

**ЛАДЕНКОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  (ГДЕ  $M^I$  –  
ЩЕЛОЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga)**

**02.00.01 – неорганическая химия**  
химические науки

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород  
2013

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Князев Александр Владимирович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Караксина Элла Владимировна**  
доктор химических наук  
(Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН)

**Воротынцев Владимир Михайлович**  
доктор химических наук, профессор  
(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_\_\_ час.  
на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Основным направлением данного исследования является получение и изучение сложных оксидных титансодержащих соединений системы  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga). В этой системе возможно образование соединений, кристаллизующихся в структурных типах голландита, фройденбергита, шпинели, тридимита и феррита кальция.

Наиболее интересными объектами для нашего исследования являются соединения со структурой голландита в связи с широким спектром свойств.

Предыдущие исследования выявили большую область возможного применения соединений со структурой голландита. Это огнеупоры, ионные проводники, катализаторы, неорганические сорбенты, матрицы для захоронения радиоактивных отходов. Поэтому их комплексное исследование носит не только научный, но и практический интерес. Однако в литературе практически отсутствуют системные структурные исследования, термодинамические и спектроскопические данные, а также сведения о фазовых переходах. Кроме того, информация о голландитах носит разрозненный и противоречивый характер.

### Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы является получение и комплексное физико-химическое изучение сложных тройных оксидных соединений системы  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga) кристаллизующихся в различных структурных типах.

Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

1. синтез соединений в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$ ;
2. изучение кристаллической структуры методами полнопрофильного рентгеновского анализа и колебательной спектроскопии;
3. определение кристаллохимических границ существования фаз;

4. исследование термической устойчивости и теплофизических свойств соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгенографии;

5. установление связи между составом, строением и свойствами полученных соединений;

6. определение термодинамических функций соединения со структурой голландита;

7. получение материалов на основе синтезированных соединений и исследование их гидролитической устойчивости.

### **Научная новизна работы**

1. Синтезировано 22 соединения в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga) из них 9 впервые - это  $LiAlTiO_4$ ,  $Cs_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ,  $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Al_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Ga_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Ga_2Ti_6O_{16}$ ;

2. уточнена структура пяти полученных соединений методом Ритвельда;

3. проведено ИК и КР спектроскопическое исследование соединений системы  $M^I_2O-Al_2O_3-TiO_2$  (где  $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs), определены спектроскопические характеристики исследуемых соединений;

4. проведено исследование теплового расширения полученных соединений методом высокотемпературной рентгенографии и выявлено влияние химического состава соединения на анизотропию теплового расширения;

5. впервые определена стандартная энтропия образования соединения  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ;

6. выполнено исследование железосодержащих соединений с помощью Мёссбауэровской спектроскопии;

7. проведено испытание на выщелачивание керамик на основе соединений  $Cs_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $Cs_2Cr_2Ti_6O_{16}$ .

## **Теоретическая и практическая значимость**

Работа представляет собой системное исследование тройных титансодержащих оксидов. Экспериментальный материал, полученный в результате данного исследования, по свойствам указанных соединений может быть включен в соответствующие справочные издания и учебные пособия по кристаллохимии, неорганической и физической химии. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы данные о спектроскопических и термических характеристиках изучаемых соединений, а также их связи с составом и строением титансодержащих оксидов могут быть использованы при разработке новых материалов для различных отраслей промышленности и техники.

## **Основные положения выносимые на защиту**

1. Методика синтеза соединений, образующихся в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga);
2. изучение структуры соединений методами Ритвельда, ЯГР и колебательной спектроскопии, кристаллохимическая систематика, закономерности структурообразования и границы существования соединений, образующихся в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$ ;
3. высокотемпературные исследования сложных тройных титансодержащих оксидов различных структурных типов в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$ , термическая устойчивость;
4. результаты, полученные методом адиабатической вакуумной калориметрии, по определению энтропии образования и анализ полученных термодинамических функций;
5. исследование выщелачивания цезия из соединений со структурой голландита.

## **Степень достоверности полученных результатов**

Достоверность полученных результатов исследований была подтверждена апробацией работы, а также использованием комплекса

современных приборов и физико-химических методов анализа неорганических соединений с высокой точностью.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции «Череповецкие научные чтения – 2010» (Череповец, 2010г.), 21st IUPAC International conference on Chemical Thermodynamics ICCT-2010 (Tsukuba, Japan, 2010г.), International Seminar on Chemistry 2011 «Chemistry for a Better Future» (Bandung, Indonesia, 2011г.), а также на различных региональных конференциях.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК. Одна статья направлена в печать: А.В. Князев. Высокотемпературные рентгеновские исследования соединений в системе  $M_2O-Ga_2O_3-TiO_2$  / А.В. Князев, **И.В. Ладенков**, С.С. Князева. // Журнал неорганической химии. - 2014.

### **Личный вклад автора**

Диссертант непосредственно участвовал в исследовании соединений на всех этапах, начиная с постановки задач и выполнения всего объема экспериментов и заканчивая обсуждением и оформлением результатов.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 117 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 107 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 37 рисунков и 16 таблиц.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами

неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

### **Основное содержание работы**

**Глава I. Общие сведения о структуре, свойствах и основных областях применения соединений образующихся в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga) (литературный обзор)**

В главе I представлены имеющиеся в литературе сведения о структурных типах в рамках системы  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga), и освещены ранее известные данные о синтезе, строении, физико-химических исследованиях и практическом применении всех классов соединений.

Особое внимание в литературном обзоре уделено соединениям со структурой голландита как наиболее значимым объектам исследования. Однако, несмотря на широкий спектр свойств и большую область возможного применения голландитоподобных соединений, в литературе практически отсутствуют структурные исследования, термодинамические, спектроскопические данные, сведения о фазовых переходах, а так же практически нет данных об основных характеристиках, позволяющих прогнозировать поведение материалов в условиях их эксплуатации, например, о теплофизических свойствах. Отмечено, что отсутствие системного подхода не позволяет полно представить все многообразие возможных фаз со структурой голландита и всевозможных свойств данных соединений.

На основании обобщения существующих литературных данных были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

### **Глава II. Реактивы, аппаратура, методы исследования и анализ**

В главе II проведено описание используемых реактивов и методов исследования полученных соединений.

Элементный анализ проводили с помощью метода энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Shimadzu EDX-900HS (диапазон определяемых элементов: от  $_{11}Na$  до  $_{92}U$ ).

Фазовую индивидуальность соединений контролировали методом порошковой рентгенографии с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK $\alpha$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02°, в интервале 2 $\theta$  10°–60°. Высокотемпературные рентгенографические исследования в интервале температур 298 – 1173К проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, оснащенный тепловой приставкой Shimadzu HA-1001. Съемка рентгенограмм осуществлялась в алундовой кювете в интервале углов 2 $\theta$  10-60° с шагом сканирования 0.02°. Для расчета коэффициентов теплового расширения использовали программное обеспечение DTC. Построение фигур (диаграмм) теплового расширения проводили в программе КТР. ИК спектры соединений с общей формулой M<sup>I</sup><sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> регистрировались на фурье-спектрометре Biorad 575С. Для регистрации КР спектров указанных соединений использовали дисперсионный КР спектрометр BRUKER 110/S с Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны равной 1064 нм в качестве источника возбуждения. Ввиду люминесценции КР-спектры для соединений CsAlTiO<sub>4</sub> и LiAlTiO<sub>4</sub> регистрировались на спектрометре Renishaw с конфокальным микроскопом и лазером с длиной волны в 830 нм. Термические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram Labsys при скорости нагрева и охлаждения 10 град/мин в атмосфере аргона. Изучение теплоемкости в интервале температур 7-300К осуществлялось на теплофизической автоматизированной установке БКТ – 3.0. Мёссбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мёссбауэровском спектрометре MC1104EM производства ЗАО «Кордон». Источниками  $\gamma$ -излучения служил <sup>57</sup>Со в матрице металлического родия с активностью 3 и 35 мКи производства ЗАО «РИТВЕРЦ». Для изучения гидролитической устойчивости голландитов исследована выщелачиваемость цезия из образцов Cs<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> и Cs<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Эксперимент проводили в аппарате Сокслета в деионизованной воде в динамическом режиме при T = 363К. Анализ проб проводили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра AA-6300 фирмы Shimadzu.



**Глава III. Синтез, строение и физико-химические свойства сложных тройных оксидных соединений системы  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga)**

В качестве основного метода получения образцов был выбран высокотемпературный твердофазный синтез ввиду ряда причин, среди которых простота и удобность проведения метода, относительная дешевизна исходных реагентов и ресурсов и возможность по окончании получать формованные материалы. Так же при увеличении времени проведения синтеза можно получить высококристаллический образец, что облегчает уточнение его кристаллической структуры.

Таблица 1. Химический состав соединений, образующихся в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$ .

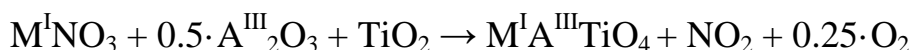
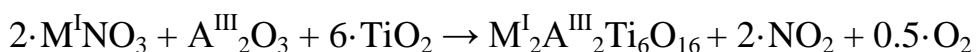
Соединение	Пр.гр.	Химический состав					
		$M^I_2O$		$A^{III}_2O_3$		$TiO_2$	
		найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
<b>LiAlTiO<sub>4</sub>*</b>	Fd3m	10.0	10.25	35.0	34.97	55.0	54.78
<b>CsAlTiO<sub>4</sub></b>	Imma	52.0	51.85	19.0	18.76	29.0	29.39
<b>Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	C2/m	9.5	9.64	16.0	15.85	74.5	74.51
<b>K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	14.0	13.95	15.0	15.10	71.0	70.95
<b>Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	24.5	24.34	13.0	13.27	62.5	62.39
<b>Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	32.5	32.66	12.0	11.82	55.5	55.52
<b>LiCrTiO<sub>4</sub></b>	Fd3m	8.5	8.75	44.5	44.49	47.0	46.78
<b>Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	9.0	8.94	22.0	21.93	69.0	69.16
<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	13.5	12.99	20.5	20.95	66.0	66.09
<b>Rb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	22.0	22.85	19.0	18.58	59.0	58.60
<b>Cs<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	30.5	30.86	17.0	16.65	52.5	52.51
<b>LiFeTiO<sub>4</sub></b>	Fd3m	8.5	8.55	45.5	45.72	46.0	45.73
<b>NaFeTiO<sub>4</sub></b>	Pnma	16.0	16.25	41.5	41.87	42.5	41.88
<b>Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	C2/m	9.0	8.84	23.0	22.78	68.0	68.37
<b>K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	13.0	12.85	22.0	21.78	65.0	65.37
<b>Rb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	22.5	22.64	19.5	19.34	58.0	58.03
<b>Cs<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	30.5	30.61	17.5	17.34	52.0	52.05
<b>LiGaTiO<sub>4</sub></b>	Fd3m	8.0	7.92	49.5	49.70	42.5	42.37
<b>Na<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	C2/m	8.5	8.50	25.5	25.72	66.0	65.78
<b>K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	12.5	12.38	24.5	24.63	63.0	62.99
<b>Rb<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	22.0	21.90	22.0	21.95	56.0	56.15
<b>Cs<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>*</b>	I4/m	30.0	29.71	20.0	19.76	50.0	50.53

\* - соединения полученные впервые

Таблица 2. Кристаллографические параметры соединений, полученные методом Ритвельда

Соединение	Пр.гр.	Параметры эл. ячейки		Факторы недостоверности, %	
		a, Å	c, Å	$R_{wp}$	$R_p$
<b>LiAlTiO<sub>4</sub></b>	Fd3m	8.355(2)	-	4.38	2.98
<b>K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	10.042(1)	2.937(1)	6.19	3.61
<b>Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	10.090(2)	2.935(1)	5.44	3.37
<b>Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	10.188(1)	2.946(1)	8.33	4.91
<b>K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	I4/m	10.138(2)	2.979(1)	2.04	1.27

Синтез проводили в несколько стадий между нитратом щелочного элемента, оксидом или нитратом трехвалентного элемента и оксидом титана по следующим реакциям:



Первую стадию проводили при температуре 500°C для разложения нитратов, а затем проводили сам синтез в течение 12 часов при температуре от 700°C до 900°C для шпинелей, и 1250°C - для всех остальных структурных типов. Перед каждой стадией и каждые 1-2 часа термической обработки проводилось тщательное диспергирование реакционной смеси в агатовой ступке с целью увеличения равномерности протекания реакции во всем объеме. Фазовая индивидуальность и элементный состав полученных соединений подтверждались методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

В результате данной работы методом высокотемпературного твердофазного синтеза получено 22 индивидуальных соединения, из них 9 – синтезированы впервые. В таблице 1 они обозначены звездочкой.

По результатам литературного обзора и наших данных в рассматриваемой системе установлено образование соединений, кристаллизующихся в 5 структурных типах. Наименее изученными являются соединения принадлежащие структурному типу минерала голландита.

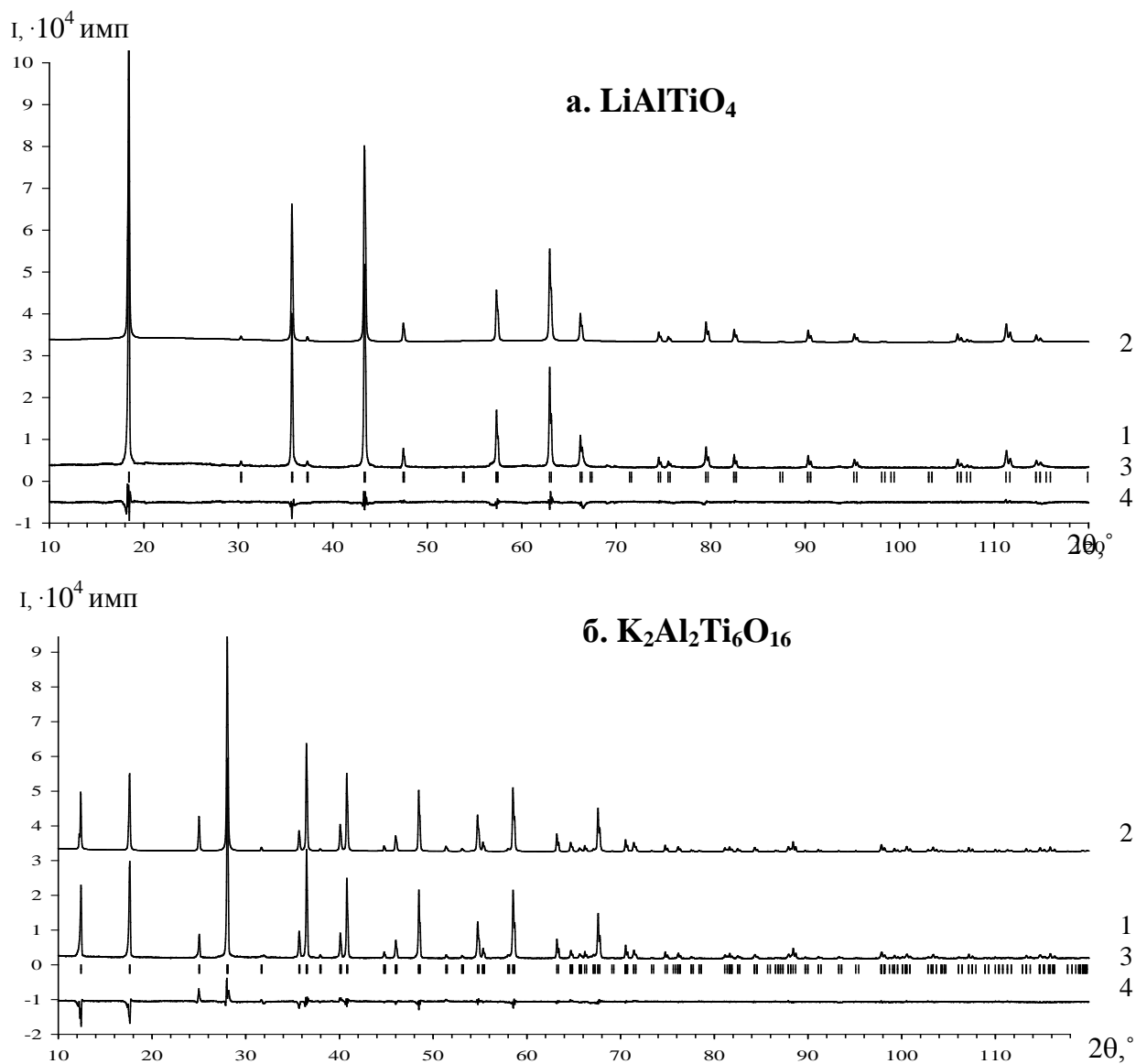


Рисунок 1. Экспериментальные (1), вычисленные (2), разностные (4) рентгенограммы и положения брэгговских рефлексов (3) для соединений: **а.**  $\text{LiAlTiO}_4$  структурный тип шпинели ( $Fd3m$ ), **б.**  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  структурный тип голландита ( $I4/m$ )

Изучение структуры соединений является одной из фундаментальных и наиболее важных задач в химии кристаллических соединений. Как следствие, для получения более полной структурной информации нами был проведен полнопрофильный рентгеновский анализ 5 соединений. Это соединения состава  $\text{LiAlTiO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  (см. таблицу 2). Данные соединения выбраны для того, чтобы:

- уточнить и описать структуру вновь полученных соединений;

• для выявления закономерностей, протекающих в структуре при изменении низзарядного катиона  $M^I$  в рамках одного ряда, в частности ряда алюмотитанатов.

В качестве примера на рисунке 1 приведены экспериментальные, рассчитанные, штрих и разностные рентгенограммы соединений  $LiAlTiO_4$  (структурный тип минерала шпинели пространственная группа  $Fd3m$ ) и  $K_2Al_2Ti_6O_{16}$  (структурный тип минерала голландита пространственная группа  $I4/m$ ).

Изучение структуры проводили с помощью метода Ритвельда. Найдены координаты и изотропные тепловые параметры атомов.

Как видно из рисунка, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных рентгенограмм, что так же подтверждается и значениями R-факторов (см. таблицу 2).

По полученным кристаллографическим данным были построены фрагменты кристаллических структур соединений (см. рисунок 2). Ввиду того, что в данном исследовании наибольший интерес представляют структурные типы голландита и шпинели, рассмотрим их подробнее.

В структурном типе голландита кристаллизуются соединения следующего состава  $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Al_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Al_2Ti_6O_{16}$ ,  $K_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Cr_2Ti_6O_{16}$ ,  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Fe_2Ti_6O_{16}$ ,  $K_2Ga_2Ti_6O_{16}$ ,  $Rb_2Ga_2Ti_6O_{16}$ ,  $Cs_2Ga_2Ti_6O_{16}$ ,  $Na_2Cr_2Ti_6O_{16}$  (см. Таблицу 2). Каркасная структура голландитоподобных соединений имеет тетрагональную (пространственная группа  $I4/m$ ) или при незначительном искажении моноклинную (пространственная группа  $I2/m$ ) сингонию и построена из октаэдров

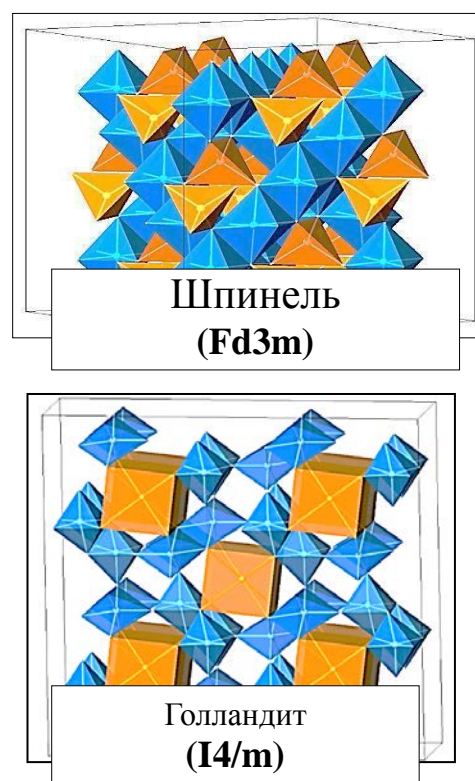


Рисунок 2. Фрагменты структур, построенные на основании полнопрофильных рентгеновских исследований

$(A^{III}/Ti)O_6$ , которые сочленены между собой зигзагообразно по ребрам формируя блоки, «сшивка» которых осуществляется по вершинам октаэдров. В результате подобной компоновки полиэдров образуются два типа туннелей: первый – квадратные голландитоподобные (Н-туннели), содержащие кристаллографические позиции 2а и 4е (2b в случае моноклинной сингонии), которые могут быть как вакантными, так и заселенными атомами одно- или двухвалентного элемента, второй – свободные рутилоподобные (R-туннели). Координационные полиэдры атомов в Н-туннелях представляют собой сжатые вдоль кристаллографической оси *c* кубы, соединенные между собой по общей грани. В изучаемой системе все соединения данного типа кристаллизуются в тетрагональной сингонии пространственной группе  $I4/m$ .

Шпинели кристаллизуются в кубической сингонии пространственной группе  $Fd3m$  с тетраэдрическими позициями 8а для атомов  $M^I$  и октаэдрическими позициями 16d для атомов  $A^{III}/Ti$ . Атомы кислорода локализованы в позициях 32е и формируют плотноупакованные слои.

В результате структурных исследований и литературного обзора нами установлены размерные границы структурообразующих атомов, в диапазоне которых возможно существование фаз, образующихся в изучаемой системе (см. таблицу 3).

Среди рассматриваемых тройных оксидных соединений установлено образование морфотропных рядов. Для ряда  $M^I AlTiO_4$  наблюдается морфотропный переход при  $r_i(M^I) > 0.59 \text{ \AA}$ . Соединение  $LiAlTiO_4$  имеет структуру шпинели (пр. гр.  $Fd3m$ ), а алюмотитанат цезия – тридимита (пр. гр.  $Imma$ ). Для ряда  $M^I FeTiO_4$  при подобном значении радиуса иона так же видим морфотропный переход. Соединение  $LiFeTiO_4$  имеет структуру аналогичную  $LiAlTiO_4$  - шпинели (пр. гр.  $Fd3m$ ), а ферротитанат натрия – феррита кальция (пр. гр.  $Pnma$ ).

Таблица 3. Кристаллохимическая систематика соединений  $M^I_2O-Al_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$ - щелочные элементы,  $A^{III}$ - Al, Cr, Fe, Ga)

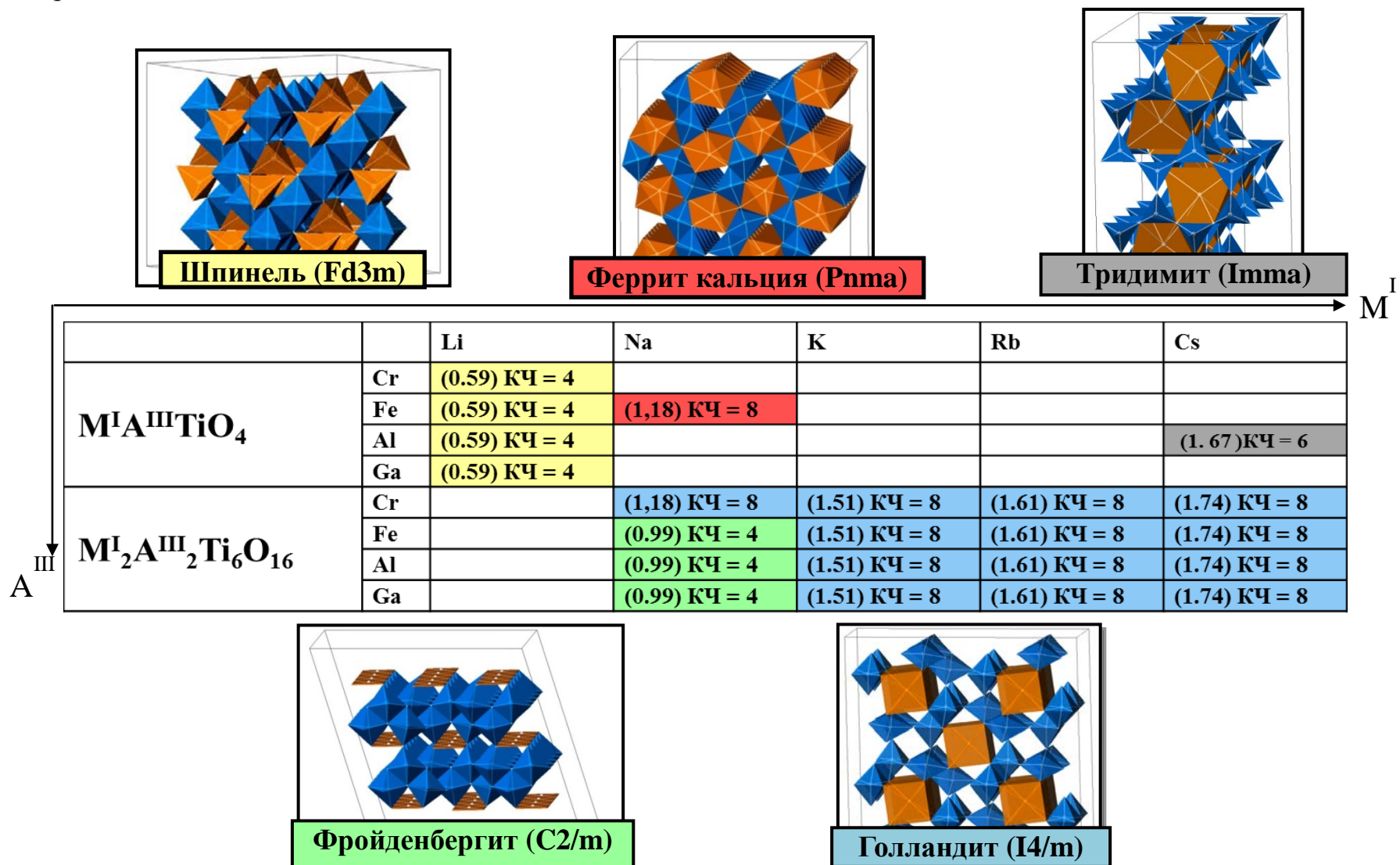


Таблица 4. Отнесение полос в ИК и КР спектрах для соединений состава  $M^I_2Al_2Ti_6O_{16}$ , где  $M^I$  – Na, K, Rb, Cs.

Na		K		Rb		Cs		Отнесение
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
933пл	905ср							Валентные $Al/TiO_6$
842ср	-	840сл				814очсл		
792пл	748ср	704сл	782ср	701сл	779ср	692сл	769ср	
							688ср	Деформационные $Al/TiO_6$
668с		630ср	623ср	626ср	622пл	610с	623сл	
638с	618сл	607ср	606ср	605ср	604ср		602ср	
500с	544с	508ср	524ср	511ср	518пл	506ср	523ср	
454с	496с	463ср	483с		485сл	474сл	484сл	
423сл	394сл		364сл	474ср	467ср	449с	467с	
388ср		372с			324ср	360с	355сл	Трансляционные (Al/Ti)
	352ср		327ср	372с		286сл	314ср	
294с		291сл						
280пл				294сл				
227с		202сл				144ср		Либрационные ( $Al/TiO_6$ )
172пл				-		127с		
153очс		137с		152сл				Трансляционные ( $M^I$ )
	117сл		122ср	132с	105ср			

Возможность морфотропного перехода в данных рядах можно обосновать в соответствии с теоретическими представлениями, согласно которым фактор толерантности  $t$  для структуры шпинели находится в интервале 1.0-1.2. Для производного лития  $t=1.16$ , для производного цезия  $CsAlTiO_4$  – 1.76, а для  $NaFeTiO_4$  – 1.33.

В рядах  $M^I_2A^{III}_2Ti_6O_{16}$ , характерных для более крупных катионов, наблюдается однообразные морфотропные переходы. Соединение  $Na_2A^{III}_2Ti_6O_{16}$  имеет структуру фройденбергита (пр. гр.  $C2/m$ ), а производные с атомами  $M$  более  $0.99\text{\AA}$  – структуру голландита (пр. гр.  $I4/m$ ). Необходимо отметить, что только в ряду  $M^I_2Cr_2Ti_6O_{16}$  не наблюдается подобного перехода.

Во всех рядах при морфотропном переходе происходит закономерное увеличение координационного числа атома  $M$  с увеличением его размера.

Проведены спектроскопические исследования некоторых соединений и выполнен фактор-групповой анализ колебаний с позиции теории групп. В

качестве примера на рисунке 3 приведены КР спектры  $M^I_2Al_2Ti_6O_{16}$  ( $M^I = Na, K, Rb$  и  $Cs$ ). На основе литературных и наших данных для рассматриваемых титанатов мы предлагаем более подробное отнесение, которое представлено в таблице 4. Для голландитов большая часть валентных колебаний явно смещается в сторону меньших волновых чисел с увеличением размеров ионов щелочных металлов. Это связано с увеличением длин связей Al/Ti - O. Интенсивность полосы КР, наблюдаемой при  $450\text{ см}^{-1}$ , резко возрастает в случае

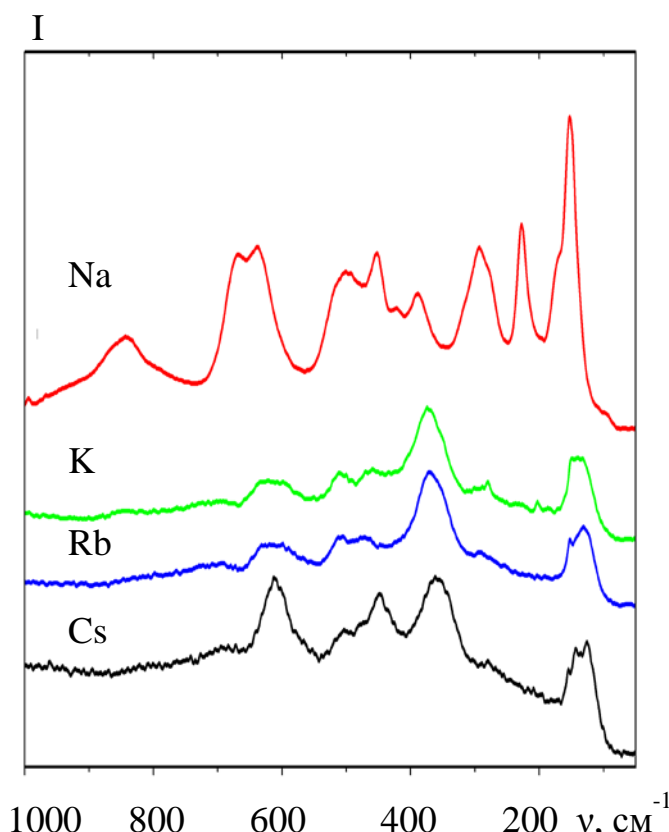


Рисунок 3. КР спектры соединений состава  $M^I_2Al_2Ti_6O_{16}$ , где  $M^I - Na, K, Rb, Cs$

соединения цезия, чего не наблюдалось в ИК-спектрах. Эта разница связана с большим размером  $Cs^+$  ионов и сильным искажением октаэдров каркаса.

Отличие соединения  $Na_2Al_2Ti_6O_{16}$  со структурой минерала фройденбергита, от алюминийсодержащих голландитов, ясно отражается в спектрах (рисунок 3). Во-первых, наблюдаемые моды являются значительно более узкими, чем для соединений типа голландита, что связано с разупорядочиванием атомов Ti и Al. Во-вторых, количество наблюдаемых полос немного больше, чем для изученных здесь соединений типа голландита. Такое поведение согласуется с низкой симметрией этого соединения.

Для количественного описания процессов с участием изучаемых соединений и выявления критериев их устойчивости нами впервые осуществлены термические и термодинамические исследования. Нами изучены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для всех 5 классов соединений рассматриваемой системы, найдены коэффициенты



Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения для соединений системы  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$  ( $M^I$  - Li, Na, K, Rb, Cs;  $A^{III}$  - Al, Cr, Fe, Ga).

<b>LiAlTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	7.6	<b>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	8.8
<b>LiCrTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	9.4		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	9.0
<b>LiFeTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	8.8	<b>Rb<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	9.9
<b>LiGaTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	8.1		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	9.6
<b>CsAlTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	20.8	<b>Cs<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.6
	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	7.1		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	8.9
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	7.7	<b>K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.0
<b>NaFeTiO<sub>4</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	15.2		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	10.4
	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	11.6	<b>Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.9
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	16.3		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	10.7
<b>Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	4.3	<b>Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.8
	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	6.2		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	10.0
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	4.4	<b>K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.7
	$\alpha_\beta \cdot 10^6, K^{-1}$	0.0		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	11.5
<b>Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	6.5	<b>Rb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	8.9
	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	6.7		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	11.5
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	5.8	<b>Cs<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	11.9
	$\alpha_\beta \cdot 10^6, K^{-1}$	1.1		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	10.3
<b>Na<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	5.3	<b>K<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	10.9
	$\alpha_b \cdot 10^6, K^{-1}$	5.0		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	12.1
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	2.3	<b>Rb<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	11.1
	$\alpha_\beta \cdot 10^6, K^{-1}$	0.0		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	12.0
<b>Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	9.3	<b>Cs<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub></b>	$\alpha_a \cdot 10^6, K^{-1}$	12.7
	$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	9.9		$\alpha_c \cdot 10^6, K^{-1}$	10.8

теплового расширения и построены фигуры теплового расширения. С помощью данных фигур можно оценить тепловое расширение в любом кристаллографическом направлении. В качестве примера в таблице 5 приведены значения коэффициентов теплового расширения для всех исследуемых соединений, а на рисунках 4 и 5 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для соединения  $K_2Al_2Ti_6O_{16}$  и фигуры теплового расширения для голландитов состава  $M^I_2Al_2Ti_6O_{16}$  (где  $M^I$  - K, Rb, Cs).

Как показали наши исследования, тепловое расширение всех исследуемых соединений преимущественно определяется термическими деформациями координационных полиэдров каркаса и в меньшей степени атомами  $M^I$ . Данный факт находится в соответствии с кристаллохимическими закономерностями, согласно которым атом с наибольшей степенью окисления

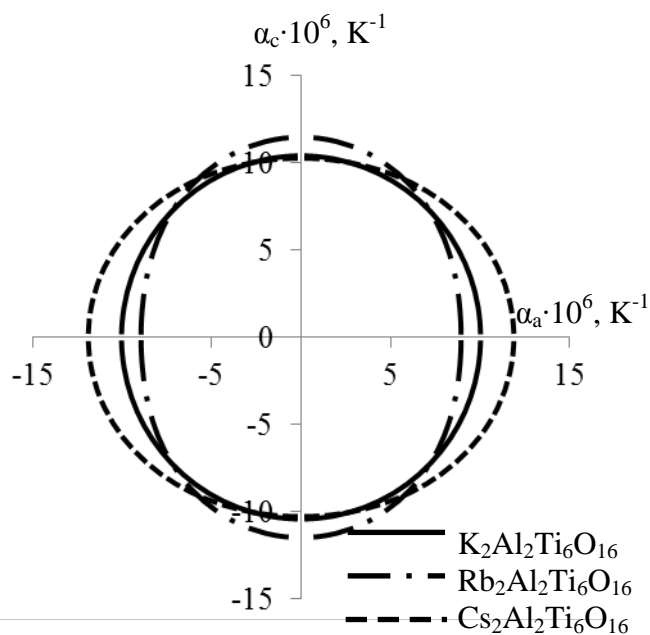


Рисунок 4. Фигуры теплового расширения для соединений со структурой минерала голландита ряда  $M^I_2Al_2Ti_6O_{16}$  (где  $M^I$  - K, Rb, Cs)

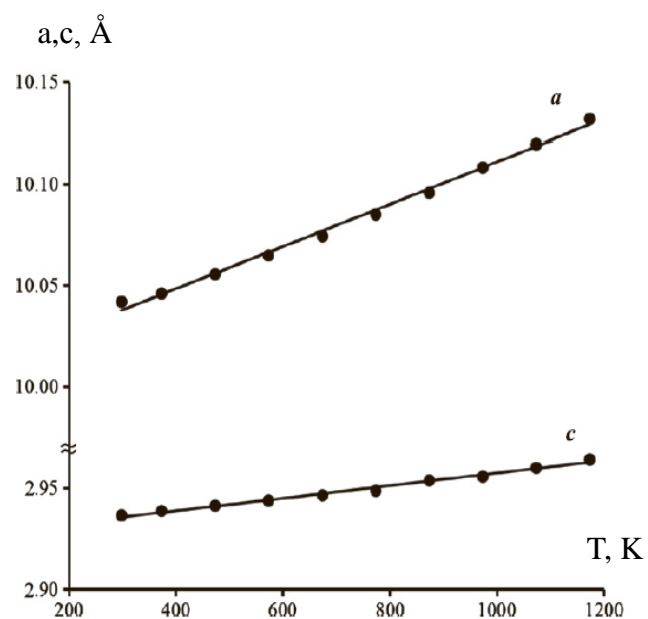


Рисунок 5. Температурные зависимости кристаллографических параметров для соединения  $K_2Al_2Ti_6O_{16}$

оказывает наибольшее влияние на характер формирования структуры и ее свойства, в нашем случае это атом титана.

Вторым по значимости в организации структуры выступает атом  $A^{III}$ . Согласно нашим исследованиям, в шпинелях, фройденбергитах и в голландитах в ряду  $Cr \rightarrow Al \rightarrow Fe \rightarrow Ga$ , наблюдается заметное увеличение коэффициентов теплового расширения. Для объяснения полученных закономерностей обратимся ко второму принципу термосталлохимии, согласно которому расширение тем больше, чем ангармоничнее колебания и чем больше их амплитуда, т.е. чем менее прочными являются химические связи. Наименее прочные связи наблюдаются в производных галлия, т.к. ион галлия имеет достаточно большой размер и длину связи Ga-O, поэтому данные соединения испытывают наибольшие термические деформации. Несколько меньшее тепловое расширение у производных железа. У иона железа также большой размер, но связи имеют достаточно высокую прочность за счет участия d-подуровня в её образовании. Производные алюминия характеризуются еще меньшими термическими деформациями по причине

малой длины связи Al–O. Наиболее же прочные связи наблюдаются в производных хрома, хотя полиэдр образованный ионом хрома должен стоять между Al и Fe. Однако в структуре голландита каркас состоит не только из октаэдров CrO<sub>6</sub>, но и из октаэдров TiO<sub>6</sub>. При этом необходимо отметить близость размеров ионов Cr<sup>3+</sup> (r<sub>и</sub>=0.615Å) и Ti<sup>4+</sup> (r<sub>и</sub>=0.605Å), что приводит к меньшим напряжениям в структуре.

По результатам нашего исследования и согласно существующей классификации по величинам коэффициентов теплового расширения все изученные вещества относятся к высокорасширяющимся соединениям.

Впервые нами проведено термодинамическое исследование K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> с помощью адиабатической вакуумной калориметрии. На рисунке 6 представлена температурная зависимость теплоемкости соединения K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции в интервале 10-300К.

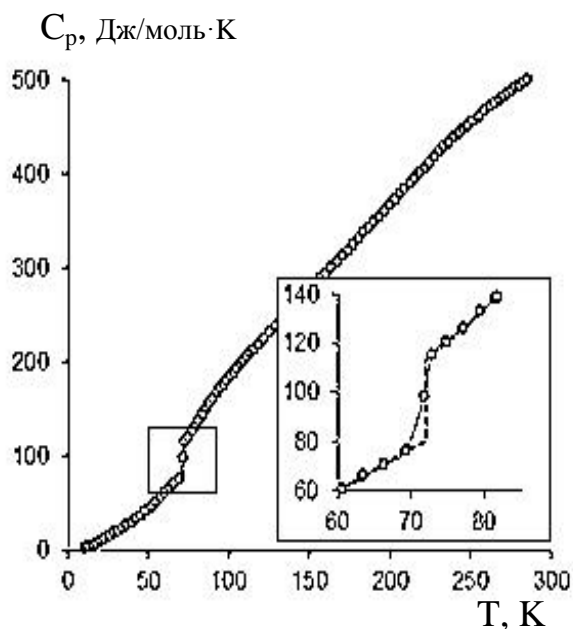


Рисунок 6 – Температурная зависимость теплоемкости соединения K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции соединения K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>

T	C <sub>p</sub>	H°(T)-H°(0)	S°(T)-S°(0)	-[G°(T)-H°(0)]
К	Дж/(моль·К)	кДж/моль	Дж/(моль·К)	кДж/моль
<b>K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> - I</b>				
0	0	0	0	0
25	14.47	0.1245	7.549	0.06421
50	43.91	0.8297	25.97	0.4686
72	80.80	2.192	48.13	1.274
<b>K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> - II</b>				
72	113.0	2.180	46.58	1.173
100	183.6	6.372	95.11	3.139
130	239.2	12.73	150.4	6.822
150	275.5	17.88	187.2	10.20
170	312.0	23.75	223.9	14.31
200	366.3	33.93	278.9	21.85
230	421.5	45.75	333.9	31.04
250	453.6	54.51	370.4	38.09
273.15	485.2	65.39	412.0	47.14
298.15	510.3	77.86	455.7	57.99
300	511.6	78.81	458.8	58.84

Экспериментальные данные были использованы для того, чтобы вычислить стандартные термодинамические функции: теплоемкости  $C_p^0$ , энтальпии  $H^0(T)-H^0(0)$ , энтропии  $S^0(T)-S^0(0)$  и функции Гиббса  $G^0(T)-G^0(0)$ , в диапазоне температур от 0 до 300 К (см. таблицу 6). В интервале от 66К до 75К замечено аномальное изменение теплоемкости, напоминающее переход G-типа по эмпирической классификации переходов Мак-Каллафа - Веструма. При переходах G-типа имеет место «вымораживание» молекулярных степеней свободы. Таким образом, данный релаксационный переход напоминает процесс стеклования. Интервал температуры фазового перехода был определен графически по кривой  $C_p^0=f(T)$ . Температура фазового перехода образца при исследовании равна  $T_{tr}^0 = 72 \pm 1$  К.

В дополнение к структурным данным нами проведено ЯГР исследование соединений ряда  $M^I_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $LiFeTiO_4$ . Данные исследования позволили получить ответы на следующие вопросы: 1) определить степень окисления

Таблица 7. Основные параметры ЯГР-спектров соединений состава  $LiFeTiO_4$ ,  $Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$

Соединение	Тем-ра, К	$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	$\chi^2$
		$\pm 0.01$ мм/с			
$LiFeTiO_4$	300	0.27	0.33	0.37	1.44
		0.33	0.62	0.34	
		0.28	-0.01	0.75	3.22
		0.32	-0.01	0.45	
	79	0.36	0.37	0.44	2.28
		0.44	0.61	0.22	
		0.36	-0.02	0.59	6.44
		0.45	0.02	0.34	
$Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$	300	0.38	0.31	0.27	1.11
		0.38	0.46	0.43	
	79	0.49	0.33	0.29	1.07
		0.49	0.52	0.43	
$K_2Fe_2Ti_6O_{16}$	300	0.39	0.48	0.30	0.96
	79	0.51	0.47	0.32	1.03
	56	0.51	0.47	0.31	0.95

ионов железа; 2) определить кристаллографически неэквивалентные позиции и характер окружения для ионов железа; 3) установить природу фазового перехода в соединении со структурой голландита состава  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$ .

Величина изомерного сдвига в пределах 1.1-1.5 мм/с характерна для двухвалентного железа, а в интервале 0-0.6 мм/с – для трехвалентного. Для всех изученных нами железосодержащих соединений изомерный сдвиг не превышает 0.52 мм/с, что соответствует железу в степени окисления +3 (см. таблицу 7). Ионы железа в фазах со структурой голландита и фройденбергита имеют искаженную октаэдрическую координацию, что приводит к несферически симметричному окружению ядра и квадрупольному расщеплению. В связи с этим для каждого кристаллографического неэквивалентного иона железа в спектре ЯГР наблюдается дублет. Спектры голландитов описывали в модели симметричного дублета, а в случае фройденбергита из-за наличия двух кристаллографических позиций спектр описывали в модели двух дублетов, что отражено на рисунке 7.

Следует отметить, что в структуре моноклинного фройденбергита состава  $Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$  ионы железа находятся в двух позициях Уайкоффа 4i и имеют заселенность примерно равную 0.25. Но при этом имеют различные интервалы длин связей Fe - O, которые составляют для одного иона от 1.806 до 2.256 Å, а

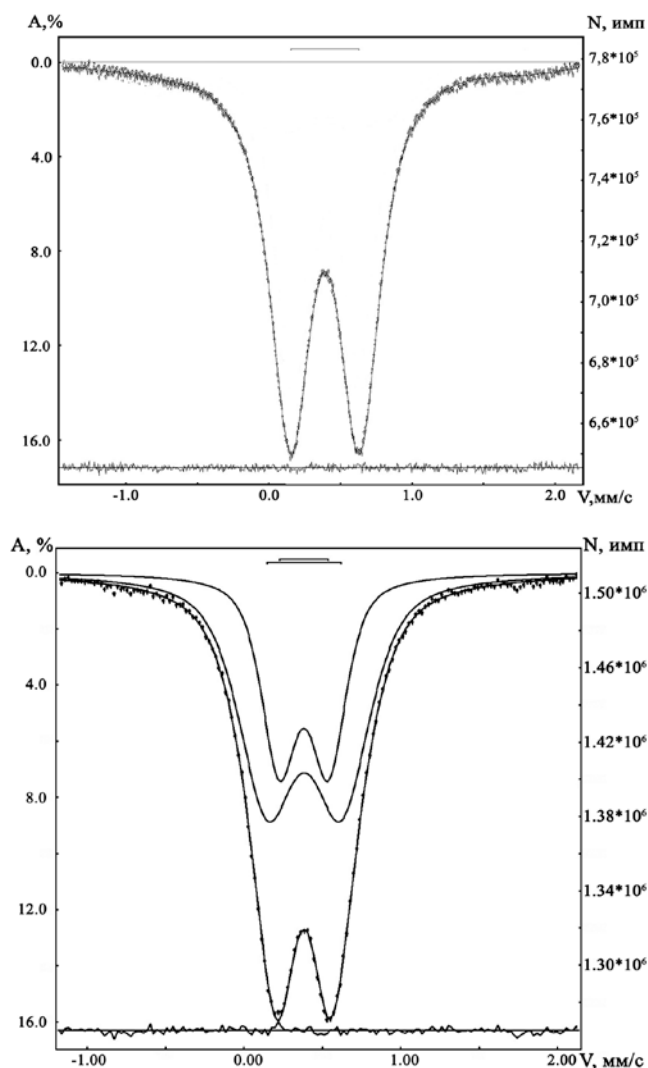


Рисунок 7 – ЯГР-спектры соединений:  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$  (голандит) вверху  $Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$  (фройденбергит) внизу

для другого от 1.896 до 2.079 Å. Безусловно, это привело к значительной разнице квадрупольного расщепления.

Для установления природы фазового перехода в голландите состава  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$  нами записана серия мессбауэровских спектров от 56 до 300 К. В низкотемпературной модификации изомерный сдвиг несколько больше, а интенсивность меньше, чем в высокотемпературной, что связано с фазовым переходом.

Мёссбауэровский спектр шпинели состава  $LiFeTiO_4$  представляет собой суперпозицию двух зеемановских секстетов и двух дублетов. Секстеты соответствуют ферромагнитному состоянию вещества, а дублеты – парамагнитному, следовательно можно предположить, что при температуре до 300 К в образце “заморожены” эти два состояния. В секстетах изомерные сдвиги и интервалы магнитных полей для тетраэдрических позиций несколько меньше, чем для октаэдрических. Это обусловлено более высокой степенью ковалентности связи катионов в тетраэдрической подрешетке. Площади пиков подспектров использовали для определения распределения ионов железа по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, при этом одновременно рассматривалось соединение в обоих магнитных состояниях. Изученная нами шпинель соответствует формуле  $(Li_{0.45}Fe_{0.55})(Li_{0.55}Fe_{0.45}Ti)O_4$ .

Ввиду того, что соединения со структурой голландита могут быть использованы в качестве кристаллических матриц для удержания РАО, нами проведено изучение гидролитической устойчивости представителей данного структурного типа. Исследована выщелачиваемость цезия из образцов  $Cs_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $Cs_2Cr_2Ti_6O_{16}$ . Испытание проводили в дистиллированной воде в динамическом режиме при  $T=363K$ . Керамический образец получали спеканием при  $T=1280^{\circ}C$  в течение 12 часов тщательно диспергированного порошкообразного готового соединения, сформованного в гидравлическом прессе под давлением 20 бар. Исходный образец представлял собой цилиндр высотой  $h=0.26$  см, диаметром  $d=1.28$  см, площадью  $S=3.619$  см<sup>2</sup> и плотностью

$\rho=91\%$  от рентгеновской. Кинетическая кривая и зависимость скорости выщелачивания от времени представлены на рисунках 8 и 9.

Скорость выхода цезия в жидкую фазу была максимальна в первые сутки исследования и быстро уменьшалась со временем. Рентгенофазовый анализ исследованных образцов показал отсутствие изменений их фазового состава после проведения экспериментов. Установившиеся скорости выщелачивания цезия из голландитов составляют  $R(\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16})=1.7 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) и  $R(\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16})=1.2 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что даже несколько лучше, чем из керамики Synroc D, в которой данная величина составляет  $\sim 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup>·сут).

Таким образом, по уровню устойчивости в гидrolитических условиях голландиты не уступают используемым в настоящее время матричным материалам, а их стойкость к действию высоких температур часто превосходит устойчивость этих матриц.

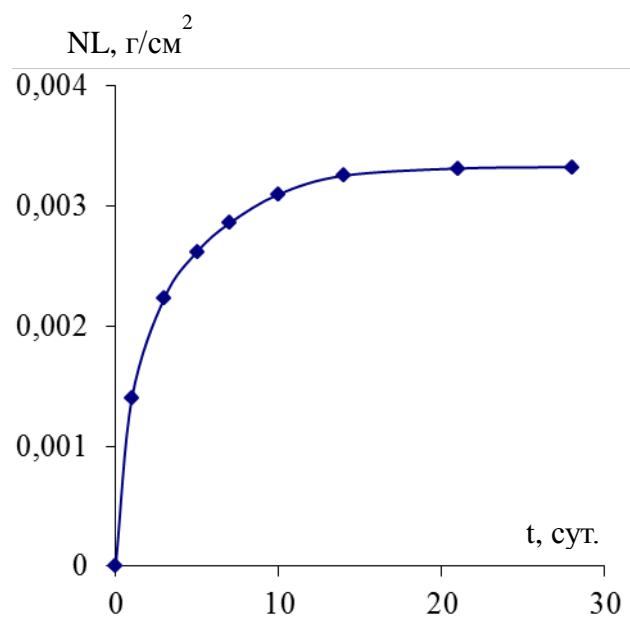


Рисунок 8. Кинетическая кривая: зависимость нормализованной потери массы NL от времени для  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

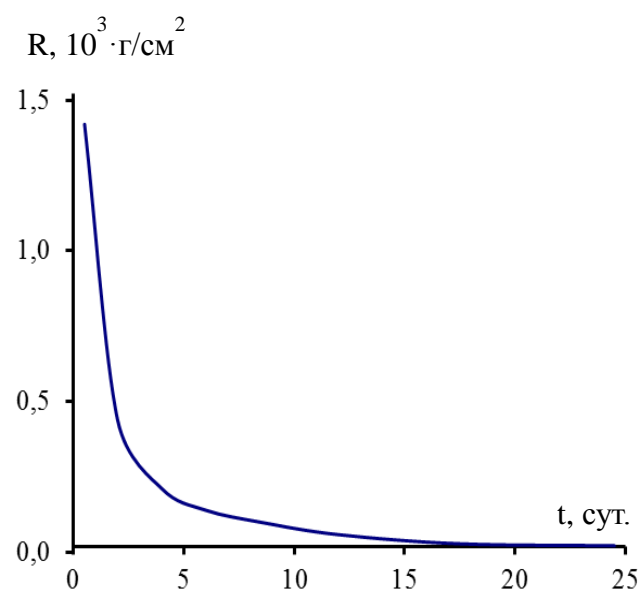


Рисунок 9. Зависимость скорости выщелачивания от времени для  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$

## Выводы

1. С помощью реакций в твердой фазе синтезированы сложные тройные оксиды в системе  $M^I_2O-A^{III}_2O_3-TiO_2$ , кристаллизующиеся в 5 структурных типах. В целом синтезировано 22 соединения, из них 9 получены впервые. Элементный и фазовый состав полученных соединений установлен методом рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа изучена кристаллическая структура 5 сложных титансодержащих оксидов и выявлены особенности их строения. С помощью полученных структурных данных установлены кристаллохимические границы и обнаружены морфотропные переходы.

3. ИК и КР спектроскопические исследования ряда  $M^I_2Al^{III}_2Ti_6O_{16}$  позволили установить взаимосвязи симметрии координационных полиэдров и упорядоченности заселения кристаллографических позиций с количеством линий в спектре и их шириной. Проведено отнесение полос колебаний и осуществлен сравнительный анализ полученных спектров с позиции теории групп. С помощью мёссбауэровской спектроскопии исследованы все железосодержащие соединения, и показано, что все ионы железа находятся в степени окисления +3. Так же проведены низкотемпературные исследования с целью изучения фазовых переходов.

4. Методами термического анализа и высокотемпературной рентгенографии изучена термическая устойчивость сложных титансодержащих оксидов и особенности процессов, протекающих при нагревании данных соединений. Установлено, что все изученные соединения характеризуются высокой термической стабильностью. Определены коэффициенты теплового расширения. Сложные оксиды со структурой шпинели расширяются изотропно. Соединения с остальными структурными типами в рассматриваемой системе характеризуются значительной анизотропией теплового расширения. Все полученные соединения относятся к



высокорасширяющимся соединениям. Построены фигуры теплового расширения для демонстрации термической деформации структуры.

5. Для соединения состава  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$  методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости в интервале 10-300К. Вычислены стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C_p^\circ(T)$ , энтальпия нагревания  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и функция Гиббса нагревания  $G^\circ(T) - G^\circ(0)$ , в температурном интервале 0 - 300К. Рассчитана стандартная энтропия образования при 298.15К. Обнаружен переход G-типа при температуре 72 К.

6. Проведено исследование по выщелачиванию ионов Cs из керамического материала на основе соединений со структурой голландита. Скорости выщелачивания цезия из голландитов составляют  $1.7 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для  $Cs_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $1.2 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для  $Cs_2Cr_2Ti_6O_{16}$ .

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Князев А.В., Черноруков Н.Г., **Ладенков И.В.**, Ершова А.В. Тепловое расширение тройных оксидов в системе  $M_2O-Cr_2O_3-TiO_2$ . // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т.56. №11 – С. 1785–1788.
2. Князев А.В., Черноруков Н.Г., **Ладенков И.В.**, Белополюская С.С. Синтез, структура и тепловое расширение соединений  $M_2Fe_2Ti_6O_{16}$  и  $MFeTiO_4$ . // Неорганические материалы. – 2011. – Т.47. №9. – С.1101–1107.
3. Князев А.В., Черноруков Н.Г., Князева С.С., **Ладенков И.В.** Высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых шпинелей. // Вестник нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. Серия химия. №4. Н.Новгород. – 2012. –С. 148–153.
4. Knyazev A.V., Maczka M., **Ladenkov I.V.**, Bulanov E.N., Ptak M. Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in  $M_2O-Al_2O_3-TiO_2$  system. // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – V. 196. – P.110–118.
5. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Letyanina I.A., Zakharova Yu. A., **Ladenkov I.V.** Crystal structure and thermodynamic properties of dipotassium diiron (III) hexatitanium oxide. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – V.112. P.991–996.
6. Belopolskaya, S.S., Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Bulanov E.N., **Ladenkov I.V.**, Komshina M.E. Development of novel high-temperature inorganic pigments. // Proceeding of The 2<sup>nd</sup> International Seminar on Chemistry 2011 "Chemistry for a better future". Bandung, Indonesia. 24-25 November 2011. – P.185–188.
7. Крашенинникова О.В., Князев А.В., **Ладенков И.В.**, Коршунов А.О. Структурные и физико-химические свойства голландитов и их использование в качестве кристаллических форм связывания изотопов цезия и стронция. // VII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2012». Димитровград, 15-19 октября 2012. – С.237.