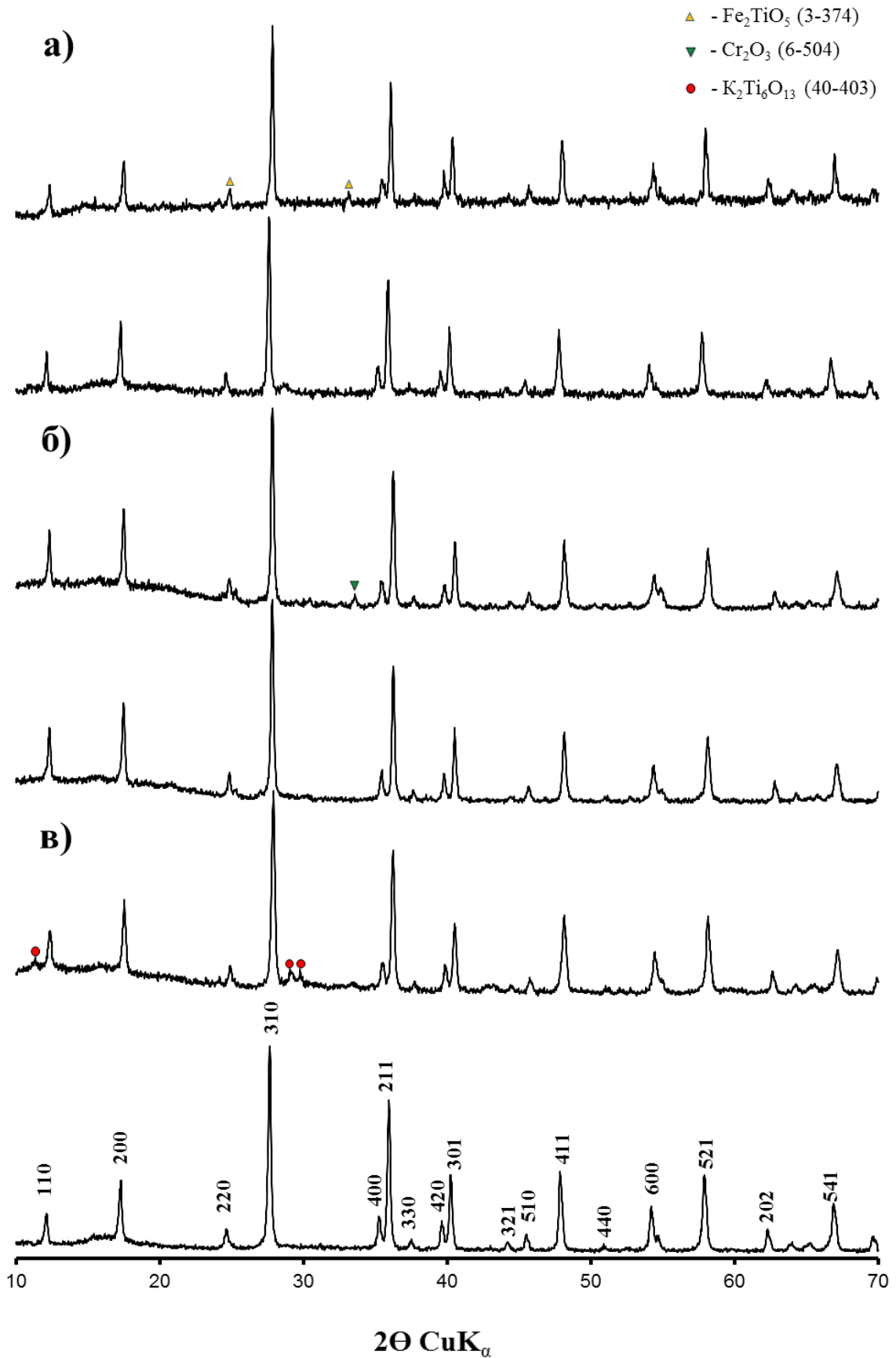
Исходные смеси для синтеза материалов также как и в предыдущем случае (см. п. 3.1) готовили двумя методами. При использовании твёрдофазного синтеза для получения однофазного продукта был необходим обжиг в три стадии (950, 1150, 1370 °С). При синтезе золь-гель методом в системах с галлием и железом голландит кристаллизовался на стадии обжига геля при 650 °С. В системе с хромом порошок, полученный после сжигания геля, содержал большое количество аморфной фазы, и для формирования голландита потребовался дополнительный обжиг при 900 °С. По результатам РФА во всех трёх системах образцы  $K_2Me_{2+x}Ti_{6-0.75 \cdot x}O_{16}$  ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ) при  $x = 0.25$  содержали примеси  $Fe_2TiO_5$ ,  $Cr_2O_3$  и  $K_2Ti_6O_{13}$ . Однофазные материалы удалось получить при  $x = 0$  и 0.25 (рисунок 3.13).

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 3.2.

**Таблица 3.2.**

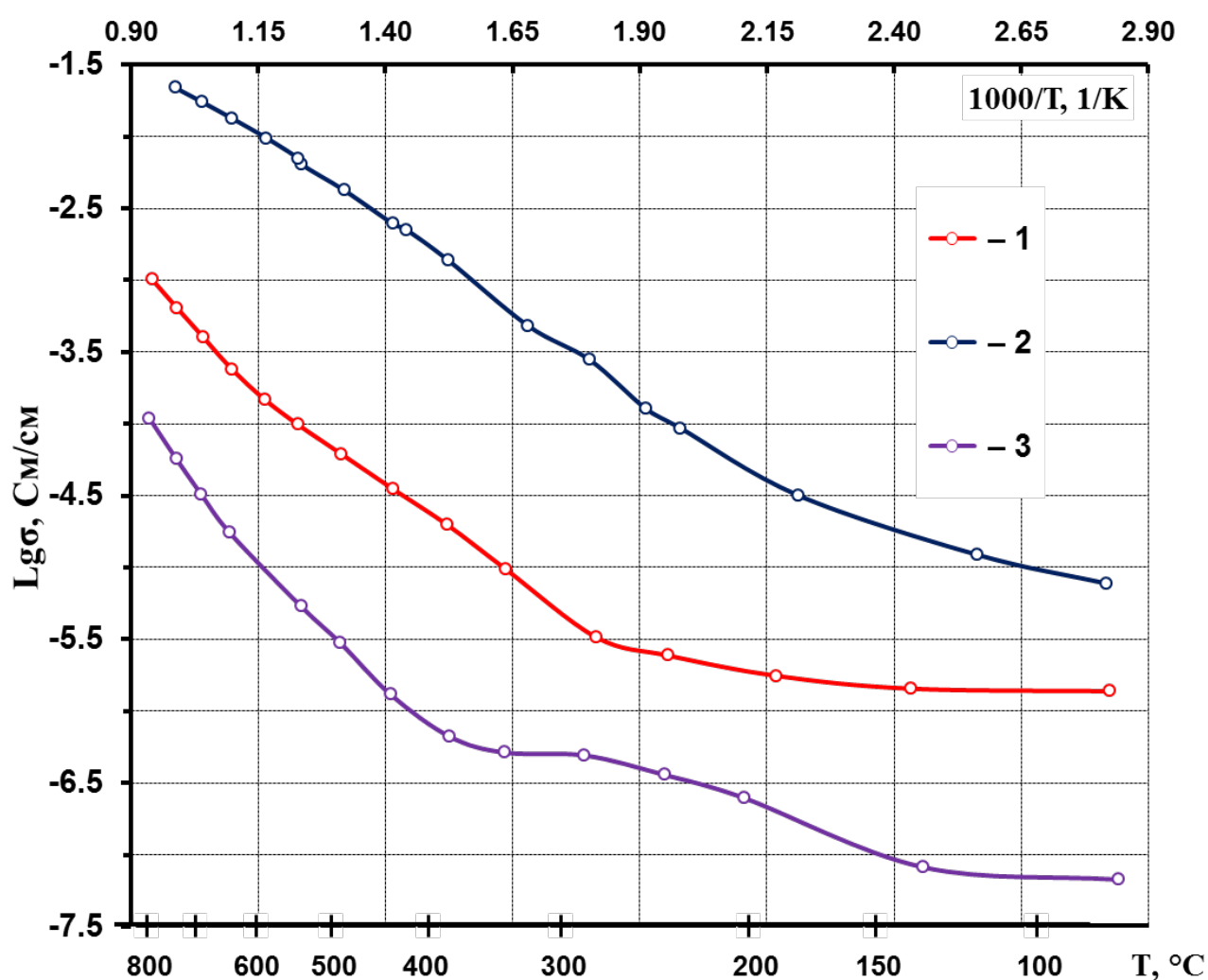
Результаты исследования каталитической активности синтезированных голландитовых фаз

Химический состав по шихте	Температура достижения степени превращения $H_2$ , °С		Температура достижения степени превращения $CO$ , °С		Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	50 %	95 %	50 %	95 %	
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	80	125	280	320	16
$K_2Cr_2Ti_6O_{16}$	377	420	—	—	9
$K_2Ga_2Ti_6O_{16}$	138	175	303	355	15



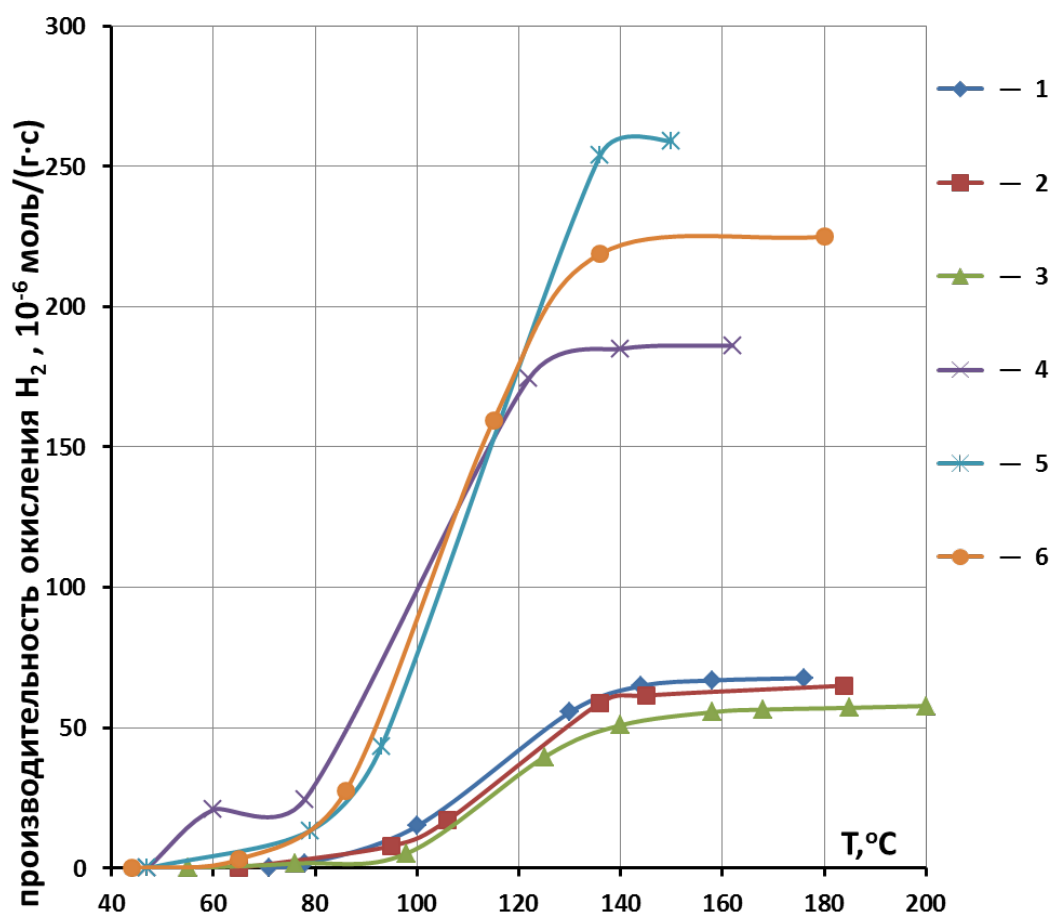
**Рисунок 3.13.** Рентгенограммы образцов состава  $\text{K}_2\text{Me}_{2+x}\text{Ti}_{6-0.75-x}\text{O}_{16}$  при  $x = -0.25$  (нижний график) и  $x = 0.25$  (верхний график), где Me: а) Fe; б) Cr; в) Ga

На рисунке 3.14 представлена температурная зависимость электропроводности изучаемых голландитовых фаз. Показано, что общая проводимость данных материалов существенно зависит от структурных особенностей, таких как изоморфные замещения в октаэдрической подрешётке. Из трёх голландитов наибольшей проводимостью обладает образец состава  $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$ , при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  его удельная электропроводность  $\sigma$  соответствовала  $5 \times 10^{-3}\text{ См/см}$ , что выше на порядок по сравнению с изученным ранее  $K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O_{16}$  (при  $500\text{ }^\circ\text{C}$   $\sigma = 6.3 \times 10^{-4}\text{ См/см}$ ) [145].



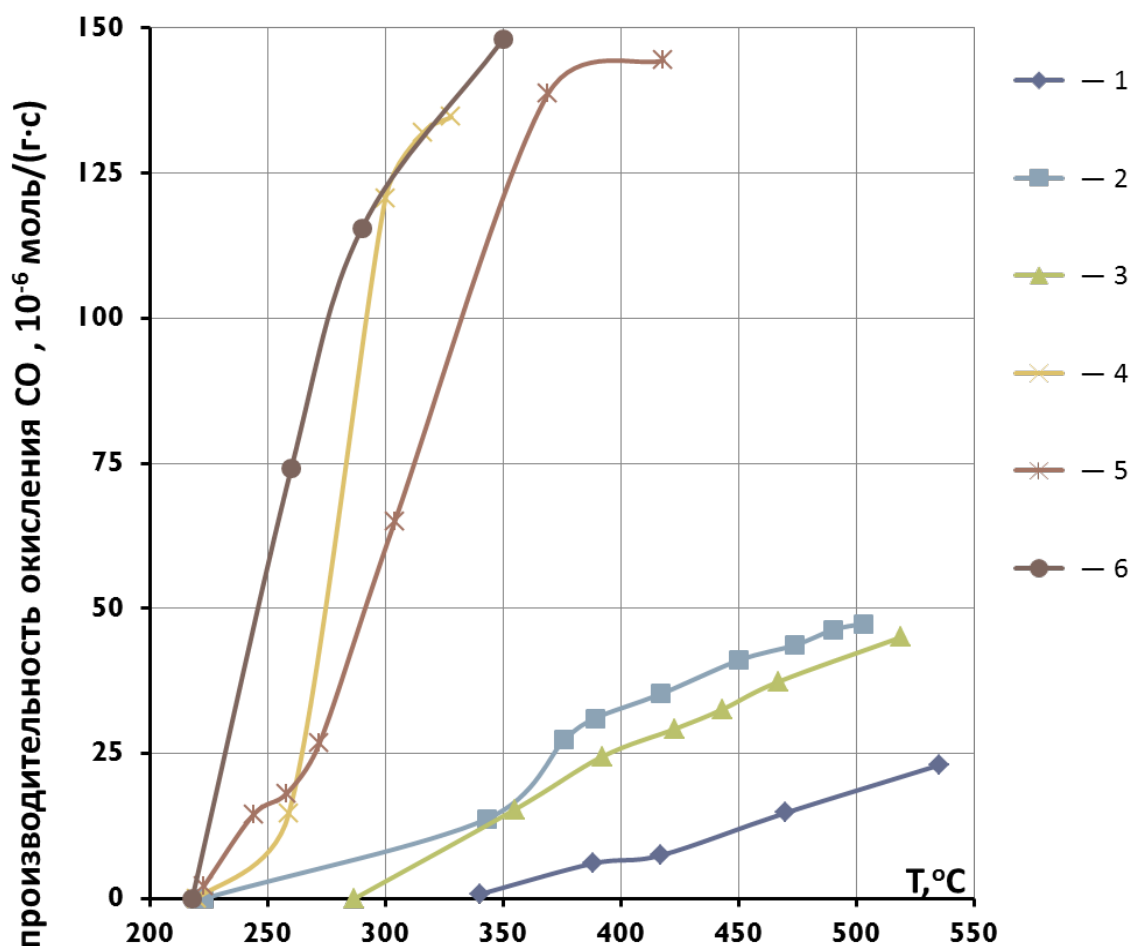
**Рисунок 3.14.** Температурная зависимость электропроводности полученных золь-гель методом голландитов состава  $K_2Me_2Ti_6O_{16}$ , где Me: 1 – Fe; 2 – Cr; 3 – Ga

Как показали исследования, синтезированные материалы имели достаточно развитую удельную поверхность, а на голландите, содержащем железо, катализ происходил при более низкой температуре. В связи с этим, система  $K_2O-Fe_2O_3-TiO_2$  была изучена более подробно. На рисунке 3.15 приведена температурная зависимость производительности (моль/г×с) в реакции каталитического окисления  $H_2$  на образцах, синтезированных с применением твёрдофазного синтеза и метода пиролиза цитратно-нитратных композиций. Наилучшая каталитическая активность наблюдается в голландитах и материалах на основе голландитовых фаз, приготовленных золь-гель методом. Показано, что их производительность (образцы № 4, 5, 6) больше примерно в 5 раз по сравнению с образцами № 1, 2, 3.



**Рисунок 3.15.** Температурная зависимость производительности в реакции каталитического окисления  $H_2$  на образцах состава  $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75 \cdot x}O_{16}$ , синтезированных с применением твёрдофазного метода для  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.25; и золь-гель метода для  $x$ : 4 – 0; 5 – 0.25; 6 – 0.25

На рисунке 3.16 представлена температурная зависимость производительности (моль/г×с) в реакции каталитического окисления СО на образцах, синтезированных двумя методами. Наилучшая каталитическая активность, также как и в предыдущем случае, наблюдается на материалах, приготовленных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. Производительность при этом повышается в 3 раза. Реакция окисления СО на голландитовых катализаторах, синтезированных золь-гель методом, протекает при температурах 250–350 °С, что значительно ниже, чем в случае окисления СО на катализаторах, полученных с использованием твёрдофазного метода.



**Рисунок 3.16.** Температурная зависимость производительности в реакции каталитического окисления СО на образцах состава  $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75-x}O_{16}$ , синтезированных с применением: твёрдофазного метода для  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.25; и золь-гель метода для  $x$ : 4 – 0; 5 – 0.25; 6 – 0.25

### 3.3.1. Выщелачивание титанатных голландитов

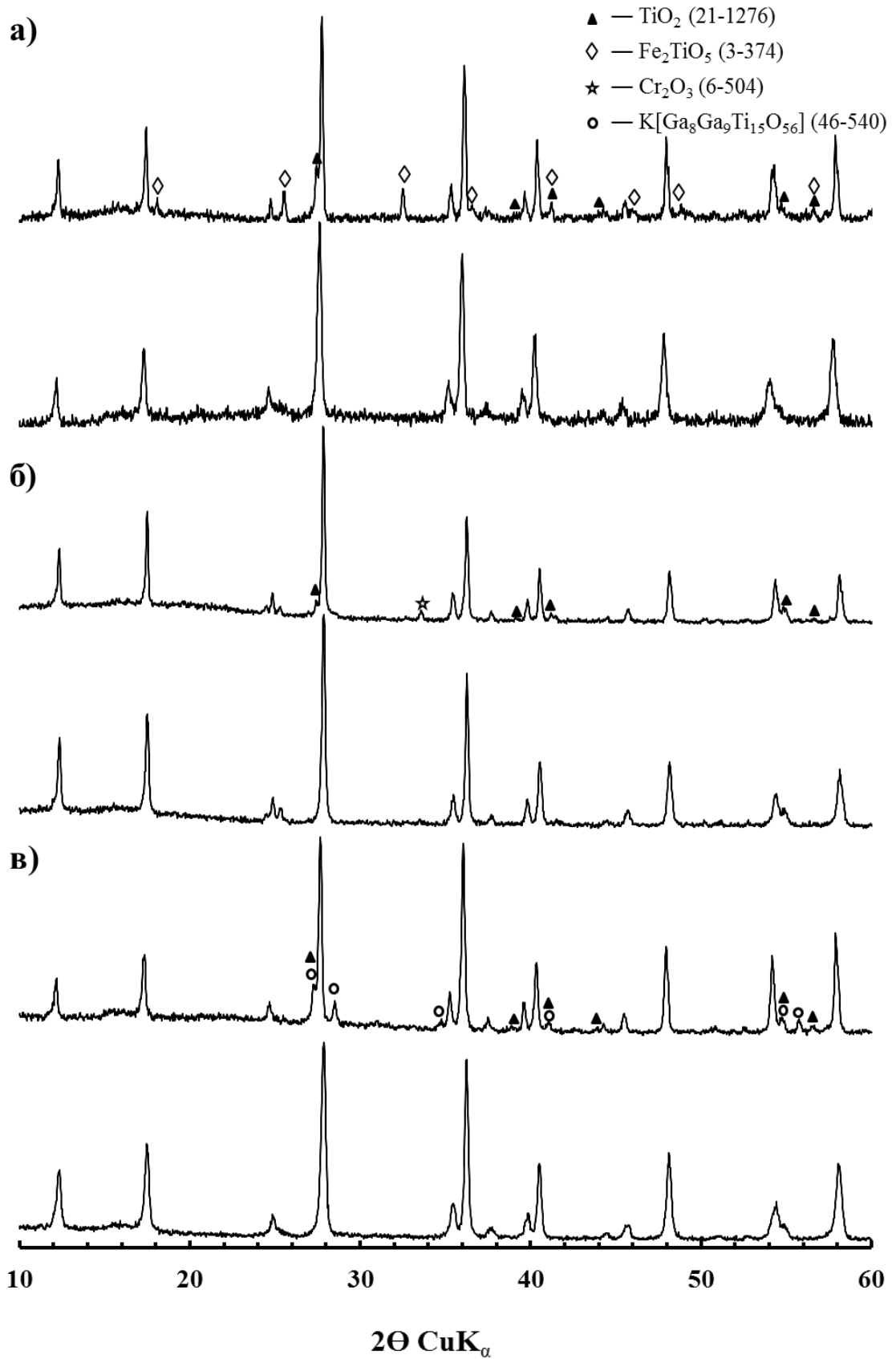
Для получения новых материалов на основе голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах  $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$  ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ), с пониженным содержанием калия были проведены опыты по выщелачиванию. Методика описана в пункте 2.1.3.

По результатам РФА во всех трёх системах  $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$  ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ) после химической обработки при комнатной температуре структура голландита сохраняется, при этом происходит смещение рефлексов на дифрактограммах. Нагрев подвергнутых выщелачиванию голландитов до температуры  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к их разложению. На дифрактограммах наряду с рефлексами голландитовой фазы появляются рефлексы оксида титана (рутила), соединения  $Fe_2TiO_5$ ,  $Cr_2O_3$  и соединения уже с меньшим содержанием калия  $K[Ga_8Ga_9Ti_{15}O_{56}]$  (рисунок 3.17) в соответствующих системах. Разложение по результатам термического анализа происходит при температуре около  $320\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.18). Интенсивность эффектов зависит от степени выщелачивания, это наиболее заметно на образце, содержащем железо.

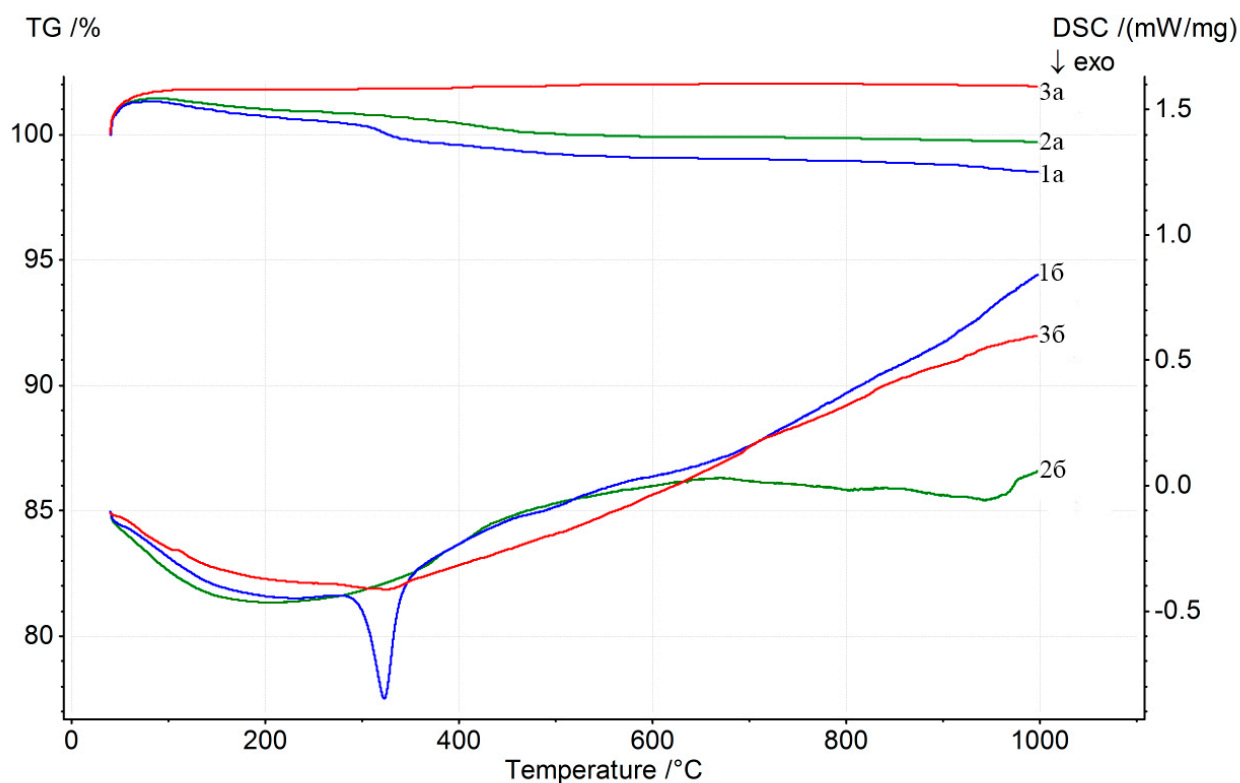
Расчеты параметров элементарной ячейки синтезированных фаз показали, что в результате химической обработки во всех образцах наблюдается увеличение размеров ячейки, что косвенно подтверждает изменение их химического состава (таблица 3.3).

По результатам рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) содержание калия в образцах снижается на 26, 35 и 10% соответственно в системах с галлием, железом и хромом. При этом на микрофотографиях наблюдается значительное уменьшение размера зерен и изменение микроструктуры, сформированной при синтезе (рисунок 3.19) [141].





**Рисунок 3.17.** Рентгенограммы образцов состава  $\text{K}_2\text{Me}_{1.75}\text{Ti}_{6.1875}\text{O}_{16}$ , выщелоченных при 25 °С (нижний график) и прокаленных при 1000 °С после выщелачивания (верхний график), где Me: а) Fe; б) Cr; в) Ga

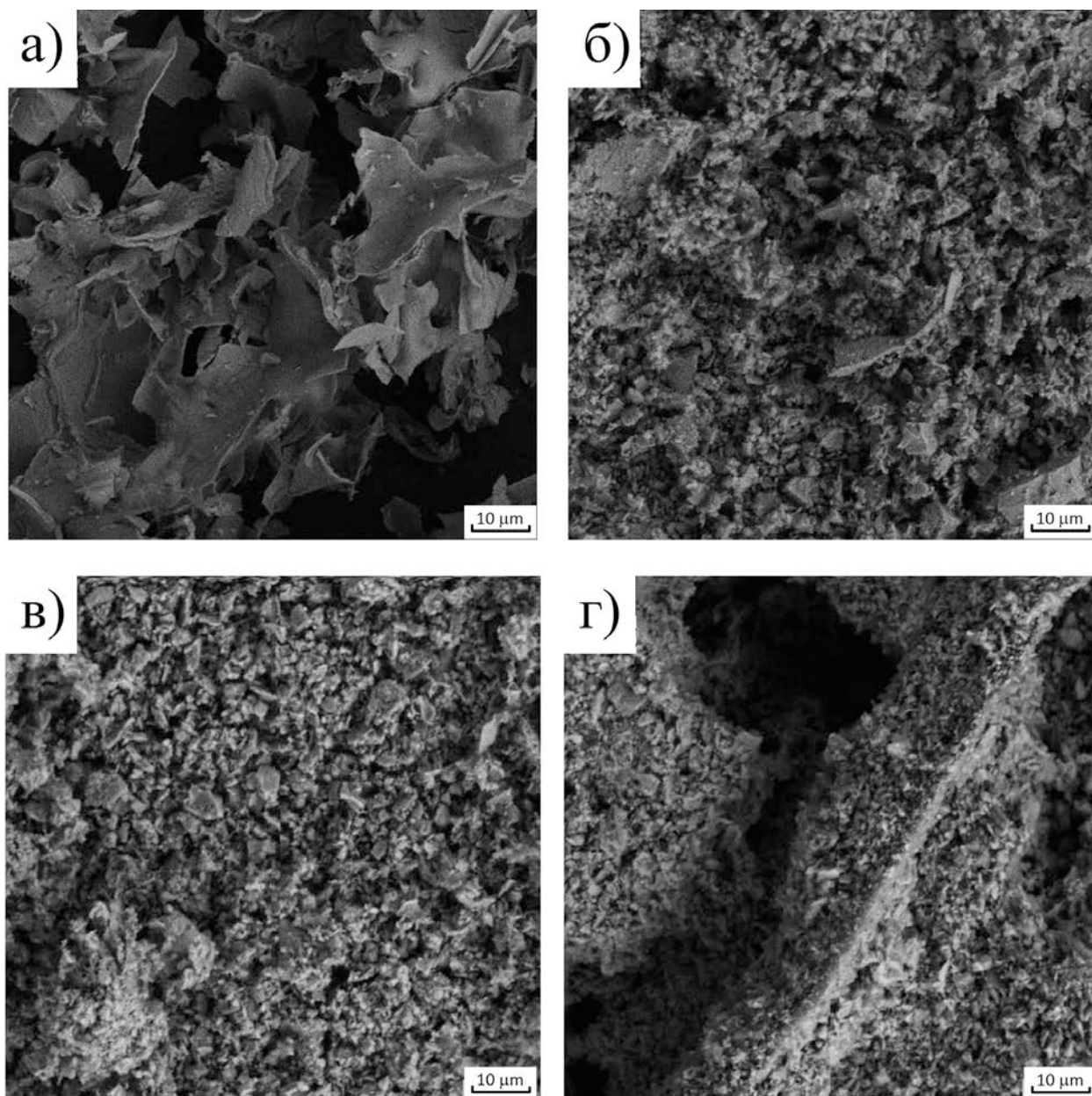


**Рисунок 3.18.** Результаты термического анализа образцов состава  $K_2Me_2Ti_6O_{16}$ , где Me: 1 – Fe; 2 – Ga; 3 – Cr после выщелачивания в смеси  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$  при 25 °С (а – термогравиметрические кривые; б – кривые дифференциальной сканирующей калориметрии).

**Таблица 3.3.**

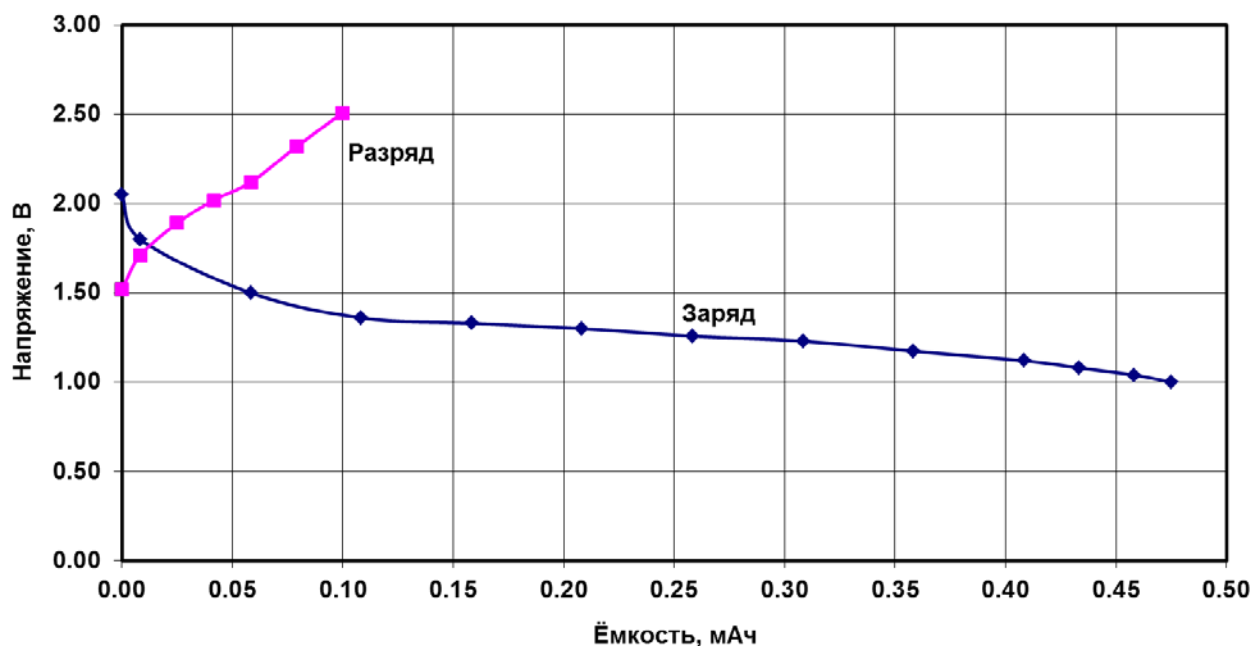
Параметры элементарной ячейки синтезированных голландитовых фаз

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)



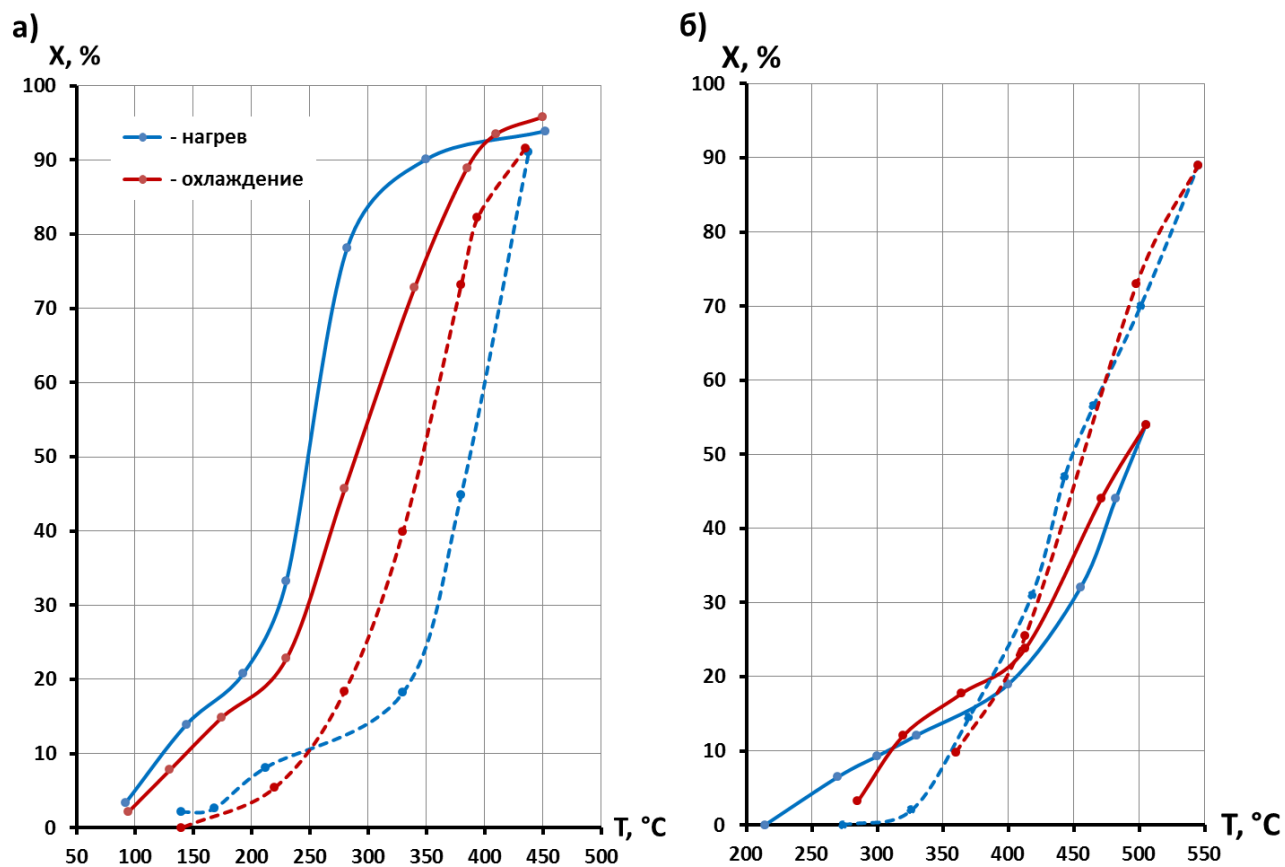
**Рисунок 3.19.** Микрофотографии образцов составов:  $\text{K}_2\text{Ga}_{1.75}\text{Ti}_{6.1875}\text{O}_{16}$  (а, б) и  $\text{K}_2\text{Fe}_{1.75}\text{Ti}_{6.1875}\text{O}_{16}$  (в, г): (а, в) – после обжига геля и термообработки при 650 °С, (б, г) – после выщелачивания при 25 °С

На основе образца  $K_2Ga_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$  был сделан модельный аккумулятор по методике, описанной в пункте 2.2.5. Данный материал имеет небольшую энергоёмкость (рисунок 3.20) и показывает значительное снижение ёмкости разряда по сравнению с зарядом. Это, вероятно, связано с тем, что после заряда не удаётся добиться полного извлечения лития из структуры.



**Рисунок 3.20.** Зарядно-разрядные характеристики анодного материала на основе голландита состава  $K_2Ga_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$ , выщелоченного при 25 °С, в полуэлементе с литиевым противоэлектродом  $I=0,05$  мА.

Определена каталитическая активность титанатных материалов составов  $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$  и  $K_2Cr_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$ , выщелоченных при 25 °С, в реакциях окисления водорода ( $H_2$ ) и угарного газа (СО) (рисунок 3.21). Как видно из рисунка, полученные голландиты более активны в реакции окисления водорода, степень превращения 90 % достигается на них при 350–400 °С. Показано, что в исследованном интервале температур (до 550 °С) не удаётся достичь полного окисления СО, однако на материале состава  $K_2Cr_{1.75}Ti_{6.1875}O_{16}$  реакция протекает быстрее. Следует отметить, что выщелачивание исследуемых голландитов не приводит к существенному улучшению каталитических свойств (таблица 3.2).

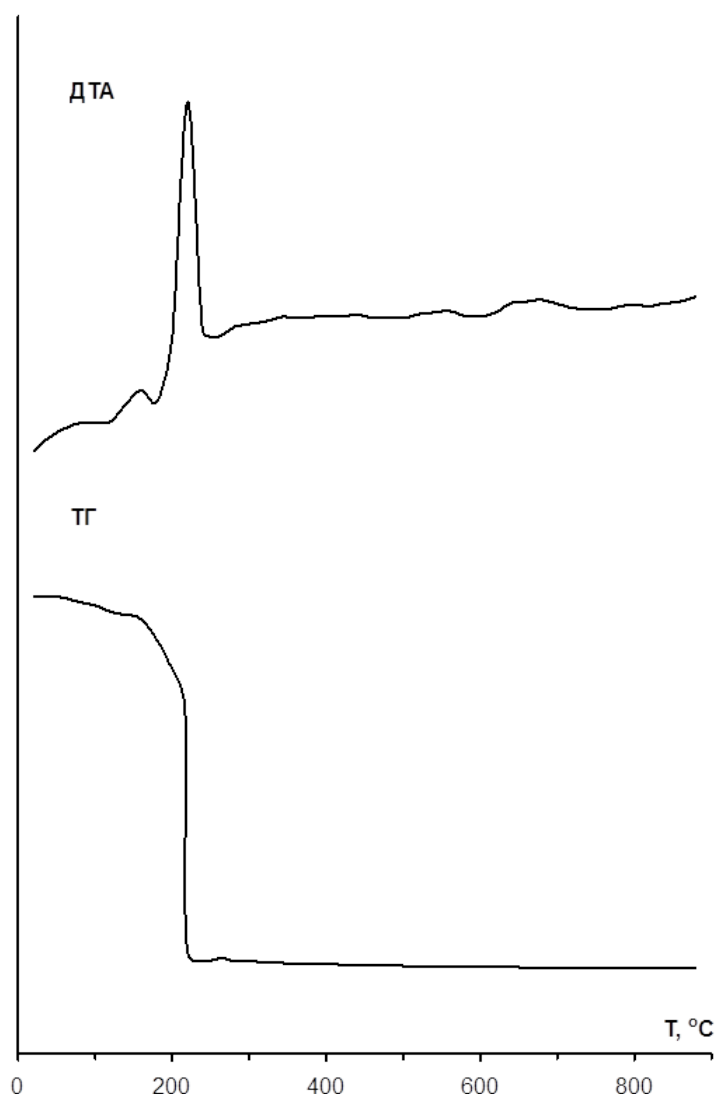


**Рисунок 3.21.** Зависимость степени превращения  $\text{H}_2$  (а) и  $\text{CO}$  (б) от температуры на образцах состава:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  (сплошная) и  $\text{K}_2\text{Cr}_{1.75}\text{Ti}_{6.1875}\text{O}_{16}$  (штриховая линия), выщелоченных при  $25\text{ }^\circ\text{C}$

### 3.4. *Исследование рамделлитовых фаз, кристаллизующихся 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 $\text{Me} = \text{In, Fe, Cr, Co, Sb}$ ; $\text{Me}' = \text{Nb, V}$ )*

Методом твёрдофазного синтеза были изучены концентрационные области существования рамделлитовых фаз в указанных системах. 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.

При синтезе с использованием пиролиза органо-солевых композиций учитывались данные ДТА (рисунок 3.22), на основании которых полученные гели обжигали в фарфоровых тиглях при температуре электропечи равной 650 °С. Результаты комплексного термического анализа показали, что удаление органической составляющей во всех рассмотренных системах происходит в процессе самопроизвольного возгорания при нагревании до температуры 200–250 °С. Процесс горения активно протекает в течение 5–10 секунд по всему объему образца, после чего образуется высокопористый объемный спёк (более чем в несколько раз превышающий объем навески), масса которого составляет примерно 2 масс.% исходного геля. Образовавшиеся после обжига порошки по результатам РФА представляли собой смесь шпинельной фазы на основе структуры  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , оксида титана в кристаллических модификациях рутила и анатаза (рисунок 3.23). Также в спёках, содержащих Sb и Cr (при  $x = 0.0.25$ ) отмечалось наличие от 10 до 40 масс.% рамделлитовой фазы, что свидетельствует о температуре горения образцов 900–1000 °С, достаточной для перехода части шпинели в рамделлит.



**Рисунок 3.22.** Кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализов исходного геля для синтеза рамсделлитовой фазы состава  $\text{Li}_{1.9}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{2.84}\text{O}_7$  методом пиролиза органо-неорганических композиций.

По результатам РФА (рисунок 3.24) и расчета параметров элементарной ячейки (таблица 3.4) определены концентрационные области кристаллизации твёрдых растворов со структурой типа рамсделлита:

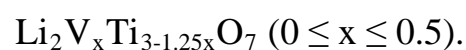
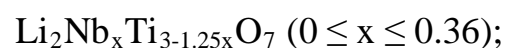
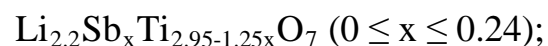
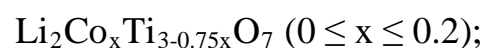
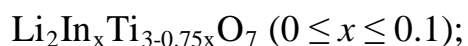


Таблица 3.4.

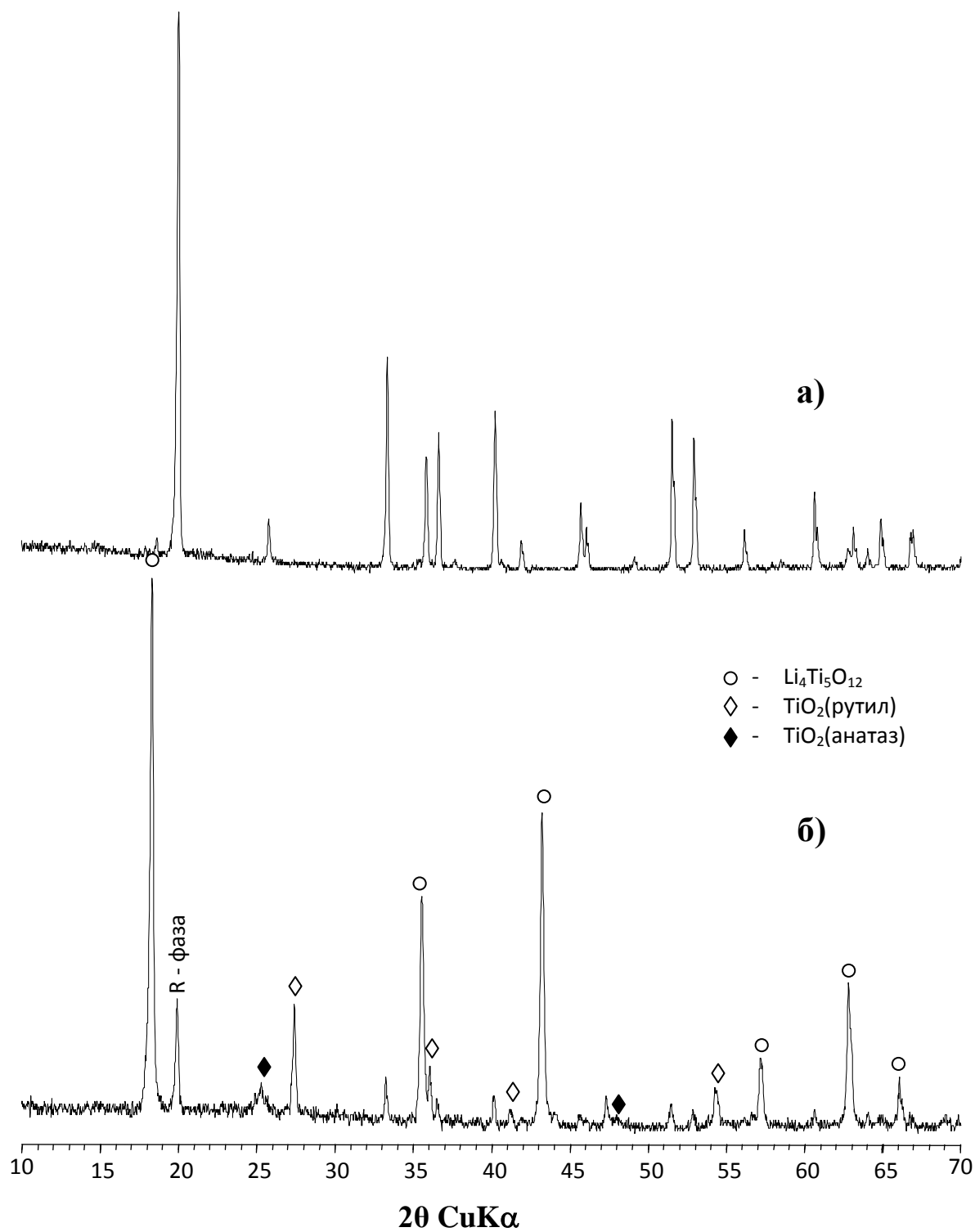
Параметры элементарной ячейки синтезированных рамделлитовых фаз

Состав по шихте	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}$
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	5.015(1)	9.556(1)	2.945(1)	141.13(19)
$\text{Li}_2\text{Cu}_{0.4}\text{Ti}_{2.8}\text{O}_7$	5.017(1)	9.550(2)	2.950(1)	141.35(25)
$\text{Li}_2\text{In}_{0.1}\text{Ti}_{2.925}\text{O}_7$	4.994(1)	9.558(2)	2.948(1)	140.73(24)
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{2.475}\text{O}_7$	5.005(1)	9.587(1)	2.950(1)	141.50(20)
$\text{Li}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{2.4}\text{O}_7$	4.998(1)	9.543(1)	2.935(1)	140.00(18)
$\text{Li}_2\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{2.85}\text{O}_7$	5.022(1)	9.561(2)	2.948(1)	141.57(26)
$\text{Li}_{2.2}\text{Sb}_{0.24}\text{Ti}_{2.65}\text{O}_7$	5.005(1)	9.530(2)	2.956(1)	141.01(23)
$\text{Li}_2\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$	4.995(1)	9.469(2)	2.953(1)	139.70(21)
$\text{Li}_2\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{O}_7$	5.025(1)	9.565(2)	2.951(1)	141.84(24)

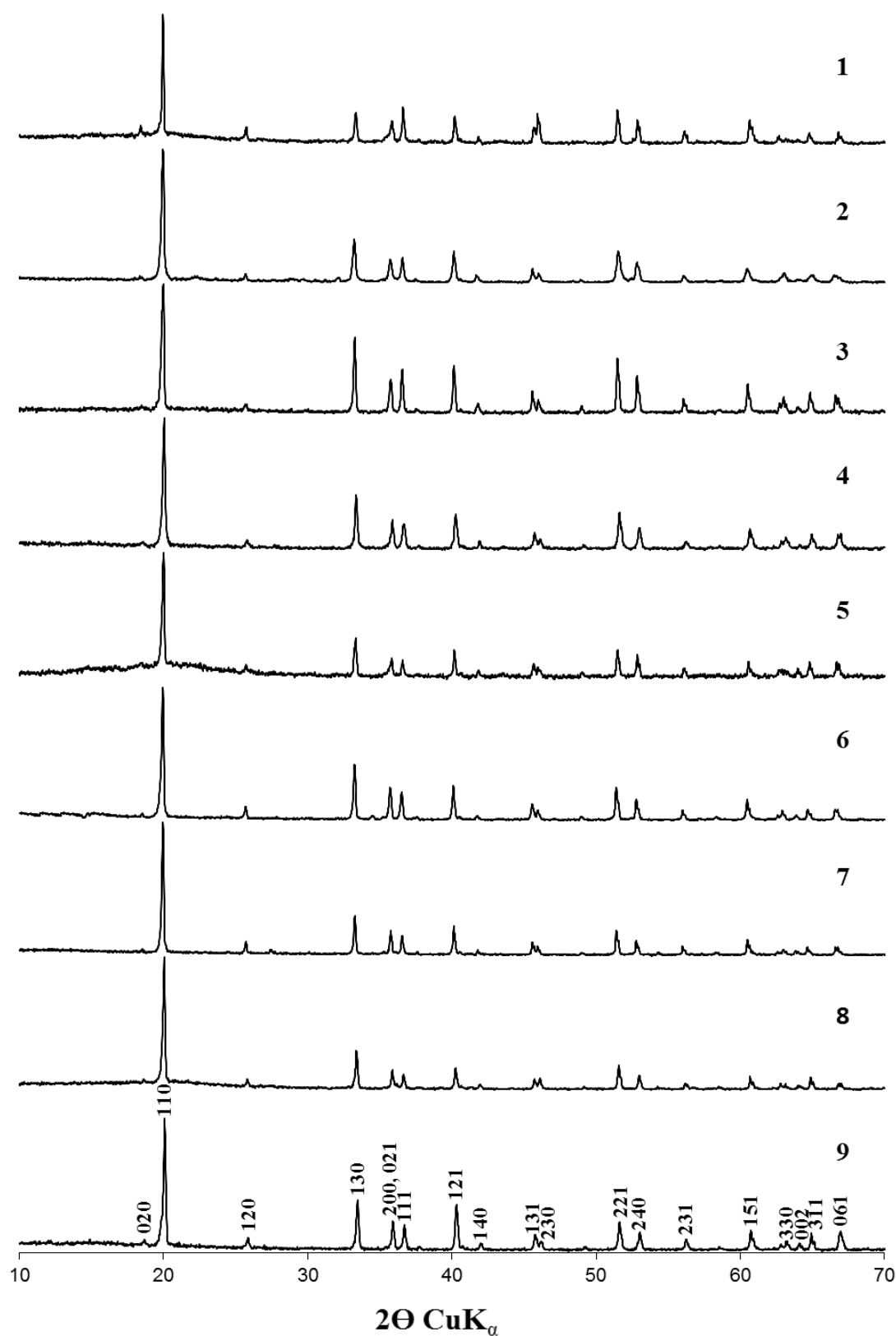
Показано, что при изоморфном замещении титана на медь, железо, кобальт и ванадий объём ячейки увеличивается, при этом в основном растёт параметр  $b$ . Это связано с большим размером ионного радиуса данных элементов по сравнению с титаном [146]. В случае применения металлов с меньшим ионным радиусом (хром, сурьма, ниобий) наблюдается сжатие ячейки по двум направлениям  $a$  и  $b$  в плоскости, перпендикулярной туннелям.

На рисунке 3.25 представлена температурная зависимость электропроводности полученных рамделлитов. В области фазового перехода  $R \rightarrow N$  при температурах 500–900 °C наблюдается резкое падение электропроводности у всех изученных материалов, кроме образцов с общей формулой  $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Ti}_{3-0.75x}\text{O}_7$ . Таким образом, изоморфное замещение титана на хром в кристаллической решетке  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ведёт к стабилизации  $R$ -фазы при температурах ниже 1000 °C. Большинство полученных рамделлитов показали высокий уровень электропроводности и имели близкие значения (таблица 3.5). Однако, как видно из таблицы, при внедрении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  проводимость падает на полтора порядка по сравнению с исходным  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

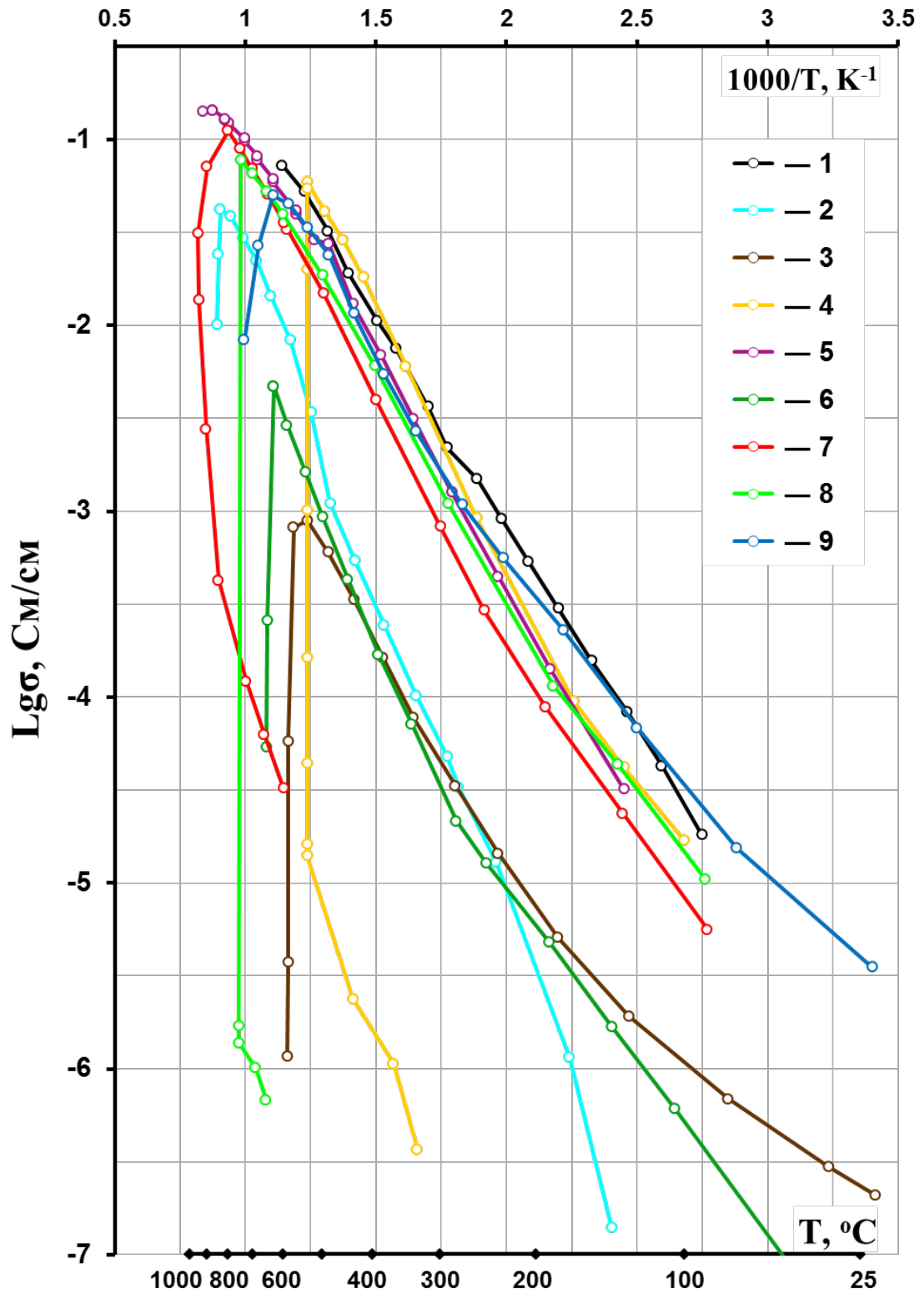




**Рисунок 3.23.** Результаты рентгенофазового анализа образцов состава  $\text{Li}_{1.89}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{2.84}\text{O}_7$  после термообработки: а) 1050 °C, 1 ч; б) 650 °C, 1 ч



**Рисунок 3.24.** Рентгенограммы образцов состава: 1.  $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.2}\text{Ti}_{2.9}\text{O}_7$ ; 2.  $\text{Li}_2\text{In}_{0.1}\text{Ti}_{2.925}\text{O}_7$ ; 3.  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{2.8125}\text{O}_7$ ; 4.  $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{2.8125}\text{O}_7$ ; 5.  $\text{Li}_2\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{2.85}\text{O}_7$ ; 6.  $\text{Li}_{2.2}\text{Sb}_{0.2}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$ ; 7.  $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$ ; 8.  $\text{Li}_2\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{O}_7$ ; 9.  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .  
На рисунке указаны hkl согласно данным базы PDF-2 (34-393).



**Рисунок 3.25.** Температурная зависимость электропроводности рамделлитов состава: 1.  $Li_2Ti_3O_7$ ; 2.  $Li_2Cu_{0.4}Ti_{2.8}O_7$ ; 3.  $Li_2In_{0.1}Ti_{2.925}O_7$ ; 4.  $Li_2Fe_{0.7}Ti_{2.475}O_7$ ; 5.  $Li_2Cr_{0.8}Ti_{2.4}O_7$ ; 6.  $Li_2Co_{0.2}Ti_{2.85}O_7$ ; 7.  $Li_{2.2}Sb_{0.24}Ti_{2.65}O_7$ ; 8.  $Li_2Nb_{0.24}Ti_{2.7}O_7$ ; 9.  $Li_2V_{0.1}Ti_{2.9}O_7$ .

Таблица 3.5.

Удельная электропроводность синтезированных рамделлитовых фаз

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

Примечание: \* – по данным работы [96].

В ходе измерений электропроводности было выявлено, что у рамделлитов состава  $\text{Li}_2\text{In}_{0.1}\text{Ti}_{2.925}\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{2.7}\text{O}_7$  фазовый переход сопровождался механическим разрушением образцов.

Поскольку материалы, имеющие в составе хром, показали высокую термическую устойчивость, дополнительно была изучена их каталитическая активность в реакции окисления водорода. Основные результаты представлены в таблице 3.6. Установлено, что наибольшей удельной поверхностью ( $83 \text{ м}^2/\text{г}$ ) обладал образец  $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{2.8125}\text{O}_7$  ( $700 \text{ °С}$ ,  $0.5 \text{ ч}$ ), который был синтезирован методом пиролиза и представлял собой смесь фаз  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{TiO}_2$  (рутил и анатаз), именно он и показал наилучшие каталитические характеристики, водород на его поверхности окислялся полностью уже при  $125 \text{ °С}$  (интенсивность окисления при  $100 \text{ °С}$  соответствовала  $125 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{г} \cdot \text{с})$ ). Все остальные образцы были активны в области температур  $255\text{--}350 \text{ °С}$ . При этом интенсивность окисления на материалах синтезированных методом пиролиза

была на порядок выше, чем при синтезе их с использованием твёрдофазного метода. Данный факт, по-видимому, обусловлен формированием большего количества активных центров, ответственных за зарождение цепной реакции окисления.

Таблица 3.6.

Состав, условия получения и свойства синтезированных рамделлитовых фаз

Состав по шихте	Метод получения исходной смеси	Режим обжига	Фазовый состав по РФА	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Температура достижения степени окисления Н <sub>2</sub> , °С нагрев/охлаждение	
					50 %	95 %
Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Золь-гель	700 °С, 0.5 ч	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + TiO <sub>2</sub> (рутил и анатаз)	30	255/215	350/332
		700 °С, 0.5 ч 1050 °С, 0.5 ч	Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (рамделлит)	25	190	300
Li <sub>2</sub> Cr <sub>0.25</sub> Ti <sub>2.8125</sub> O <sub>7</sub>	Золь-гель	700 °С, 0.5 ч	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + TiO <sub>2</sub> (рутил и анатаз)	83	48	120
		700 °С, 0.5 ч 1050 °С, 0.5 ч	Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (рамделлит)	39	270/255	375
	Твёрдофазный метод	650 °С, 4 ч 820 °С, 4 ч	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + TiO <sub>2</sub> (рутил)	11	260	380
		650 °С, 4 ч 820 °С, 4 ч 1180 °С, 4.5 ч	Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (рамделлит)	2	245	355

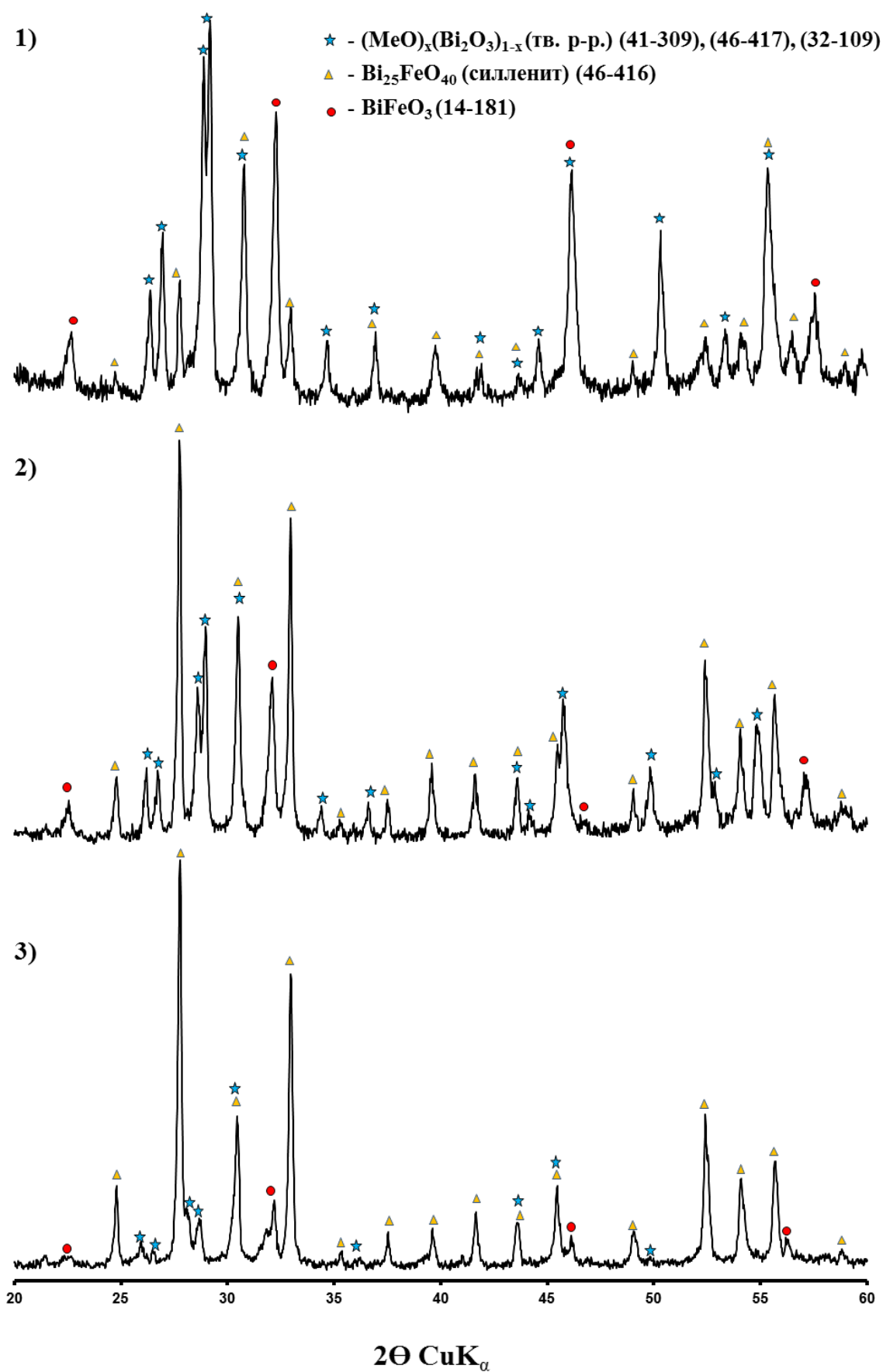
## 4. Изучение новых твёрдых электролитов на основе оксида висмута

### 4.1. Исследование композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

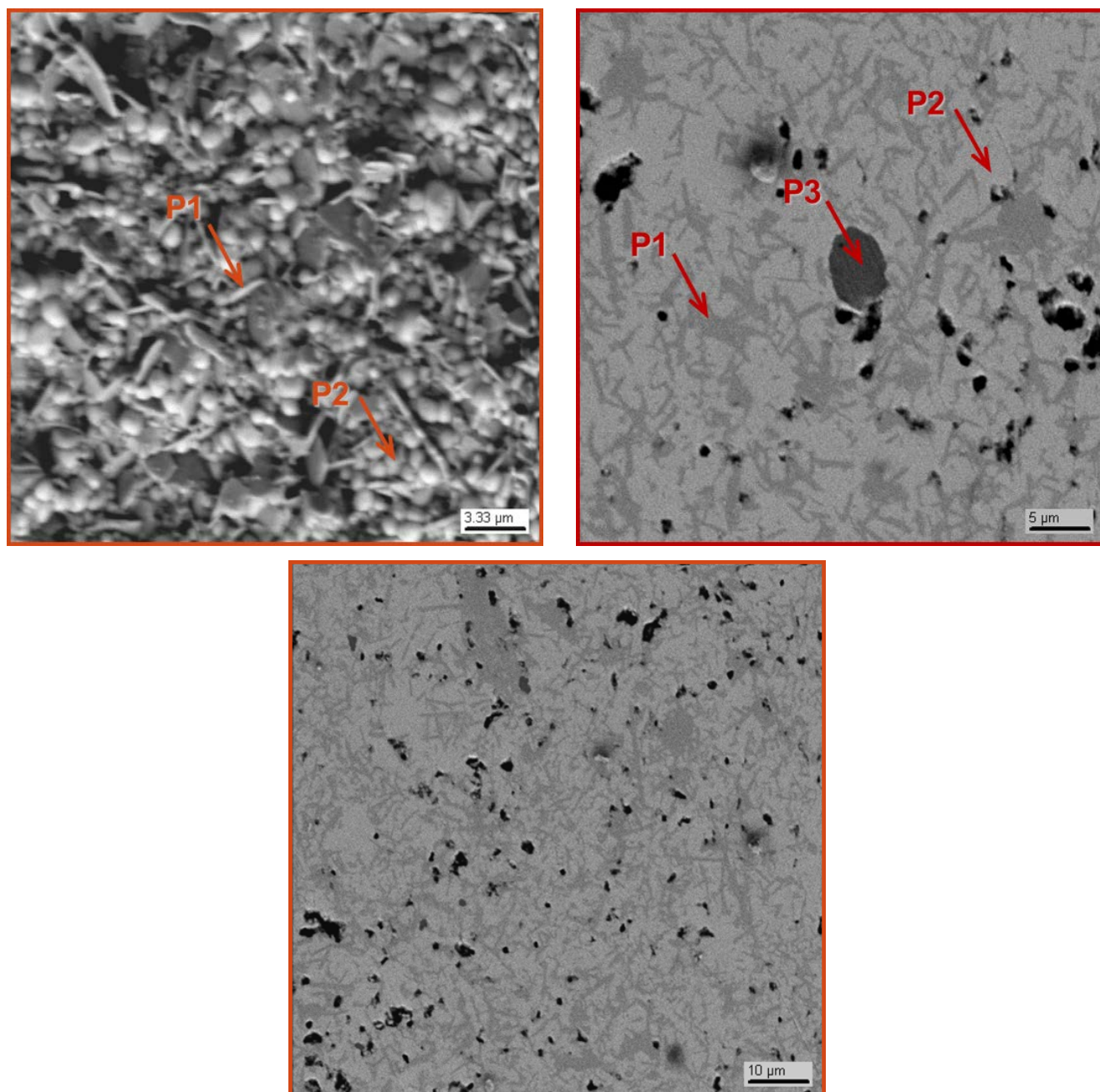
Синтез образцов в указанных системах осуществлялся методом твёрдофазного спекания и был описан в пункте 2.1.1.

Изучение фазовых равновесий в тройных системах  $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) позволило выявить новые твердые электролиты композитного типа с повышенными электрофизическими характеристиками. Изучались композиции, составы которых лежат на диагоналях  $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Оксид железа брали в пределах концентраций до 40 мол. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{BiFeO}_3$  (рисунок 4.1). При увеличении содержания железа (III) в композициях фазовый состав продукта меняется – уменьшается содержание ромбоэдрической фазы и увеличивается количество двух вышеуказанных фаз [147].

Полученные материалы были исследованы с помощью СЭМ и МРСА. На рисунке 4.2 приведены микрофотографии образца состава  $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$  показывающие, что синтезированный композит представляет собой матрицу из силленита, пронизанную по всему объему игольчатыми кристаллами  $\text{BiFeO}_3$  со средним диаметром  $\approx 200$  нм. Отдельные вкрапления фазы  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$  по результатам данного анализа составляют около 1–2 объемных 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 4.1.** Рентгенограммы образцов состава: 1)  $(\text{CaO})_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.62}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ ; 2)  $(\text{SrO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ ; 3)  $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ .

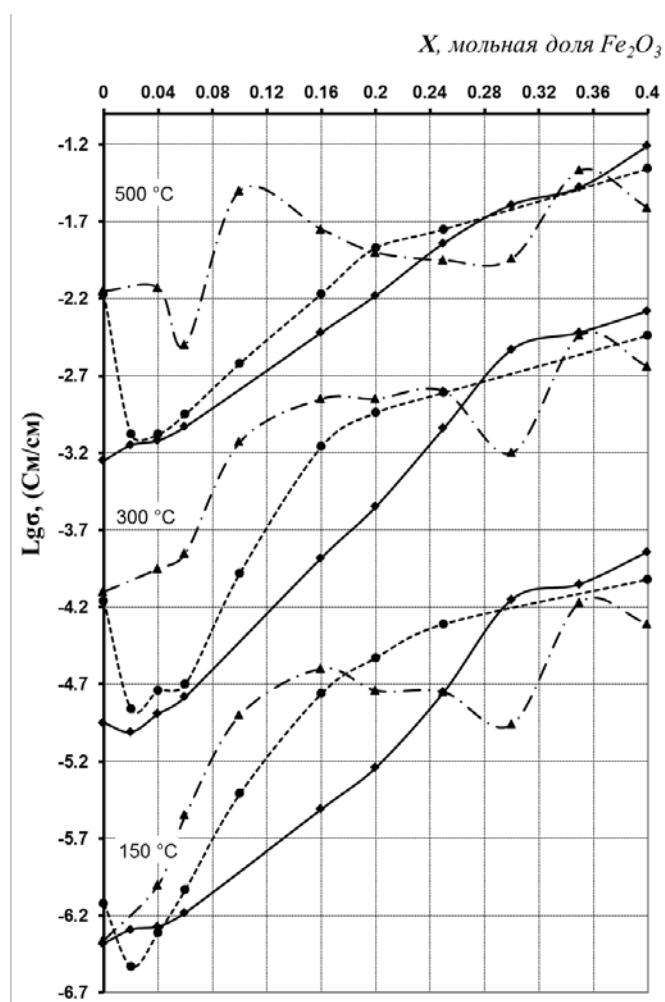


**Рисунок 4.2.** Микрофотографии (СЭМ) образца состава  $(\text{BaO})_{0.17}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.67}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.16}$ . **P1** –  $\text{BiFeO}_3$ ; **P2** –  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  (силленит);  
**P3** –  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ .

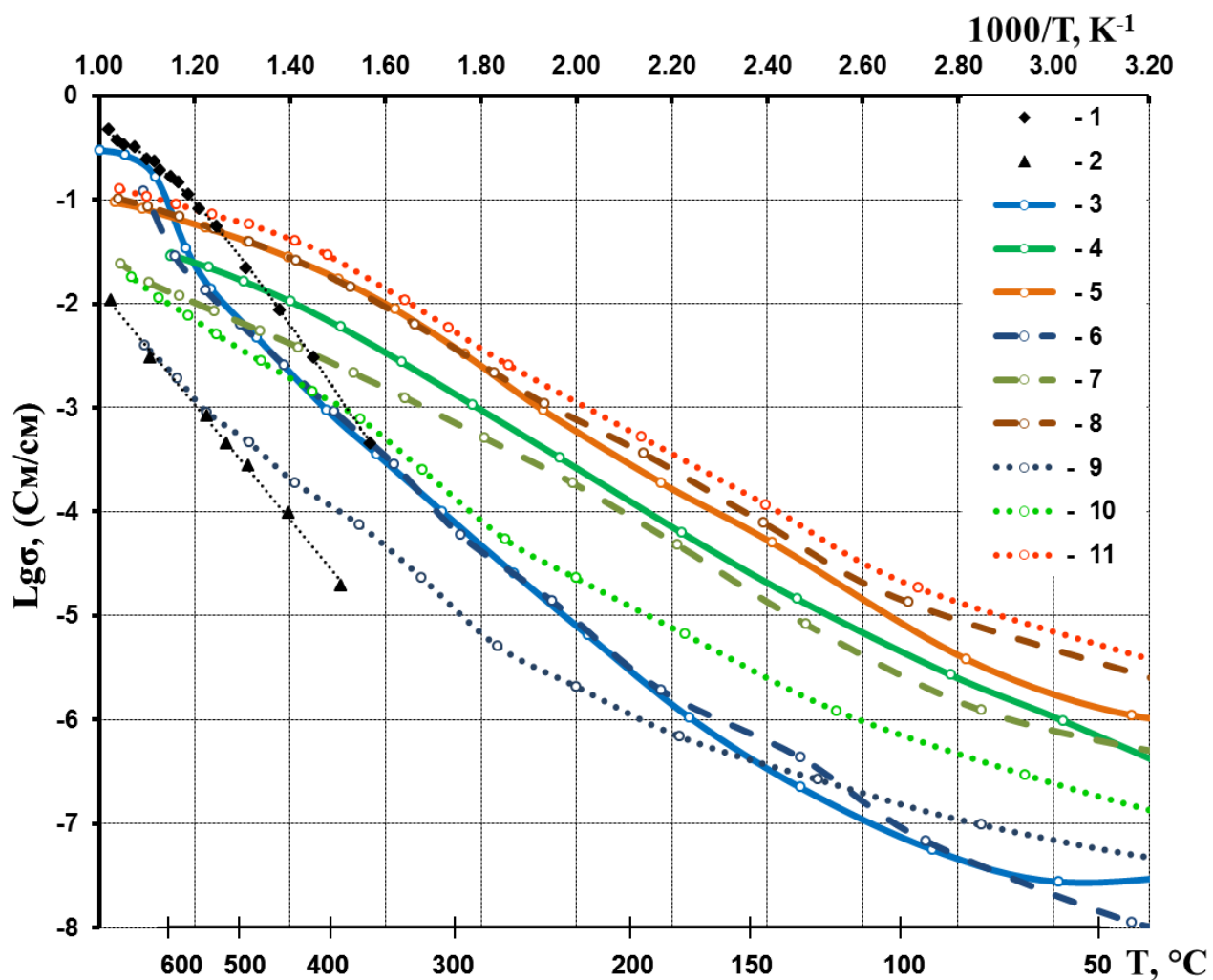


По мере увеличения содержания железа наблюдалось повышение проводимости получаемых керамических образцов, как это видно из концентрационных и температурных зависимостей (рисунки 4.3 и 4.4).

Наилучшая проводимость  $\sigma$  всех материалов, полученных в системах  $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , наблюдалась в интервале концентраций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 30 до 40 мол.%, она составила при  $300\text{ }^\circ\text{C}$   $\approx 3.6 \cdot 10^{-3}$  См/см для бариевой и стронциевой систем и  $\approx 5.2 \cdot 10^{-3}$  См/см для системы с кальцием. Полученные твёрдые электролиты имеют более высокие значения проводимости в области средних температур (менее  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с известными ТЭ на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [148].

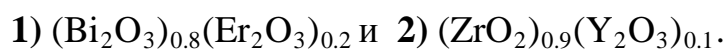


**Рисунок 4.3.** Концентрационная зависимость электропроводности композитов в разрезах:  $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (сплошная);  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (штриховая);  $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (штрихпунктирная).

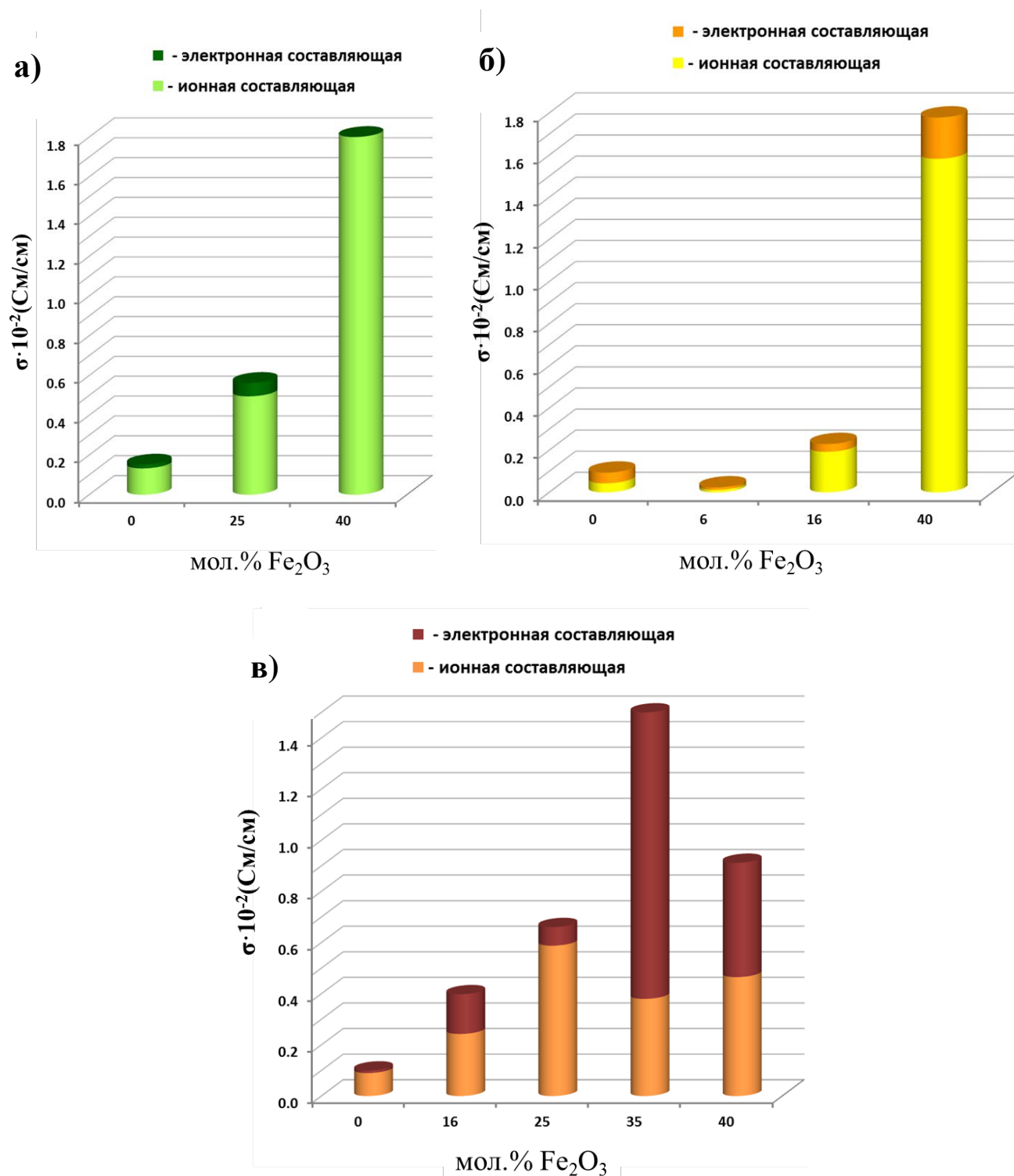


**Рисунок 4.4.** Температурная зависимость электропроводности композитов при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  мол.% в разрезах  $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ : **3)** 0; **4)** 16; **5)** 35; и  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при **6)** 0; **7)** 16; **8)** 40;  $(\text{CaO})_{0.2578}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7422} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  при **9)** 0; **10)** 16; **11)** 40.

Для сравнения приведены зависимости для ионных проводников состава:



Для ряда полученных материалов определяли доли ионной и электронной составляющих проводимости по методу Веста и Таллана. Методика описана в п. 2.2.4. Результаты представлены на рисунке 4.5.



**Рисунок 4.5.** Доля ионной и электронной составляющих проводимости для образцов, кристаллизующихся в разрезях: 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)  $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

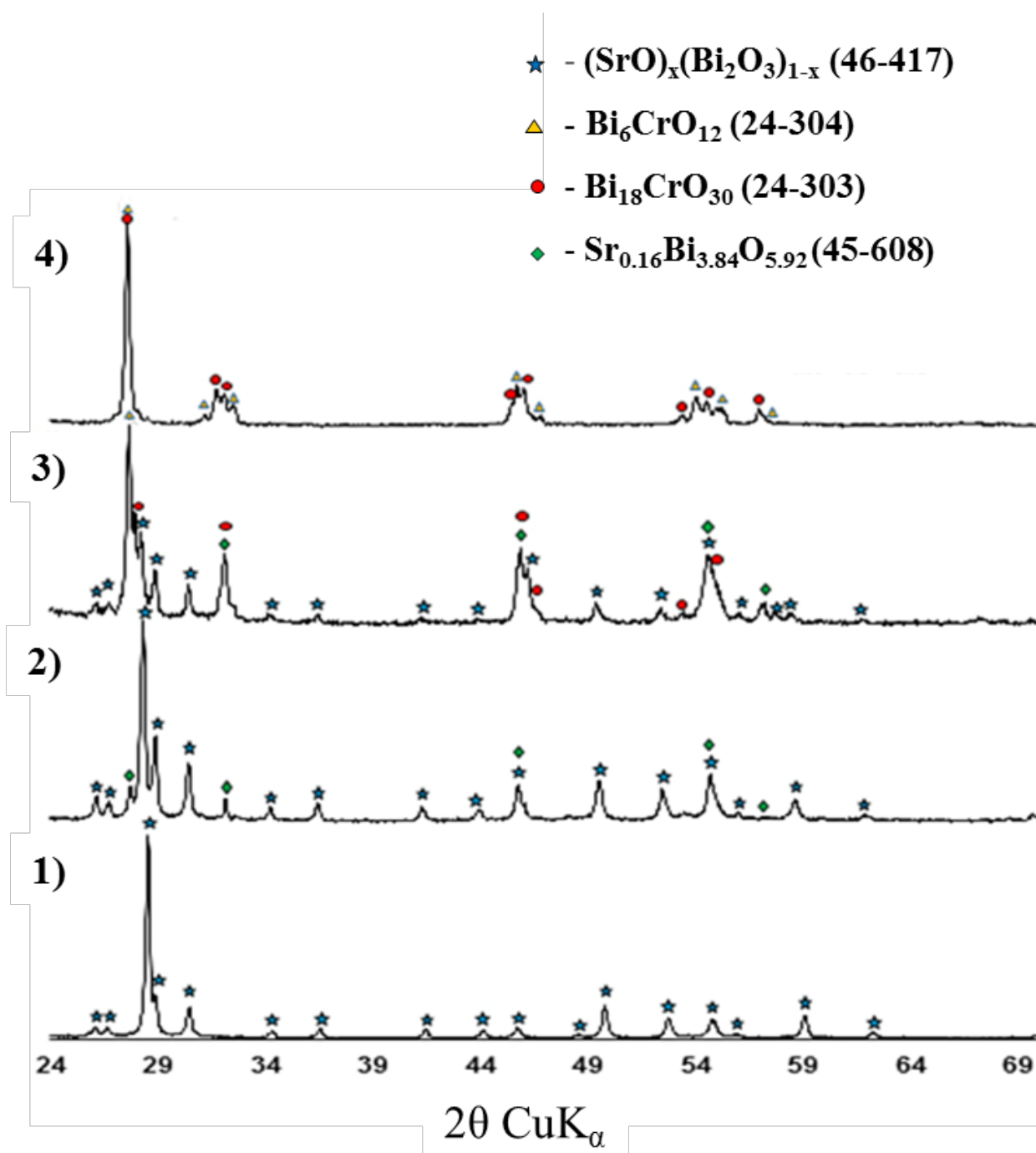
По результатам данных исследований, все полученные композиты необходимо относить к смешанным проводникам. Как видно из рисунка, повышение общей проводимости связано с изменением ионной и электронной составляющей. Наибольшая доля ионной проводимости наблюдается у высокопроводящих композитов кальциевой системы. Доля электронной части проводимости наиболее существенна у материалов с барием, где при высоких концентрациях твёрдых растворов на основе  $\text{BiFeO}_3$  она составляет 65–50 % от общей при содержании оксида железа в образце 35–40 мол. %. По-видимому, это связано с тем, что при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в образцах до 25 мол. % повышение проводимости в основном обусловлено наличием кислород проводящей ромбоэдрической фазы и её наличием на границах зерен. При ещё большем увеличении содержания оксида железа твёрдый раствор на основе  $\text{BiFeO}_3$  становится основной фазой. Непосредственно само соединение  $\text{BiFeO}_3$  проявляет свойства полупроводника с проводимостью около  $10^{-7}$  См/см до 300 °С, выше которой нагрева достаточно для преодоления запрещенной зоны, и проводимость становится близка к полученным нами значениям [149].

#### ***4.2. Изучение композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{MeO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Me = Sr, Ba)***

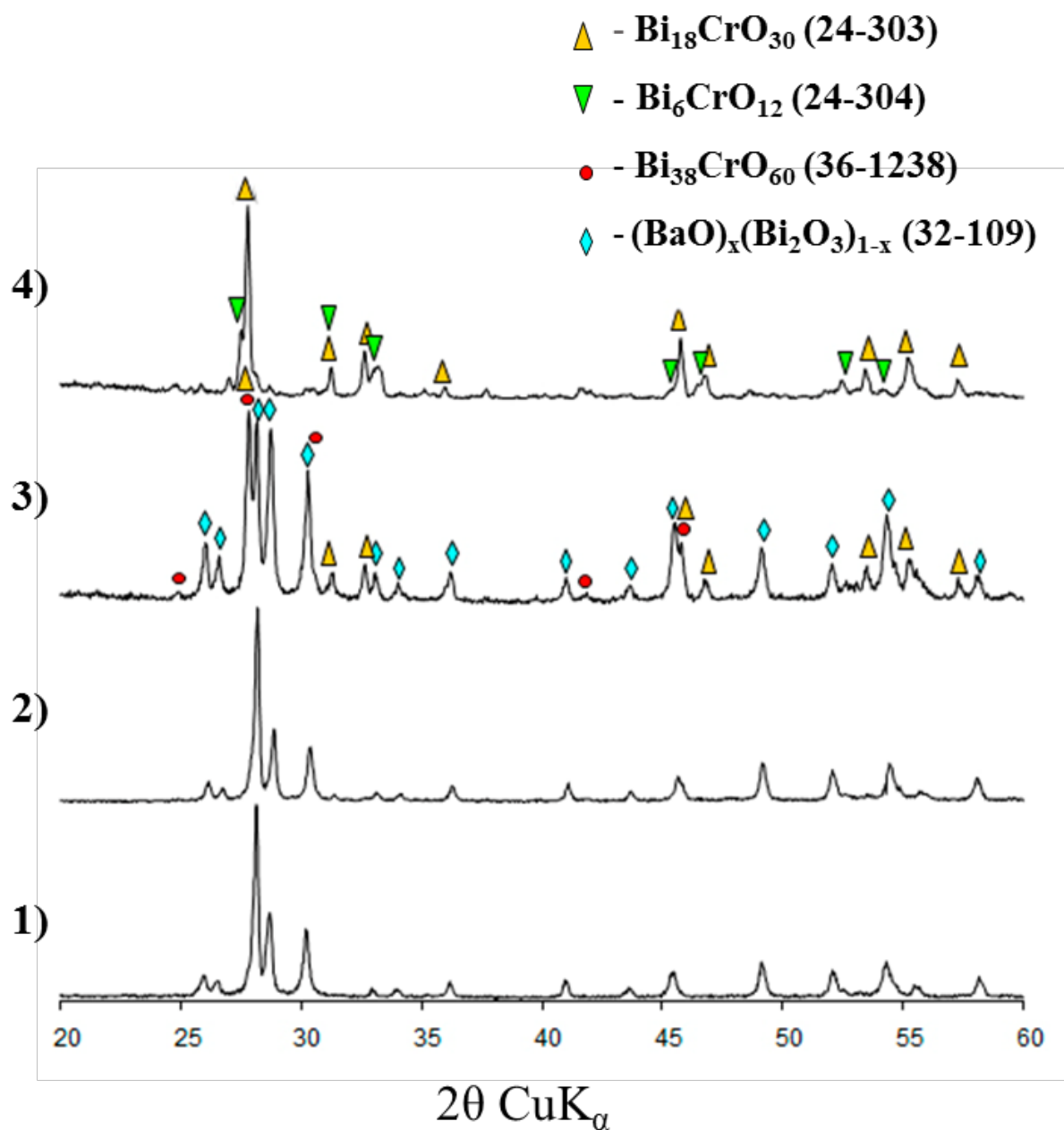
Синтез образцов в указанных системах осуществлялся так же, как и в предыдущем случае, твёрдофазным методом.

В фазу переменного состава  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$  (Me = Sr, 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 керамику в ярко-оранжевый цвет. Результаты РФА материалов после завершающей стадии обжига показали, что в системе  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  образуется смесь фаз, которая при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 2–4 мол.% состоит из

твёрдого раствора  $\beta$ -типа –  $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , соединений  $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$  и  $\text{Sr}_{0.16}\text{Bi}_{3.84}\text{O}_{5.92}$  (имеющего структуру  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ). При содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  выше 6 мол.% формируется композиция из твёрдых растворов на основе соединений  $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$  и  $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$  (рисунок 4.6). В системе  $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 2 мол.% кристаллизуется твёрдый раствор  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , далее от 4 до 8 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  образуется смесь фаз: указанный твёрдый раствор и соединения  $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$  и  $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$  (рисунок 4.7). А при увеличении содержания оксида хрома от 10 до 16 мол.% на рентгенограммах отсутствуют рефлексы ромбоэдрической фазы  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ; в этих случаях кристаллизуется смесь из твёрдых растворов на основе  $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$  и  $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$ .

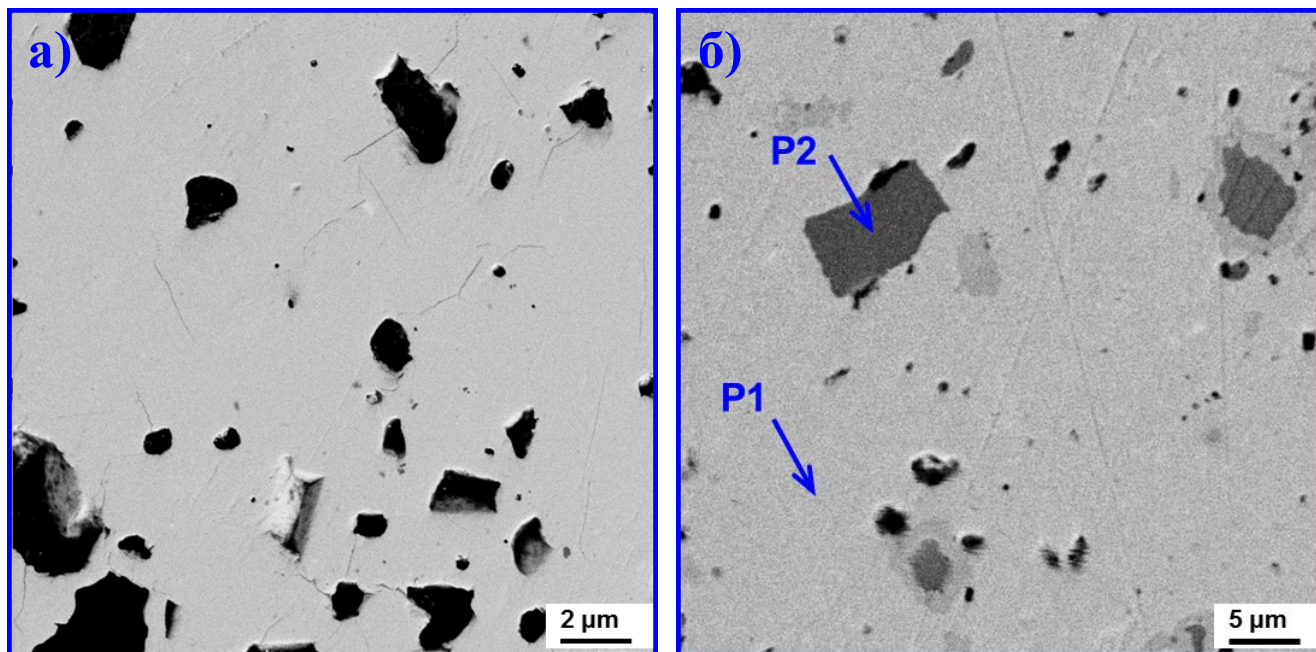


**Рисунок 4.6.** Результаты рентгенофазового анализа образцов, кристаллизующихся в разрезе  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (моль.%): 1) 0; 2) 2; 3) 4; 4) 10



**Рисунок 4.7.** Результаты рентгенофазового анализа образцов, кристаллизующихся  
 в разрезе  $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  
 при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (моль.%): 1) 0; 2) 2; 3) 4; 4) 10

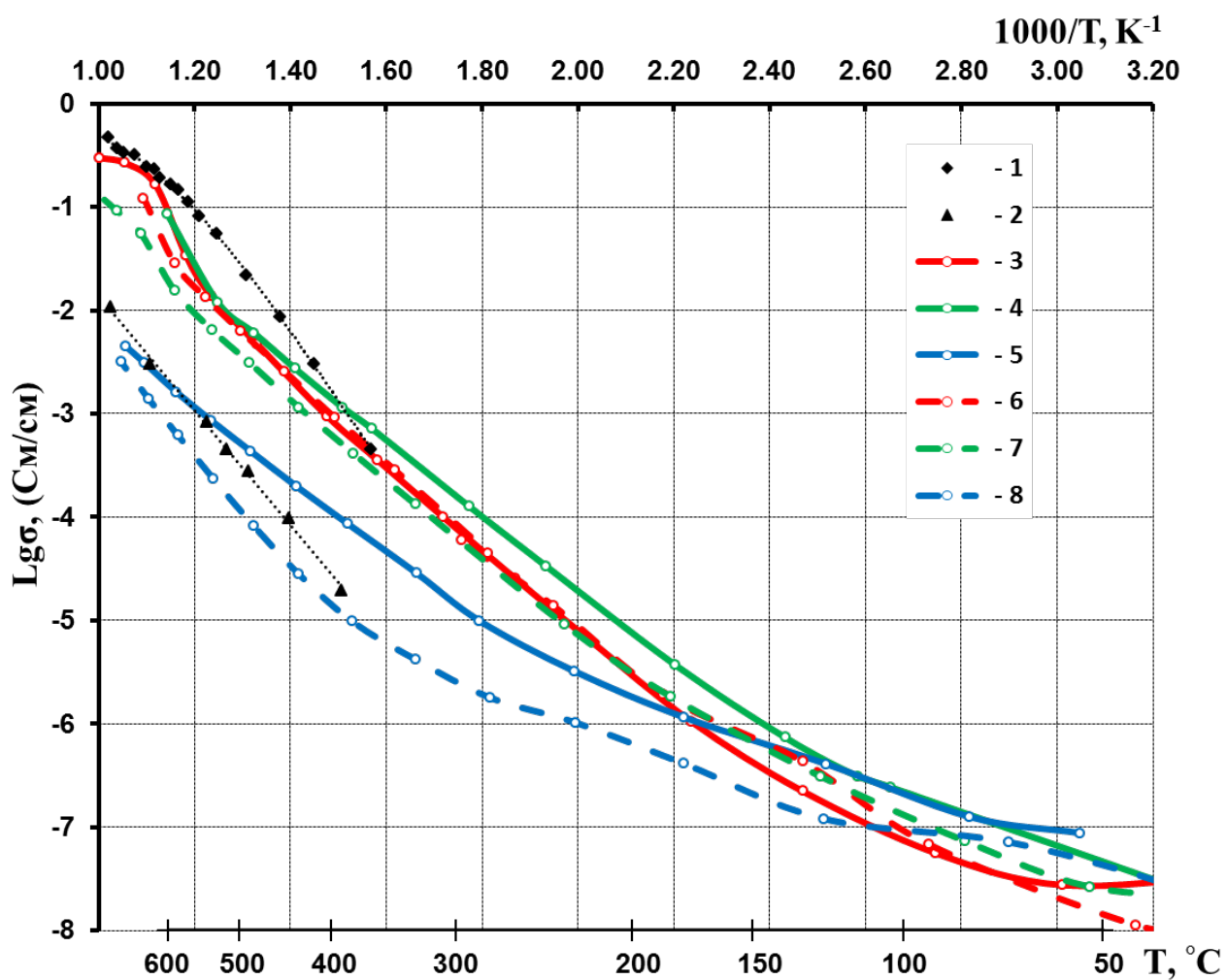
На рисунке 4.8 представлены микрофотографии некоторых образцов с различным содержанием оксида хрома. Результаты СЭМ согласуются с РФА. При небольших содержаниях хрома подтверждено образование  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Установлено, что частицы хроматов висмута расположены непосредственно в матрице указанного твёрдого раствора в виде отдельных зёрен.



**Рисунок 4.8.** Микрофотографии (СЭМ) образцов: а)  $(\text{BaO})_{0.19}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.79}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.02}$ ; б)  $(\text{BaO})_{0.19}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.04}$ . **P1** –  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ; **P2** –  $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{38}$ .

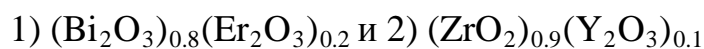
В системах  $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ниже 6 мол.%, наблюдается скачкообразное увеличение электропроводности около  $550^\circ\text{C}$ , соответствующее фазовому переходу ромбоэдрической  $\beta$ -фазы, присутствующей в композитах; кроме того, электропроводность в бариевой системе при средних температурах примерно в два раза выше исходной ромбоэдрической фазы (рисунок 4.9). В стронциевой системе наблюдается небольшое снижение уровня проводимости. Керамические образцы на основе твёрдых растворов хроматов висмута имеет примерно на порядок более низкую электропроводность, чем композиты, содержащие  $\beta$ -фазу.





**Рисунок 4.9.** Температурная зависимость электропроводности композитов при содержании  $Cr_2O_3$  мол.% в разрезах  $(BaO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8}-Cr_2O_3$ : 3) 0; 4) 6; 5) 16; и  $(SrO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8}-Cr_2O_3$  при 6) 0; 7) 6; 8) 16.

Для сравнения приведены зависимости для ионных проводников состава:



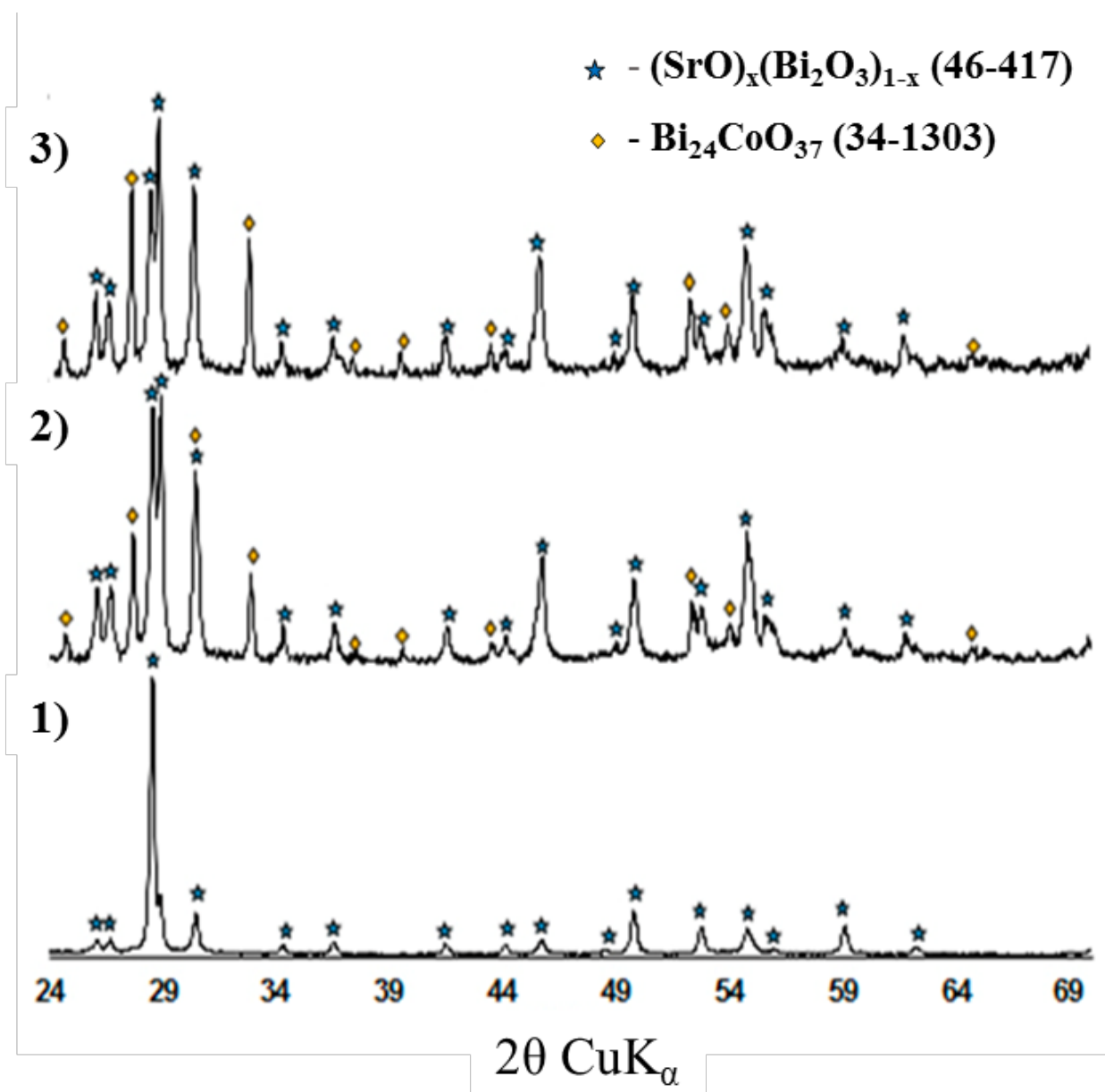
### 4.3. *Исследование композитных материалов на основе фаз, кристаллизующихся в системах $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_2\text{O}_3$ ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )*

Синтез образцов осуществлялся твердофазным методом.

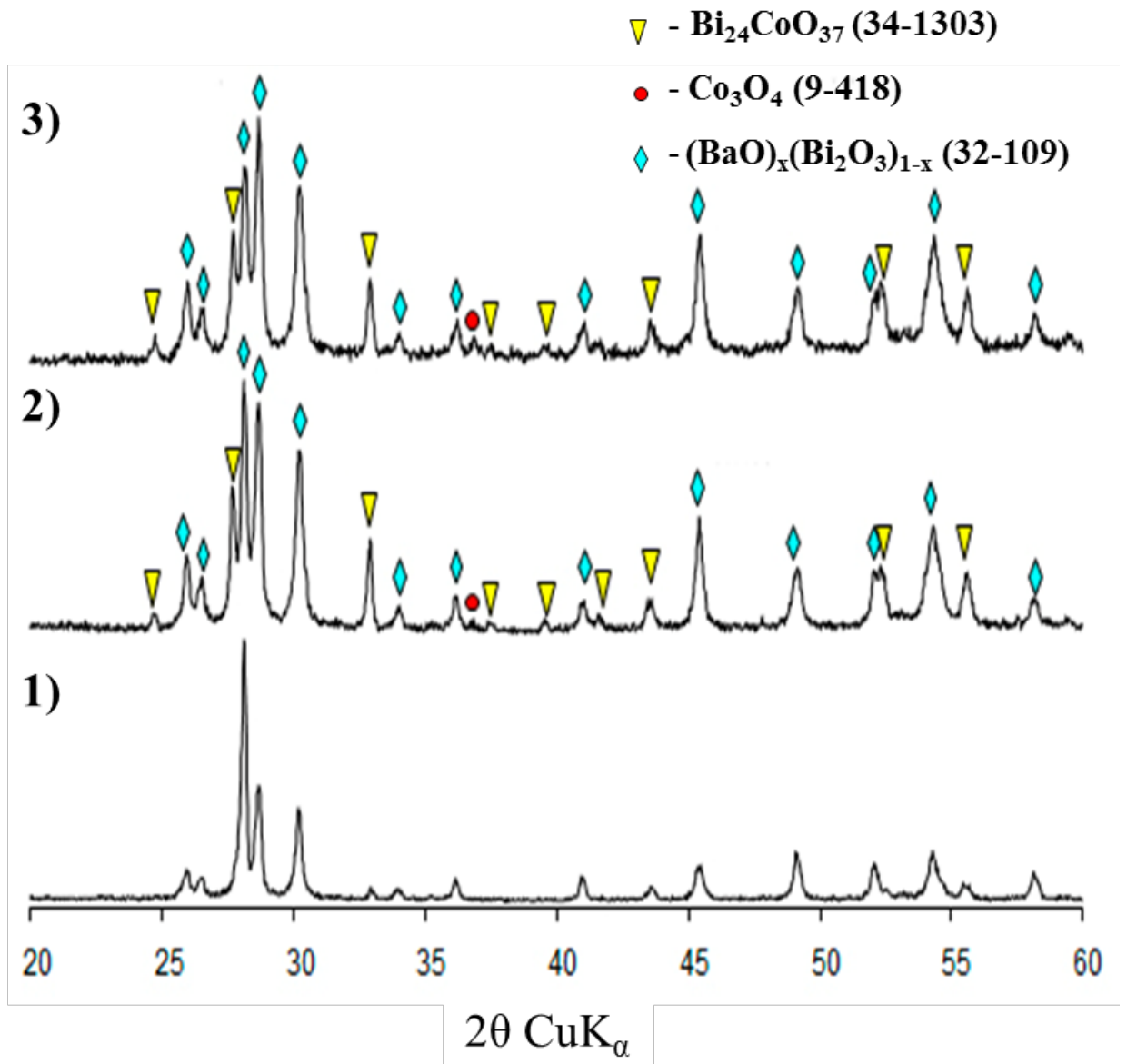
Изучались композиции, кристаллизующиеся в разрезах  $(\text{MeO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Co}_2\text{O}_3$ , ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Содержание оксида кобальта варьировали от 0 до 25 мол.%. По результатам РФА все полученные образцы представляют собой смесь фаз из двух твёрдых растворов со структурой типа силленита  $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$  и ромбоэдрического  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . В системе с барием обнаружено присутствие фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (рисунки 4.10, 4.11).

На рисунке 4.12 представлены микрофотографии 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и соединения  $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$ , имеющего структуру силленита, расположены непосредственно в матрице твёрдого раствора  $(\text{BaO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в виде отдельных зёрен. При другом содержании оксида кобальта картина не меняется.

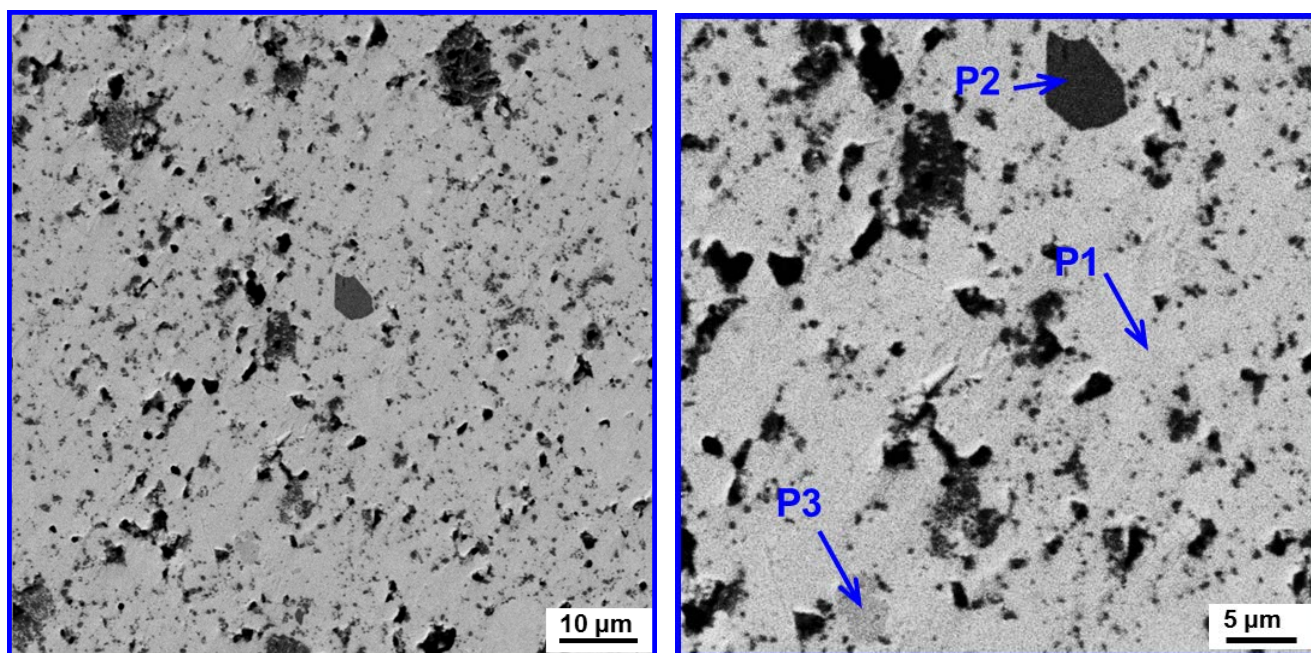
Исследование проводимости образцов в системах  $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) показало, что полученные материалы имеют близкие значения электропроводности (рисунок 4.13). В области низких температур от 100 до 350 °С их проводимость выше, чем у твёрдого раствора  $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Во всех образцах в данных системах при ~ 550 °С наблюдается скачкообразное увеличение электропроводности, соответствующее фазовому переходу ромбоэдрической  $\beta$ -фазы, присутствующей в композитах.



**Рисунок 4.10.** Результаты рентгенофазового анализа композиций, кристаллизующихся в разрезе  $(\text{SrO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Co}_2\text{O}_3$ , при содержании  $\text{Co}_2\text{O}_3$  мол.%: 1) 0; 2) 6; 3) 16

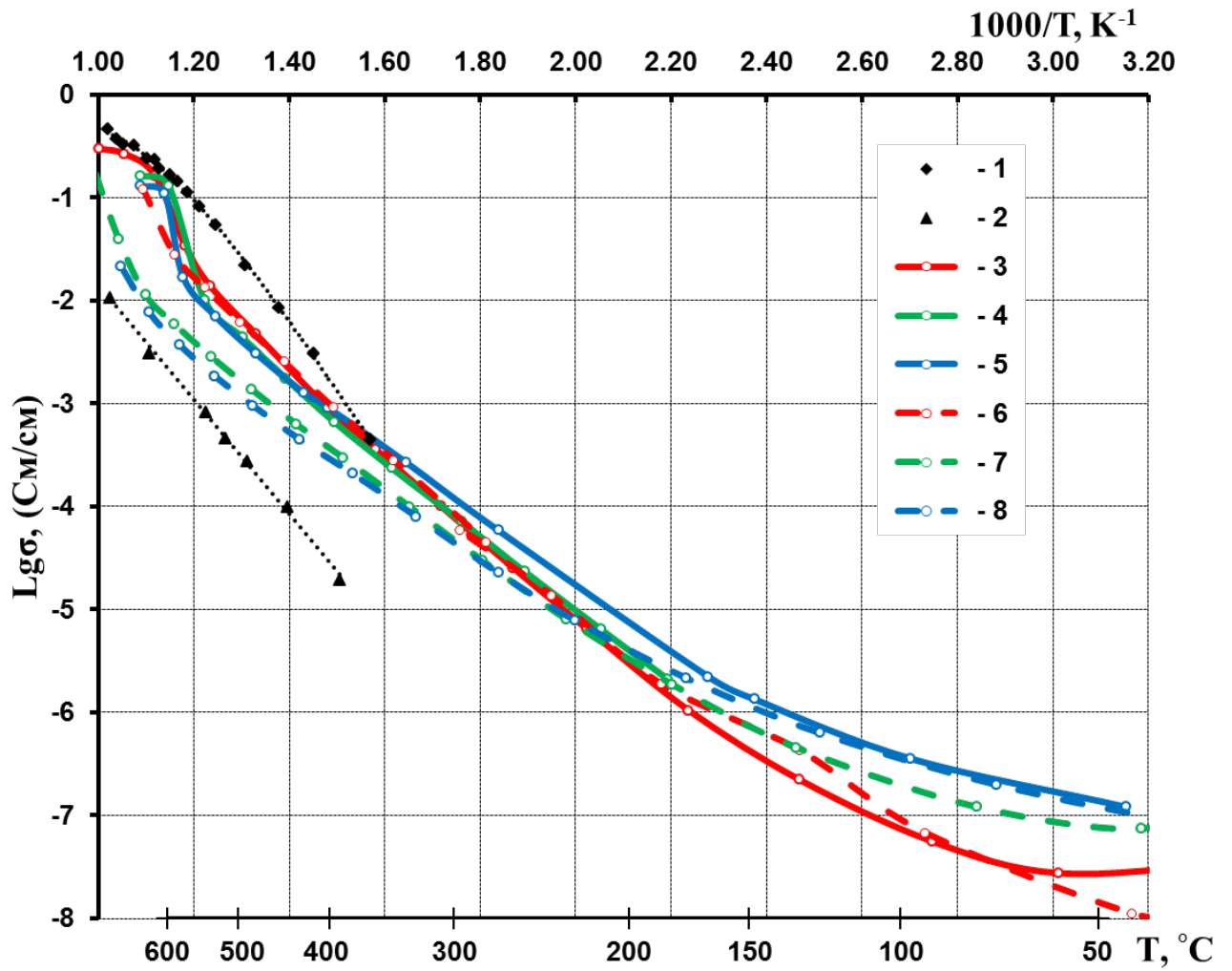


**Рисунок 4.11.** Результаты рентгенофазового анализа композиций, кристаллизующихся в разрезе  $(\text{BaO})_{0.2}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}-\text{Co}_2\text{O}_3$ , при содержании  $\text{Co}_2\text{O}_3$  мол.%: 1) 0; 2) 6; 3) 16



**Рисунок 4.12.** 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** –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; **P3** –  $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$ .



**Рисунок 4.13.** Температурная зависимость электропроводности композитов при содержании  $CO_2O_3$  мол.% в разрезах  $(BaO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8}-CO_2O_3$ : 3) 0; 4) 6; 5) 16; и  $(SrO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8}-CO_2O_3$ : 6) 0; 7) 6; 8) 16.

Для сравнения приведены зависимости для ионных проводников состава:

1)  $(Bi_2O_3)_{0.8}(Er_2O_3)_{0.2}$  и 2)  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ .

## Заключение

На основании проведённого исследования можно сделать следующие выводы:

1. Впервые изучены системы  $K_2O-Me_2O_3-SnO_2$  ( $Me = Ga, Al, Cr, In, Fe$ ) и  $Li_2O-Me_2O_3-SnO_2$  ( $Me = In, Fe$ ), где обнаружено существование твёрдого раствора со структурой типа голландита состава  $K_2Al_{2-x}In_xSn_6O_{16}$  в области концентраций  $0.6 \leq x \leq 1$ ; твёрдого раствора со структурой типа рамделлита с общей формулой  $Li_xIn_ySn_zO_8$  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  $0 < x < 1$ .
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  $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$  ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ) 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 СО и  $H_2$  при этом повышается в 3–5 раз. Реакция окисления СО на данных катализаторах протекает при температурах 250–350 °С, что ниже на 50–120 °С, чем в случае окисления СО на катализаторах, полученных твёрдофазным методом. Установлено, что среди изучаемых 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, температура 95%-окисления водорода на котором составила 120 °С.
4. Из исследованных голландитов наибольшей проводимостью обладает образец состава  $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ; при 500 °С его удельная электропроводность ( $\sigma$ ) составила  $5 \times 10^{-3}$  См/см, что выше на порядок по сравнению с изученным

раннее  $K_{1.7}Mg_{0.93}Ti_{7.11}O_{16}$  (при  $500\text{ }^{\circ}C$   $\sigma = 6.3 \times 10^{-4}$  См/см). Синтезированные твёрдые растворы со структурой типа рамделлита показали высокий уровень электропроводности ( $\sigma \approx 10^{-2} - 10^{-1.5}$  (См/см) при  $500\text{ }^{\circ}C$ ), что подтверждает перспективность их практического использования.

5. Установлено, что химическая обработка смесью  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$  при комнатной температуре не ведет к разрушению голландитовой структуры исследуемых материалов.
6. Максимальное влияние на проводимость в изучаемых твёрдых растворах систем  $(MeO)_x - (Bi_2O_3)_{1-x} - Me'_2O_3$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Me' = Fe, Cr, Co, x \leq 0.2$ ) наблюдается при введении  $Fe_2O_3$ . В интервале концентраций  $Fe_2O_3$  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  $300\text{ }^{\circ}C$ . Данные значения выше на 1–2 порядка по сравнению с исходными ромбоэдрическими фазами.
7. Определены числа переноса ряда синтезированных композитов. Показано, что изменение общей проводимости связано как с изменением ионной, так и с увеличением электронной составляющей.



## Список литературы

1. Укше, Е.А. Твёрдые электролиты / Е.А. Укше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
2. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твёрдого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. – 1 т.
3. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2010. – 2 т.
4. Чеботин, В.Н. Электрохимия твёрдых электролитов / В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
5. Мурин, А.Н. Химия несовершенных ионных кристаллов / А.Н. Мурин. – Л.: изд-во ЛГУ, 1975. – 270 с.
6. Уваров, Н.Ф. Композиционные твёрдые электролиты / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
7. Пальгуев, С.Ф. Полимерные мембраны полисурьмяных кислот. Твёрдые электролиты с протонной проводимостью / С.Ф. Пальгуев // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – № 1. – с. 3–11.
8. Электрохимия: учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия: КолоС, 2006. – 672 с.
9. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
10. Химия и технология твердофазных материалов: учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 256 с.
11. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод: Получение функциональных оксидных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. – М.: КомКнига, 2006. – 288 с.

12. Физические основы функциональной электроники: учебное пособие для вузов по группе специальностей «Электронная техника, радиотехника и связь» / А.Ф. Кравченко. – Новосибирск: ИНУ, 2000. – 444 с.
13. Гусаров, В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции / В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – В. 12. – С. 1959–1964.
14. Третьяков, Ю.Д. Химия твёрдого тела. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков // Итоги науки и техники. – 1988. – Т. 6. – С. 37–42.
15. Третьяков, Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 3–40.
16. Хагенмюллер, П. Препаративные методы в химии твёрдого тела / П. Хагенмюллер; пер. с англ. З.З. Высоцкого. – М.: Мир, 1976. – 616 с.
17. Рао, Ч.Н.Р. Новые направления в химии твердого тела: Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов / Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. – Новосибирск: Наука, 1990. – 520 с.
18. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
19. Уваров, Н.Ф. Ионная проводимость твердофазных нанокомпозитов: диссертация на соискание степени доктора химических наук: 02.00.21 / Уваров Николай Фавстович. – Новосибирск, 1997. – 335 с.
20. Shevchenko, V.Ya. Search in chemistry, biology and physics of the nanostate / V.Ya. Shevchenko. – СПб.: Изд-во «Лема», 2011. – 324 с.
21. Третьяков, Ю.Д. Основы криохимической технологии / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев. – М.: Высшая школа, 1987. – 142 с.
22. Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
23. Козлова, О.Г. Рост и морфология кристаллов / О.Г. Козлова – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 357 с.

24. Хауффе, К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности / К. Хауффе. – М.: Издательство ИЛ, 1962. – 412 с.
25. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1969. – 656 с.
26. Случинская, И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И.А. Случинская. – М.: Мир, 2002. – 376 с.
27. Вильке, К.-Т. Выращивание кристаллов / К.-Т. Вильке. – Л.: Недра, 1977. – 600 с.
28. Mohler, J.B. Electroplating for the Metallurgist, Engineer and Chemist / J.B. Mohler, H.J. Sedusky. – New York: Chemical Publishing Co. Inc., 1951. – 257 p.
29. Bard A.J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A.J. Bard, L.R. Faulk. – 2nd ed. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 856 p.
30. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1980. – 3 т.
31. Fournes, L. Preparation, properties and crystal structure of  $TiV_5S_8$  / L. Fournes, M. Vlasse, M. Saux // *Mat. Res. Bull.* – 1977. – V. 12. – P. 1–6.
32. Fujimoto, K. Crystal growth and refinement of  $K_{1.88}Ga_{1.88}Sn_{8.12}O_{16}$  hollandite-type compound / K. Fujimoto, Sh. Ito, M. Watanabe // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 1901–1904.
33. Fujimoto, K. Single crystal growth and structure refinement of hollandite-type  $K_{1.98}Fe_{1.98}Sn_{6.02}O_{16}$  / K. Fujimoto, K. Takamori, Y. Yamaguchi, Sh. Ito // *Journal of Crystal Growth.* – 2014. – V. 390. – P. 88–91.
34. Moetakef, P. Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates  $K_x(Ti,M)_8O_{16}$  where  $M = Sc-Ni$  / P. Moetakef, A.M. Larson, B.C. Hodges, P.Zavalij, K.J. Gaskell, P.M. Piccoli, E.E. Rodriguez // *J. Solid State Chem.* – 2014. – V. 220. – P. 45-53.
35. Kesson, S.E. Radius ratio tolerance factors and the stability of hollandites / S.E. Kesson, T.I. White // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 63. – P. 122–125.

36. Bursill, L.A. Structural relationships between  $\beta$ -gallia, rutile, hollandite, psilomelane, ramsdellite and gallium titanate type / L.A. Bursill // *Acta Crystallogr.* – 1979. – B35. – P. 530–538.
37. Bystrom, A. The positions of barium atoms in hollandite / A. Bystrom, A.M. Bystrom // *Acta Crystallogr.* – 1951. – V. 4. – N 5. – P. 469–480.
38. Post, G.E. Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, criptomelane and priderite / G.E. Post, R.B. Von Dreele, P.K. Buser // *Acta Crystallogr.* – 1982. – B38. – Part 4. – P. 1050–1065.
39. Beyeler, H. Crystal growth and structure properties of some hollandites / H. Beyeler // *Solid State Ionics.* – 1980. – V. 1. – N 1–2. – P. 77–86.
40. Pentinghaus, H. Crystal chemistry of hollandite  $A_xM_8(O,OH)_{16}$ ,  $x \leq 2$  / H. Pentinghaus // *Phys. Chem. Miner.* – 1978. – V. 3. – N 6. – P. 85–86.
41. Cadee, M.C. Tripling of the short axis in the hollandite structure / M.C. Cadee, A. Prodan // *Mater. Res. Bull.* – 1979. – V. 14. – N 5. – P. 613–618.
42. Watanabe, M. The effects of cation substitution on the hollandite-type structure / M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa, K. Tsukimura // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 66. – P. 56–63.
43. Bystrom, A.M. The crystal structure of ramsdellite an orthorhombic modification of  $MnO_2$  / A.M. Bystrom // *Acta Chem. Scand.* – 1949. – V. 3. – P. 163–173.
44. Morozin, B. Crystal structure of the  $Li^+$  ion conductor dilithium titanate:  $Li_2Ti_3O_7$  / B. Morozin, I.C. Mikkelsen // *Acta Crystallogr.* – 1979. – B35. – P. 798–800.
45. Izquierdo, G. Phase equilibria in the system  $Li_2O-TiO_2$  / G. Izquierdo, A.R. West // *Mater. Res. Bull.* – 1980. – V. 15. – N 11. – P. 1655–1660.
46. Watanabe, A. Crystal structure of  $LiFeSnO_4$  / A. Watanabe, Yamamurah, Y. Matsui // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1982. – V. 1. – N 3. – P. 116–118.
47. Choisnet, J. Two polymorphous lithium stannoferrites  $LiFeSnO_4$ : a ramsdellite-type and a hexagonal close-packed structure / J. Choisnet, M.

- Hervieu, B. Raveau et al. // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 40. – N 3. – P. 344–351.
48. Lacorre, Ph. Existence de la structure triramsdellite  $\text{Li}_3\text{FeSb}_2\text{O}_8$  / Ph. Lacorre, M. Hervieu, B. Raveau et al. // *Mater. Res. Bull.* – 1984. – V. 19. – N 6. – P. 693–699.
49. Grins, J. Ionic conductivity and crystal chemistry of ramsdellite-type compounds,  $\text{Li}_{2+x}(\text{Li}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Sn}_3)\text{O}_8$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$  and  $\text{Li}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Sn}_{3-x}\text{O}_8$ ,  $0 \leq x \leq 1$  / J. Grins, A.R. West // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 65. – N 2. – P. 265–271.
50. Cho, W. Relationship between electrochemical behavior and Li/vacancy arrangement in ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  / W. Cho, T. Kashiwagi, W. Ra, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro // *Electrochimica Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 1842–1850.
51. Okada, H. Synthesis of hollandites type  $\text{Rb}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  and  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$  / H. Okada, N. Kinomura // *Mater. Res. Bull.* – 1978. – V. 13. – N 10. – P. 1048–1053.
52. Reid, A.F. Single crystal synthesis by the electrolytes of molten titanates molybdates and vanadates / A.F. Reid, J.A. Watts // *J. Solid. State Chem.* – 1970. – V. 1. – N 3–4. – P. 310–318.
53. Endo, T. A new compound  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$  with hollandite type structure / T. Endo, S. Kume, N. Kinomura et al. // *Mater. Res. Bull.* – 1976. – V. 11. – N 6. – P. 609–614.
54. Sanford, S. A comparison of the photocatalytic activity of six tunneled titanates / S. Sanford, S. T. Misture, D. D. Edwards // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 200. – P. 186–196.
55. Marimuthu, K.N. Solid state studies on  $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_{16}$  ( $x = 0$  and 1) and lithium insertion into  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$  ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$  and  $\text{Ga}$ ) and  $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{NbFe}_2\text{O}_{16}$  hollandite type phases / K.N. Marimuthu, L.E. Smart, J. Berry, U.V. Varadaraju // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V. 82. – P. 672–678.

56. Mori, T. New hollandite catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene / T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura, M. Watanabe // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – V. 129. – P. L1–L7.
57. Van Thournout, M. Study of the electrochemical properties in substituted  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ramsdellite / M. Van Thournout, M. Womes, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas // *Hyperfine Interact.* – 2006. – V. 167. – P. 819–823.
58. Soares, A. On the synthesis conditions for tailoring lithium composition in ramsdellite phases: Application for Li-ion batteries / A. Soares, B. Fraise, F. Morato, C.M. Ionica-Bousquet, L. Monconduit // *J. Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 440–446.
59. Setiawati, E. Effect of annealing on the electrochemical properties of ramsdellite-type lithium titanium oxide / E. Setiawati, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, K. Saito // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 10133–10140.
60. Van Thournout, M. Metal-doped  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  with ramsdellite structure as high voltage anode for new generation Li-ion batteries / M. Van Thournout, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, C. Tessier, S. Levasseur // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 174. – P. 1270–1274.
61. Aldon, L. Neutron diffraction and Mössbauer studies of iron substituted  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  of ramsdellite-type as negative electrode for Li-ion accumulator / L. Aldon, M. Van Thournout, P. Strobel, O. Isnard, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – P. 1185–1191.
62. Satya Kishore, M.V.V.M. Electrochemical performance of  $\text{LiMSnO}_4$  ( $M=\text{Fe}$ ,  $\text{In}$ ) phases with ramsdellite structure as anodes for lithium batteries / M.V.V.M. Satya Kishore, U.V. Varadaraju, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 3981–3986.
63. Cho, W. Interfacial reaction between electrode and electrolyte for a ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  anode material during lithium insertion / W. Cho, M.-S. Park, J.-H. Kim, Y.-J. Kim // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 63. – P. 263–268.

64. Villevieille, C. Carbon modified  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ramsdellite electrode for Li-ion batteries / C. Villevieille, M. Van Thournout, J. Scoyer, C. Tessier, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, L. Monconduit // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 7080–7084.
65. Cho, W. Relationship between electrochemical behavior and Li/vacancy arrangement in ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  / W. Cho, T. Kashiwagi, W. Ra, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 1842–1850.
66. Van Thournout, M. Effect of the substitution Ti/(Fe,Ni) on the electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  as electrode materials for Li-ion accumulators / M. Van Thournout, A. Picard, M. Womes, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2006. – V. 67. – P. 1355–1358.
67. Hong Yang, L. Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the Li–Ti–O system / L. Hong Yang, C. Dong, J. Guo // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 175. – P. 575–580.
68. Corcoran, D. J.D. Hydrogen titanates as potential proton conducting fuel cell electrolytes / D. J.D. Corcoran, D.P. Tunstall, J. T.S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 297–303.
69. Ma, S. High temperature electrochemical behaviors of ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and its Fe-doped derivatives for lithium ion batteries / S. Ma, H. Noguchi // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 161. – P. 1297–1303.
70. Sakao, M. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type  $\text{K}_{0.008}\text{TiO}_2$  / M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 502–505.
71. Noami, K. Room temperature ferromagnetic behavior in the hollandite-type titanium oxide / K. Noami, Y. Muraoka, T. Wakita, M. Hirai, Y. Kato, T. Muro, Y. Tamenori, and T. Yokoya // *J. Appl Phys.* – 2010. – V. 107. – 073910.
72. Nakajima, H. Photoluminescence properties of a hollandite compound  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}$  / H. Nakajima, T. Mori, S. Awatsu, E. Kobayashi, A.B. Cruz, M.

- Watanabe // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2003. – V. 4. – N 3. – P. 247–251.
73. Mori, T. Improvement of oxidative decomposition activity on hollandite type photocatalyst against pentachlorophenol / T. Mori, M. Takahashi, T. Fujimoto, H. Nakajima, M. Watanabe // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2005. – V. 6. – P. 230–235.
74. Mori, T. Synthesis and photo-catalytic property of a hollandite-type compound ( $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ ) / T. Mori, M. Takahashi, H. Nakajima, T. Fujimoto, M. Watanabe // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 583–587.
75. Chen, F. Preparation and characterization of ramsdellite  $Li_2Ti_3O_7$  as an anode material for asymmetric supercapacitors / F. Chen, R. Li, M. Hou, L. Liu, R. Wang, Z. Deng // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 51. – P. 61–65.
76. Fujimoto, K. Preparation and characterization of hollandite thin film / K. Fujimoto, J. Suzuki, T. Mori, M. Watanabe // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 151. – P. 141–146.
77. Ogihara, T. Synthesis of  $Li_2Ti_3O_7$  Anode Materials by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Their Electrochemical Properties / T. Ogihara, T. Kodera // *Materials*. – 2013. – V. 6. – P. 2285–2294.
78. Kawaguchi, H. Synthesis and Characterization of Ramsdellite Type Lithium Titanate Anode Materials by Spray Pyrolysis / H. Kawaguchi, T. Kodera, T. Ogihara // *Key Engineering Materials*. – 2013. – V. 566. – P. 127–130.
79. Петров, С.А. Физико-химические свойства и кристаллохимия сложных оксидов группы голландита – рамсделлита: Дис. на соискание учёной степени к-та хим. наук: 05.17.11 / Сергей Алексеевич Петров. – СПб., 1994. – 171 с.
80. Yoshikado, Sh. Frequency-independent ionic conductivity of hollandite type compounds / Sh. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe, Y. Fujiki // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10. – P. 1305–1310.
81. Yoshikado, Sh. Ion conduction in one-dimensional ionic conductors  $A_{1-x}Ti_{2+x}B_{5-x}O_{12}$  (ATBO, A=Na or K and B=Al or Ga,  $x < 1$ ) / Sh. Yoshikado, T.



- Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Onoda // *Solid State Ionics*. – 1989. – V. 35. – P. 377–385.
82. Roth, R.S. Crystal chemistry of lithium in octahedrally coordinated structures III. A new structure-type in the system  $K_2O:Li_2O:TiO_2$  ( $K_xLi_xTi_{4-x}O_8$ ) / R.S. Roth, H.S. Parker, W.S. Brower // *Mater. Res. Bull.* – 1973. – V. 8. – N 3. – P. 327–332.
83. Latroche, M. New hollandite oxides:  $TiO_2$  (H) and  $K_{0.06}TiO_2$  / M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand and M. Tournoux / *J. Solid State Chem.* – 1989. – V. 81. – P. 72–82.
84. Синельщикова, О.Ю. Синтез и исследование свойств новых катализаторов на основе голландита  $K_2Ga_2Ti_6O_{16}$  / О.Ю. Синельщикова, Е.А. Власов, С.К. Кучаева, И.А. Дроздова, В.Л. Уголков, С.А. Петров // *Физ. хим. стекла*. – 2011. – Т. 37. – № 4. – С. 584–594.
85. Watanabe, M. Catalytic property of the hollandite-type 1-D ion-conductors: Selective reduction of  $NO_x$  / M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura // *Solid States Ionics*. – 1995. – V. 79. – P. 376–381.
86. Fujimoto, K. Preparation of hollandite-type  $K_xGa_xSn_{8-x}O_{16}$  thin film and  $NO$  adsorption behavior / K. Fujimoto, J. Suzuki, M. Harada, S. Awatsu, T. Mori, M. Watanabe // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 152–153. – P. 769–755.
87. Sanford, S. A comparison of the photocatalytic activity of six tunneled titanates / S. Sanford, S. T. Misture, D. D. Edwards // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 200. – P. 189–196.
88. Fan, W. Structure and magnetic properties of  $K_2NiFe_{3.5}V_{3.5}O_{16}$  with the hollandite structure / W. Fan, J. Ding, J.B. Yi, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 272–276. – P. e1801–e1803.
89. Toriyama, T. Peierls mechanism of the metal-insulator transition in ferromagnetic hollandite  $K_2Cr_8O_{16}$  / T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. V. Ushakov, D. I.

- Khomskii, S. V. Streltsov, T. Konishi, Y. Ohta // *Phys. Rev. Let.* – 2011. – V. 107. – P. 266402.
90. Ringwood, A.E. SYNROC Radioactive waste forms for the future / A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve. – Edited by W. Lutze and R.C. Ewing. – North-Holland, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1988. – 778 p.
91. Шабалин, Б.Г. Железотитанатные голландиты – матрицы для иммобилизации Cs-содержащих радиоактивных отходов: синтез и свойства / Б.Г. Шабалин, Ю.А. Титов, С.Ю. Саенко // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2012. – Т. 81. – № 5. – С. 75–80.
92. Setiawati, E. Effect of annealing on the electrochemical properties of ramsdellite-type lithium titanium oxide / E. Setiawati, M. Hayashi, M. Takahashi, T. Shodai, K. Saito // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 10133–10140.
93. Cho, W. Interfacial reaction between electrode and electrolyte for a ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  anode material during lithium insertion / W. Cho, M.-S. Park, J.-H. Kim, Y.-J. Kim // *Electrochimica Acta.* – 2012. – V. 63. – P. 263–268.
94. Soares, A. On the synthesis conditions for tailoring lithium composition in ramsdellite phases: Application for Li-ion batteries / A. Soares, B. Fraisse, F. Morato, C.M. Itonica-Bousquet, L. Monconduit // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 208. – P. 440–446.
95. Mikkelsen, I.C. Bridgman-Stockbarger crystal growth of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  / I.C. Mikkelsen // *J. Cryst. Growth.* – 1979. – V. 47. – N 5–6. – P. 331–335.
96. Yanao, J. Growth phase transition and properties of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystal / J. Yanao, Z. Yunzhi, S. Qimao // *J. Chin. Silicate Soc.* – 1985. – V. 13. – N 1. – P. 92–99.
97. Choisnet, J. Two polymorphous lithium stannoferrites  $\text{LiFeSnO}_4$  : a ramsdellite-type and a hexagonal close-packed structure / J. Choisnet, M. Hervieu, B. Raveau et al. // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 40. – N 3. – P. 344–351.

98. Aurivillius, B. An X-ray investigation of the systems CaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–O (mixed oxides with a defect oxygen lattice) / B. Aurivillius // Arkiv Kemi. Mineral. Geol. – 1943. – В. 16А. Н. 17. – С. 1–13.
99. Levin, E.M. Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E.M. Levin, R.S. Roth // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1964. – V. 68A. – N 2. – P. 197–206.
100. Шевчук, А.В. Система Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO / А.В. Шевчук, В.М. Скориков, Ю.Ф. Каргин, В.В. Константинов // ЖНХ. – 1985. – Т. 30. – № 6. – С. 1519–1522.
101. Conflant, P. Etude structurale par diffractometrie x a haute temperature du conducteur anionique Bi<sub>0.844</sub>Ba<sub>0.156</sub>O<sub>1.422</sub> / P. Conflant, J.C. Boivin, G. Nowogrocki, D. Thomas // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9–10. – Pt. 2. – P. 925–928.
102. Tilley, R.J.D. An electron microscope study of the rhombohedral phase occurring in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO system / R.J.D. Tilley // J. Solid State Chem. – 1982. – V. 41. – N 3. – P. 233–243.
103. Takahashi, T. Electrical conduction in the sintered oxides of the system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO / T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara // J. Solid State Chem. – 1976. – V. 16. – N 3/4. – P. 317–323.
104. Аносов, В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. – М.; -Л: Изд. АН СССР, 1947. – 876 с.
105. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
106. Vstavskaya, E.Yu. The Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO phase diagram / E.Yu. Vstavskaya, A.Yu. Zuev, V.A. Cherepanov // J. Phase Equilibria. – 1994. – V. 15. – N 6. – P. 573–576.
107. Conflant, P. Le diagramme des phases solides du systeme Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO / P. Conflant, J.-C. Boivin, D. Thomas // J. Solid State Chem. – 1976. – V. 18. – P. 133–140.

108. Conflant, P. Etude structurale du conducteur anionique  $\text{Bi}_{0.765}\text{Sr}_{0.235}\text{O}_{1.383}$  / P. Conflant, J.C. Boivin, D. Thomas // *J. Solid State Chem.* – 1980. – V. 35. – N 2. – P. 192–199.
109. Mercurio, D. Thermal evolution of the crystal structure of the rhombohedral  $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.375}$  phase: a single crystal neutron diffraction study / D. Mercurio, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, P. Conflant, J.C. Boivin, T. Vogt // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 112. – N 1. – P. 1–8.
110. Клинкова, Н.А. Фазовые соотношения в богатой висмутом области (80–100 мол. %  $\text{BiO}_{1.5}$ ) системы  $\text{BaO}$ – $\text{BiO}_{1.5}$  при  $P(\text{O}_2) = 0.21$  атм. / Н.А. Клинкова, В.И. Николайчик, Н.В. Барковский, В.К. Федотов // *Изв. РАН, сер. физическая.* – 2006. – Т. 70. – № 4. – С. 573–576.
111. Boivin, J.C. Crystal chemistry and electrical properties of bismuth-based mixed oxides / J.C. Boivin, D. Thomas // *Solid State Ionics.* – 1981. – V. 5. – P. 523–525.
112. Fung, K.Z. Thermodynamic and kinetic considerations for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based solid electrolytes / K.Z. Fung, H.D. Baek, A.V. Virkar // *Solid State Ionics.* – 1992. – V. 52. – P. 199–211.
113. Каргин, Ю.Ф. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства: монография / Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьин, А.В. Егорышева. – М.: типография ООО «Азбука-2000», 2004. – 316 с.
114. Maitre, A. Experimental study of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system / A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2004. – V. 25. – N 1. – P. 59–67.
115. Сперанская, Е.И. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа / Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Роде, В.А. Терехова // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая.* – 1965. – № 5. – С. 905–906.
116. Palai, R.  $\beta$ -Phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  / R. Palai, R.S. Katijar, H. Schmid et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 014110-1–014110-11.

117. Lu, J. Phase equilibrium of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  pseudo-binary system and growth of  $\text{BiFeO}_3$  single crystal / J. Lu, L.J. Qiao, P.Z. Fu et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – V. 318. – P. 936–941.
118. Горащенко, Н.Г. Выращивание монокристаллов силленитов, содержащих ионы переходных элементов / Н.Г. Горащенко, Ж.С. Кучук, А.А. Майер и др. // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор. – 1985. – С. 84–85.
119. Craid, D.C. Structure studies of some body-centered cubic phase of mixed oxides involving  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : the structures of  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  and  $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$  / D.C. Craid, N.C. Stephenson // *J. Solid State Chem.* – 1975. – V. 15. – N 1. – P. 1–8.
120. Каргин, Ю.Ф. Синтез, строение и свойства оксидных соединений висмута со структурой силленита: Дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук: 02.00.01 / Юрий Фёдорович Каргин. – М., 1998. – 305 с.
121. Dapcevic, A. Coexistence of several sillenite-like phases in pseudo-binary and pseudo-ternary systems based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  / A. Dapcevic, D. Poleti, L. Karanovic, J. Rogan, G. Drazic // *Solid State Sciences.* – 2013. – V. 25. – P. 93–102.
122. Денисов, В.М. Оксидные соединения системы оксид висмута(III)–оксид железа(III). I. Получение и фазовые равновесия / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скориков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2. – 2012. – № 5. – P. 146-167.
123. Тутов, А.Г. Новые соединения в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Me}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) / А.Г. Тутов, И.Е. Мыльникова, Н.Н. Парфенова и др. // *ФТТ.* – 1964. – Т. 6. – № 3. – С. 1240–1242.
124. MacKenzie, K.J.D. The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure / K.J.D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – P. 499–504.
125. Житомирский, И.Д. Синтез и свойства фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  / И.Д. Житомирский, С.В. Федотов, Н.Е. Скороходов, А.А. Буш, А.А. Марьин, Ю.Н. Веневцев // *ЖНХ.* – 1983. – Т. 28. – № 4. – С. 1006–1011.

126. Liu, Y.H. Phase diagram of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  system / Y.H. Liu, J.B. Li, J.K. Lianga, J. Luo, L.N. Ji, J.Y. Zhang, G.H. Rao // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – V. 112. – P. 239–243.
127. Jankovsky, O. Phase diagram of the pseudobinary system  $\text{Bi--Co--O}$  / O. Jankovsky, D. Sedmidubsky, Z. Sofer // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2013. – V. 33. – P. 2699–2704.
128. Meng, G. A new phenomenon – the inductive impedance in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  based oxygen ionic conductors / G. Meng, M. Zhou, D. Peng // *Solid State Ionics.* – 1986. – V. 18–19 – P. 756–760.
129. Allix, M. Extension of the “1201” family to strontium-rich chromite and ferrite,  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$  and  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_5$  / M. Allix, D. Pelloquin, F. Studer, N. Nguyen, A. Wahl, A. Maignan, B. Raveau // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 167, – P. 48–58.
130. Zaitsev, D.D. Phase relations in the  $\text{SrO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  system / D.D. Zaitsev, P.E. Kazin, Yu.D. Tretyakov, M. Jansen // *Inorg. Mater.* – 2003. – V. 39. – N 12. – P. 1319–1323.
131. Покатилов, В.В. Магнитные свойства и валентные состояния ионов железа в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$  / В.В. Покатилов, В.С. Покатилов, А.С. Сигов, В.М. Черепанов // *Неорг. матер.* – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 743–748.
132. Троянчук, И.О. Магнитные свойства мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $A = \text{Ca, Sr, Pb, Ba}$ ) / И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Н.В. Терешко // *Физика твёрдого тела.* – 2009. – Т. 51. – № 10. – С. 1984–1987.
133. Yu, B. Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  ceramics / B. Yu, M. Li, J. Liu, D. Guo, L. Pei, X. Zhao // *J. Physics D: Applied Physics.* – 2008. – V. 41. – P. 065003–065006.
134. Guo, Ch. TEM study of a fluorite-type  $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$  superstructure in  $\text{BiFeO}_3$  ceramics synthesized by the rapid liquid-phase sintering method / Ch. Guo, Sh. Pu, Zh. Chen, M. Li, J. Cao, H. Zou // *Ceram. Intern.* – 2010. – V. 36. – P. 507–512.

135. Пронин, А.А. Низкочастотный динамический отклик висмут-стронциевого феррита  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  / А.А. Пронин, В.И. Торгашев, А.А. Буш, Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 3. – С. 468–472.
136. Soitah, T.N. Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  doping on structural, optical and electrical properties  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  thin films / T.N. Soitah, Ch. Yang // Current Applied Physics. – 2010. – V. 10. – P. 724–728.
137. Sammes, N.M. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity / N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger // J. Europ. Ceram. Soc. – 1999. – V.19. – P. 1801–1826.
138. Cabot, A.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a selective sensing material for NO detection / A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J.R. Morante // Sensors and Actuators B. – 2004. – V. 99. – P. 74–89.
139. 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 // Физ. Хим. Стекла. Письма в журнал. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 894–898.
140. 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 // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2013. – V. 68. – № 3. – P. 495–499.
141. 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 // ЖПХ – 2015. – Т. 88. – № 2. – С. 169–173.
142. Boyce, I.B. Anisotropic conductivity in a channel-structured superionic conductors:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  / I.B. Boyce, I.C. Mikkelsen // Solid State Commun. – 1979. – V. 3. – N 10. – P. 741–745.
143. Яворский, Б.М. Справочник по физике / Б.М. Яворский, А.А. Детлаф. – М.: Наука, 1971. – 939 с.

144. Mori, T. Photocatalytic decomposition of trichloroethylene and nitrate ion in water on hollandite-type catalysts / T. Mori, J Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe // *J. Mater. Synthesis and Processing*. – 1998. – V. 6. – N 5. – P. 329–333.
145. Григорьева, Л.Ф. Некоторые кристаллохимические особенности голландитовых фаз, кристаллизующихся в системах  $K_2O-MeO (Me_2O_3)-TiO_2$  ( $Me = Mg^{2+}, Ga^{3+}, Zn^{2+}$ ),  $Me'_2O-MgO-TiO_2$  ( $M' = Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ) / Л.Ф. Григорьева, С.А. Петров, И.Ю. Сазеев, С.К. Филатов // *Неорган. матер.* – 1994. – Т. 30. – № 7. – С. 963–966.
146. Shanon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shanon, C.T. Prewitt // *Acta Crystallogr.* – 1967. – В 356. – Н. 5. – P. 925–946.
147. Мезенцева, Л.П. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе  $Bi_2O_3-BaO-Fe_2O_3$  / 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 // *Физ. Хим. Стекла.* – 2012. – Т. 38. – № 5. – С. 665–675.
148. Мезенцева, Л.П. Синтез и электрофизические свойства композиций в системе  $Bi_2O_3-BaO-Fe_2O_3$ . / 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.
149. Садыков, С.А. Влияние термообработки на структуру и свойства нанопорошка  $BiFeO_3$  / С.А. Садыков, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева, М.Х. Рамаданов, Н.М.-Р. Алиханов, В.В. Самсонова, С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.М. Эмиров, А.Х.Д. Хашафа // *ФТТ*. – 2016. – Т. 58. – № 5. – С. 929–936.