



Санкт-Петербургский государственный университет  
Химический факультет



Кафедра химической термодинамики и кинетики

**Механизм образования, термическая  
устойчивость и термодинамические  
свойства катионоупорядоченных  
перовскитоподобных слоистых оксидов  
 $A\text{LnTiO}_4$  и  $A_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $A=\text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ )**

Специальности: 02.00.04 – физическая химия, 02.00.21 – химия твердого тела

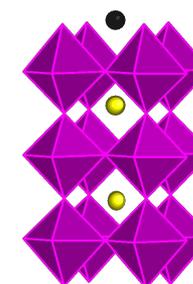
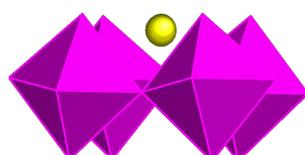
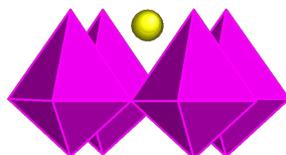
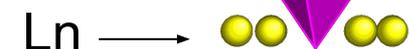
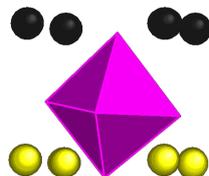
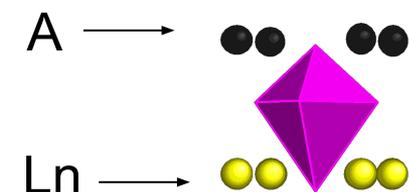
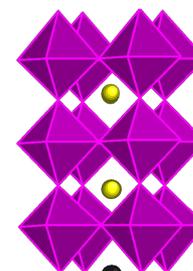
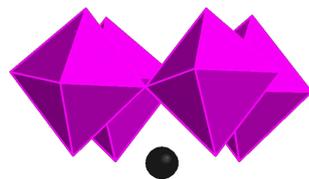
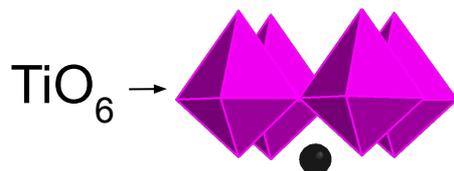
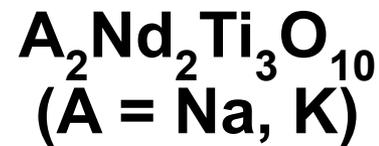
**Санкович Анна Михайловна**

Научный руководитель: д.х.н., проф. И.А. Зверева

Официальные оппоненты: д.х.н., проф. М.Д. Бальмаков  
к.х.н., доцент И.А. Успенская

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (Технический университет)  
Санкт-Петербург, 2012

# Объекты исследования

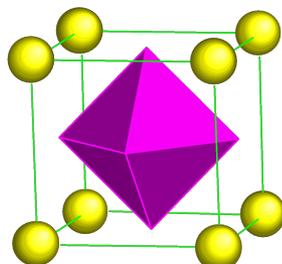


$P4/nm$

$Pbc$

$I4/m$

$m$   
Структурный тип  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$



Структура перовскита  $\text{ABO}_3$

Фазы  
Раддлесдена-  
Поппера

Структурный тип  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

# Цель работы

Изучение механизма формирования катионоупорядоченных перовскитоподобных слоистых титанатов, их термической устойчивости и определение термодинамических свойств.

## Задачи работы

- Исследование процессов фазообразования, происходящих в системах  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$  в ходе синтеза слоистых оксидов  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ), в сравнении с аналогичными процессами, наблюдаемыми для оксида  $\text{NaNdTiO}_4$ ;
- Определение термической устойчивости соединений  $\text{ANdTiO}_4$ ,  $\text{NaGdTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) в области высоких температур;
- Интерпретация полученных экспериментальных данных по термической устойчивости с кристаллохимических позиций;
- Определение теплоемкости соединений  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , расчет их термодинамических функций.

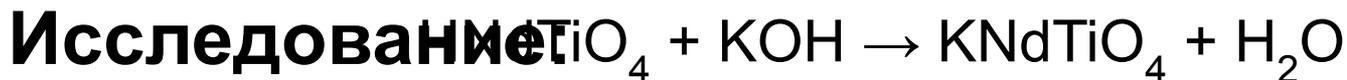
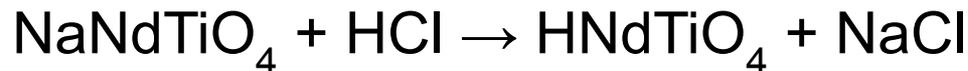
# Экспериментальные методы

## Синтез:

- Керамическая технология ( $\text{NaNdTiO}_4$  – 780°C 2ч;  $\text{NaGdTiO}_4$  – 850°C 4ч;  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  – 1100°C 3ч;  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  – 1000°C 3ч)

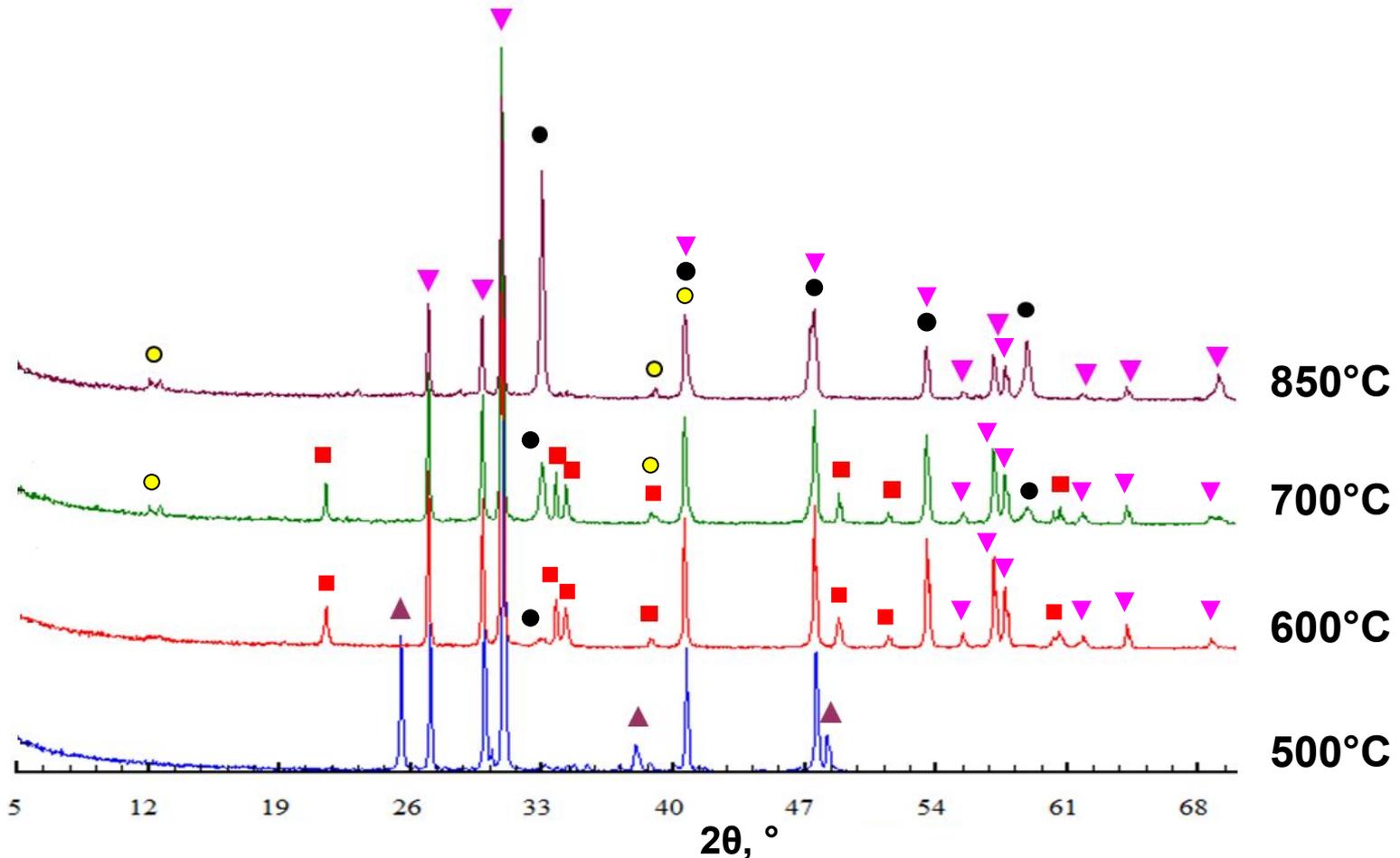


- Реакции ионного обмена ( $\text{KNdTiO}_4$ )



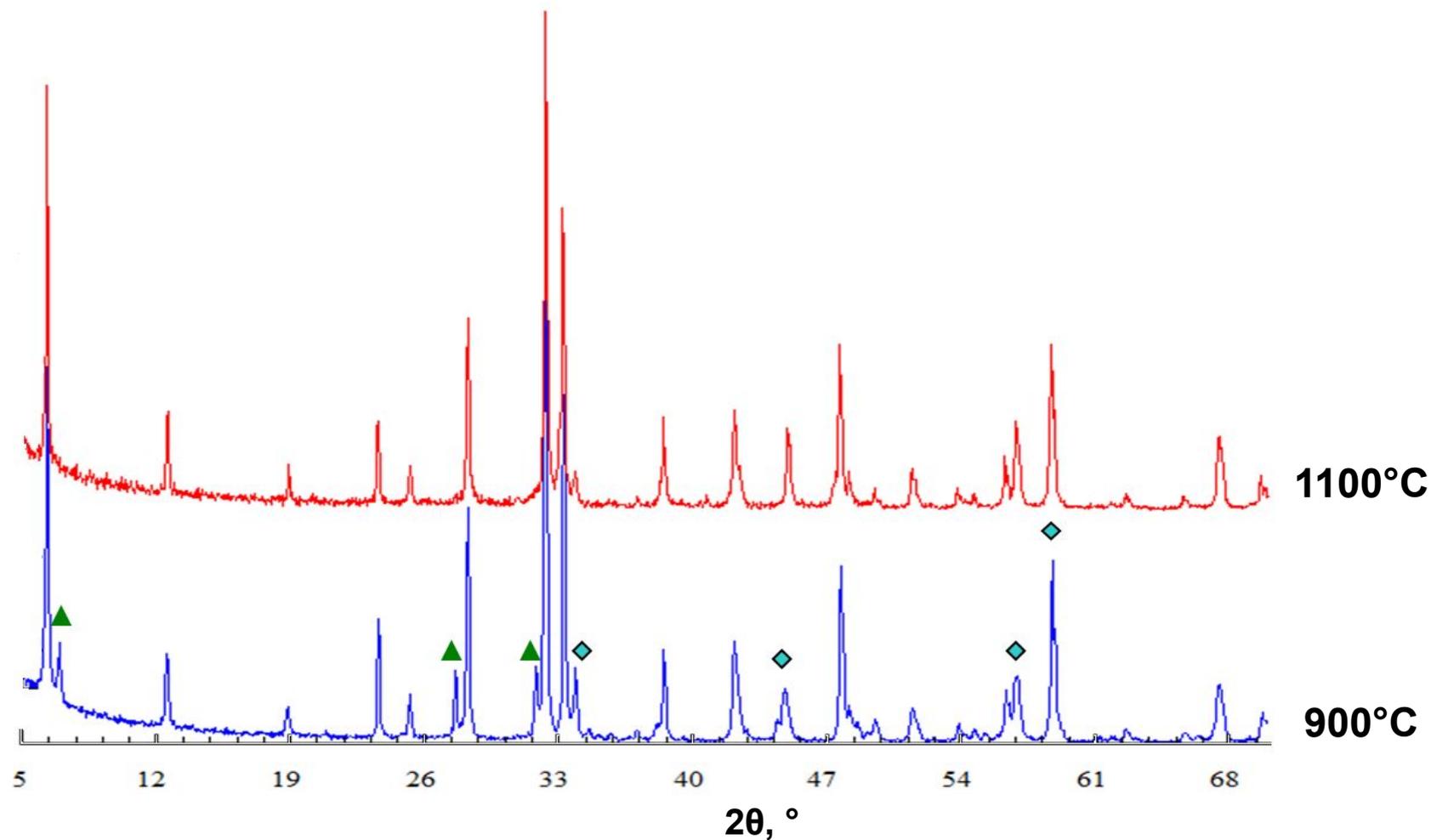
- Изотермический отжиг и закалка
- Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Thermo ARL X'TRA)
- Термический анализ: ТГ, ДТГ, ДСК  
(синхронный термоанализатор STA 429 CD)
- Сканирующая электронная микроскопия  
(электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40EP)

# Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в интервале 500–850°C после трехчасовой термообработки



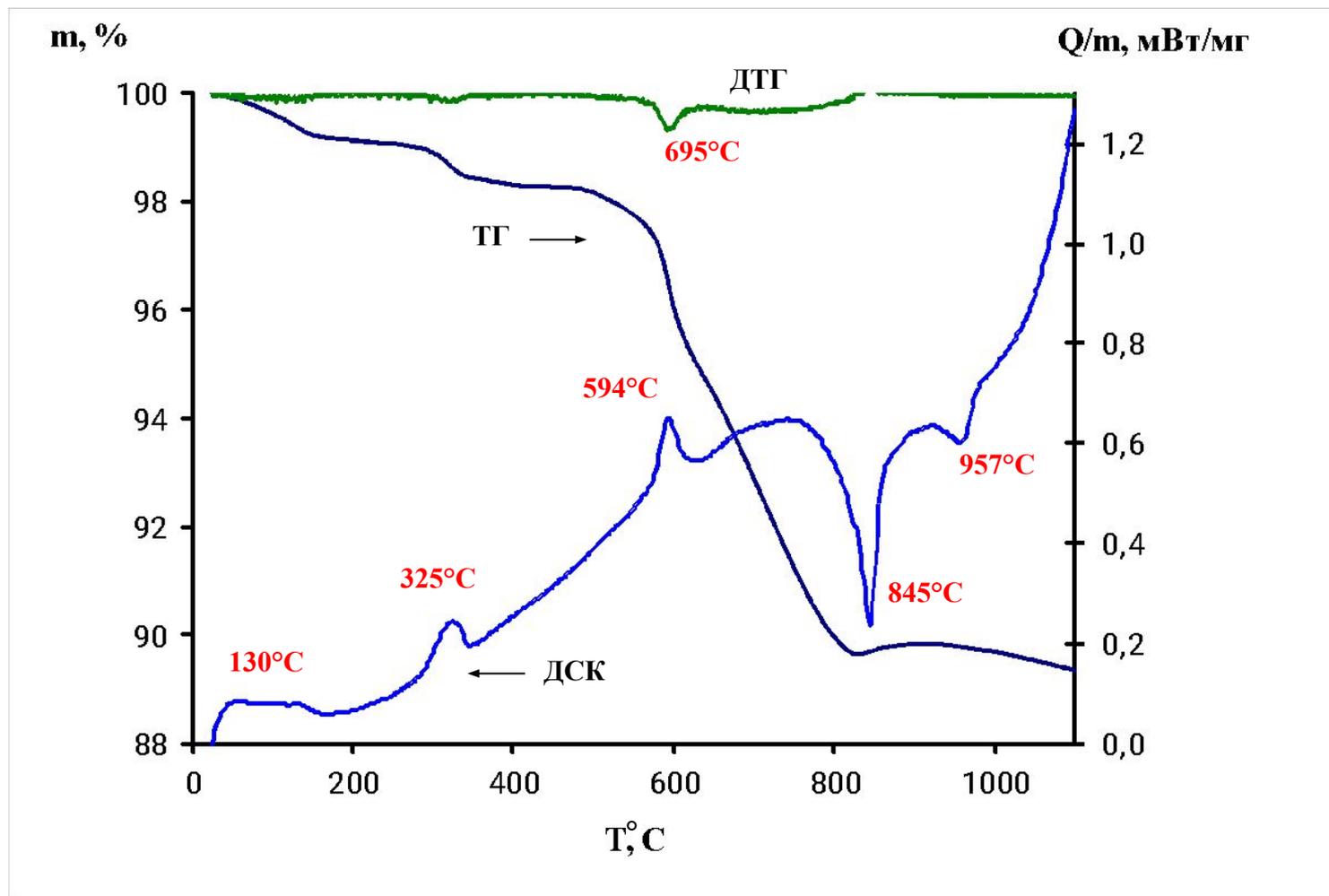
▼ -  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; ▲ -  $\text{TiO}_2$ ; ■ -  $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; ● -  $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{TiO}_3$ ; ● -  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$

# Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в интервале 900–1100°C после трехчасовой термообработки

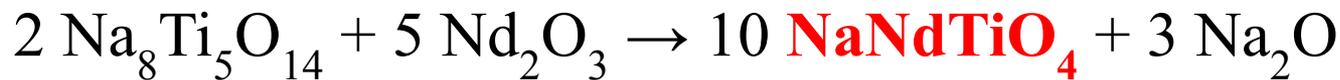
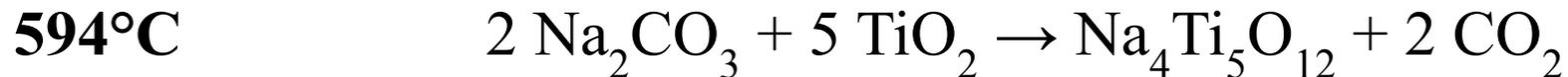


▲ -  $\text{NaNdTiO}_4$ ;    ◆ - наложение рефлексов  $\text{NaNdTiO}_4$  на  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$     6

# Комплексный термический анализ смеси

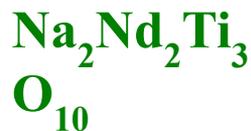
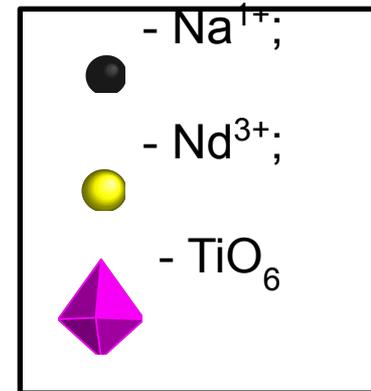
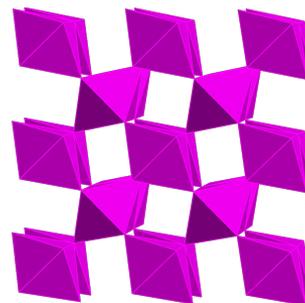
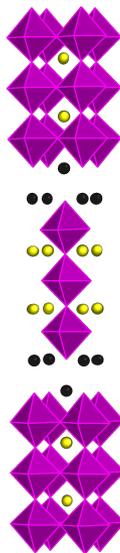
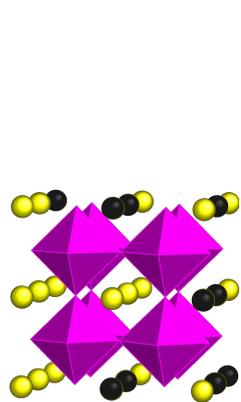
$$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3 \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$


# Механизм образования $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

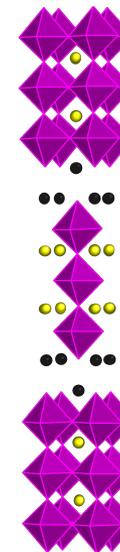
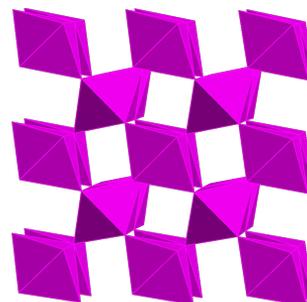
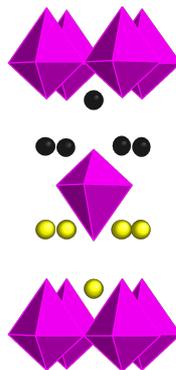


# Структурно-химические уравнения реакций образования $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

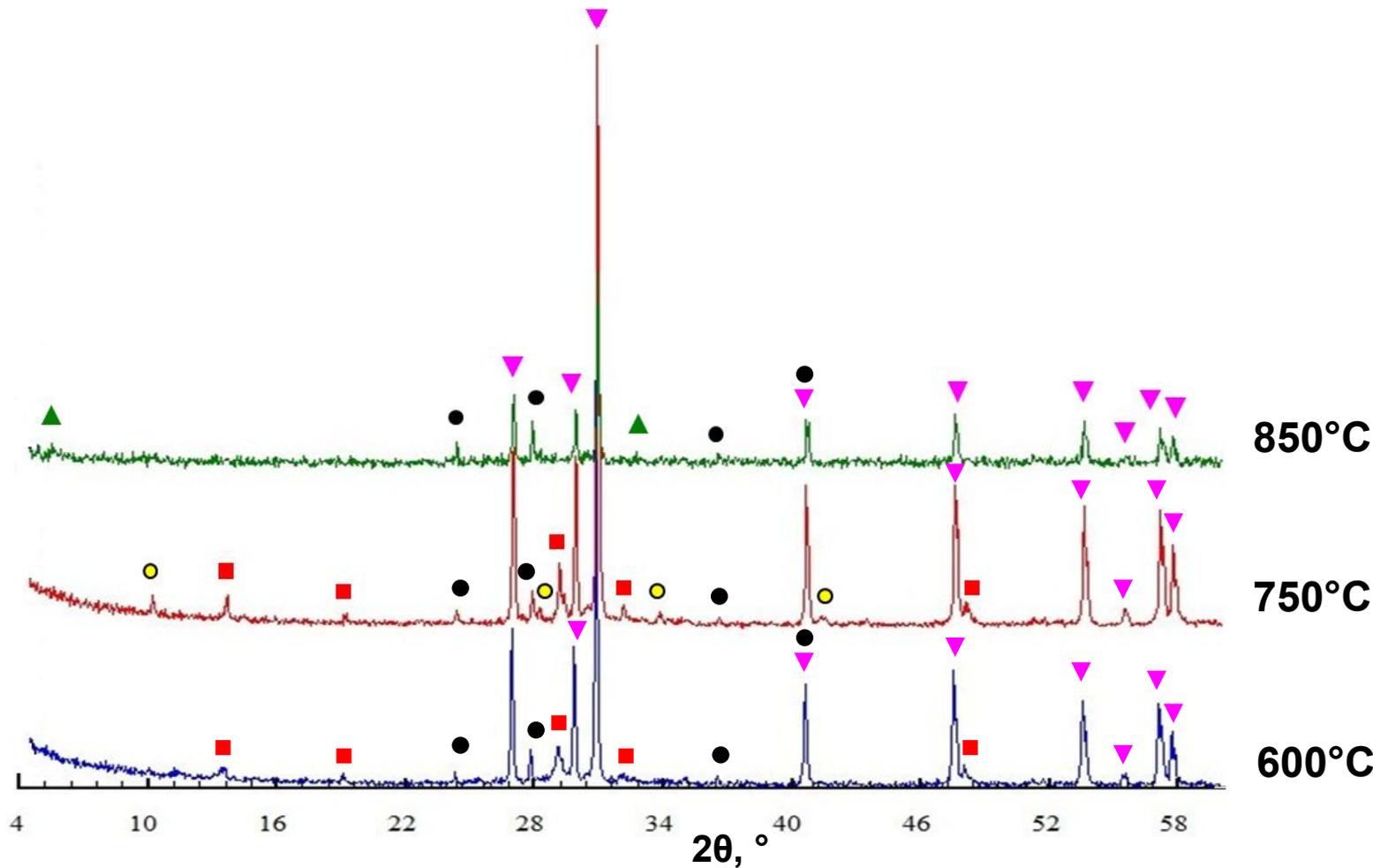
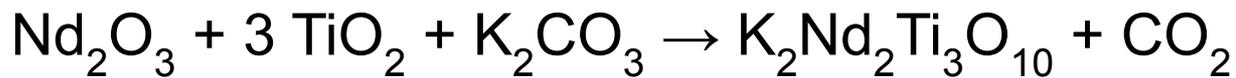
900°C



957°C

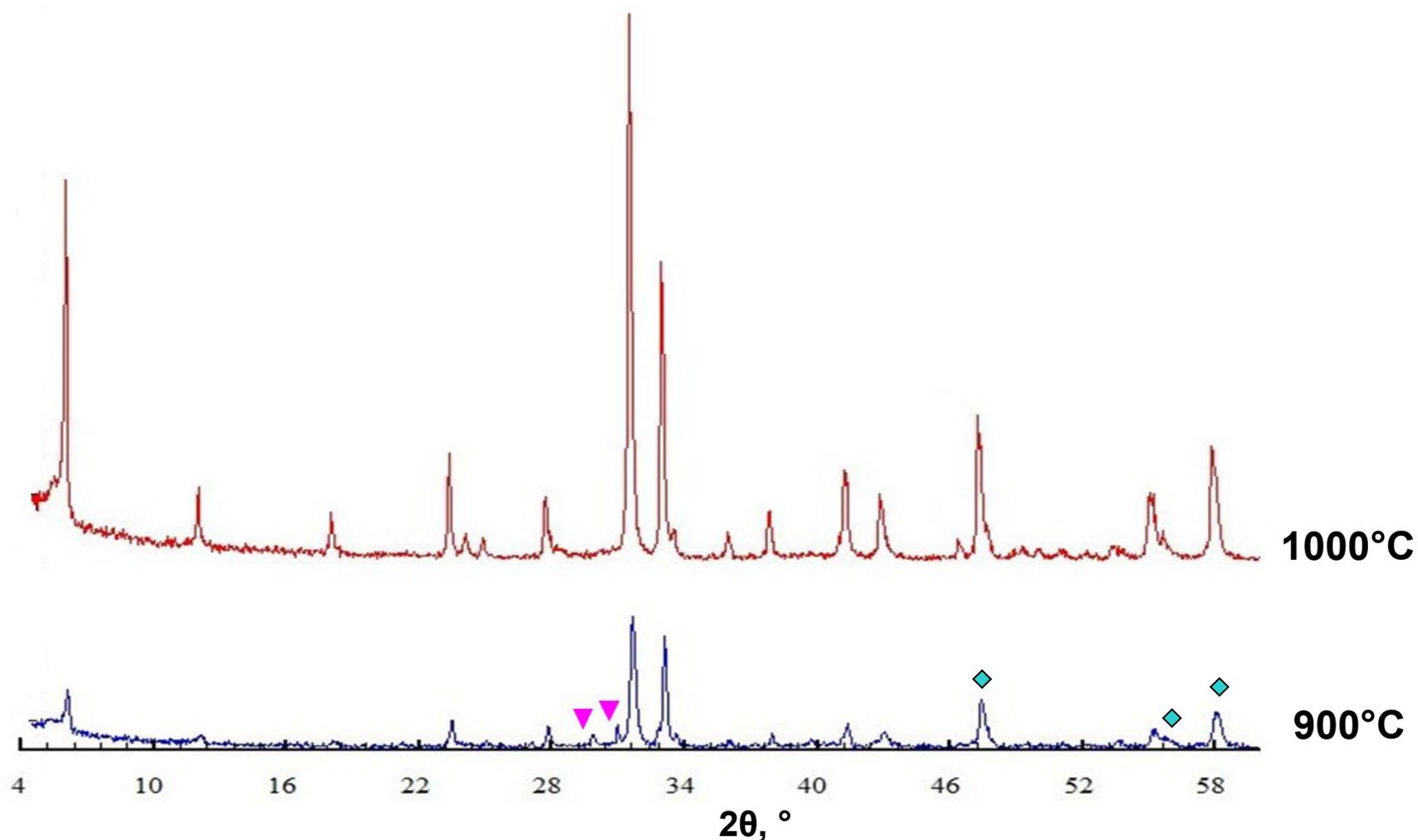


# Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале 600–850°C после трехчасовой термообработки



▼ -  $Nd_2O_3$ ; 
 ■ -  $K_2Ti_2O_5$ ; 
 ● -  $K_{1.28}Ti_8O_{16}$ ; 
 ● -  $K_2Ti_4O_9$ ; 
 ▲ -  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

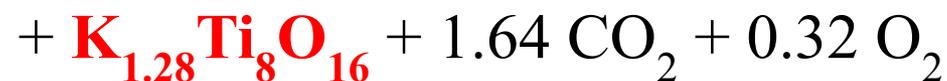
# Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале 900–1000°C после трехчасовой термообработки



▼ -  $Nd_2O_3$ ; ◆ - наложение рефлексов  $Nd_2O_3$  на  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

# Механизм образования $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

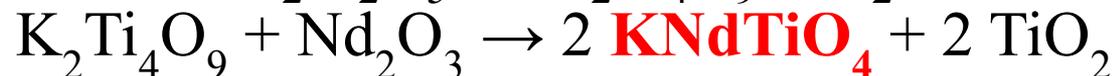
600–650°C



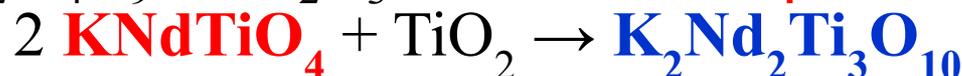
700–750°C



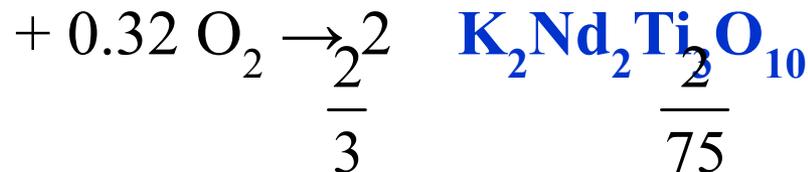
750–850°C



850–900°C



850–1000°C

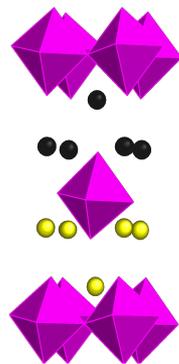


$\frac{2}{3}$

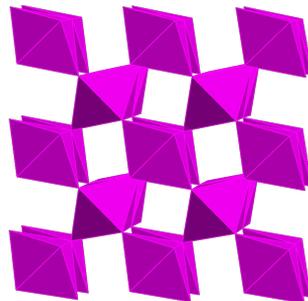
$\frac{2}{75}$

# Структурно-химические уравнения реакций образования $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

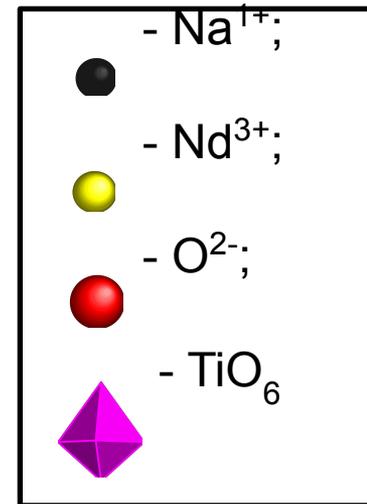
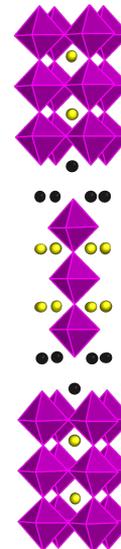
850–900°C



+



→

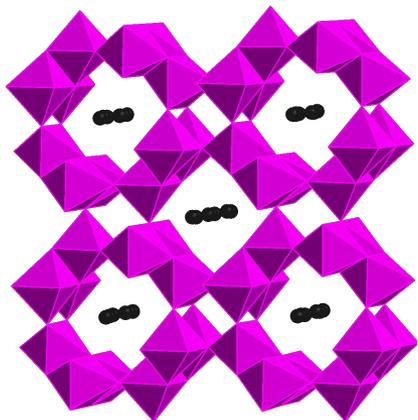


$\text{KNdTiO}_4$

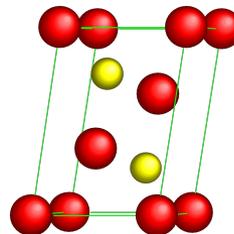
$\text{TiO}_2$

$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

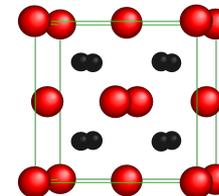
850–1000°C



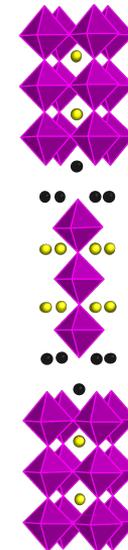
+



+



→



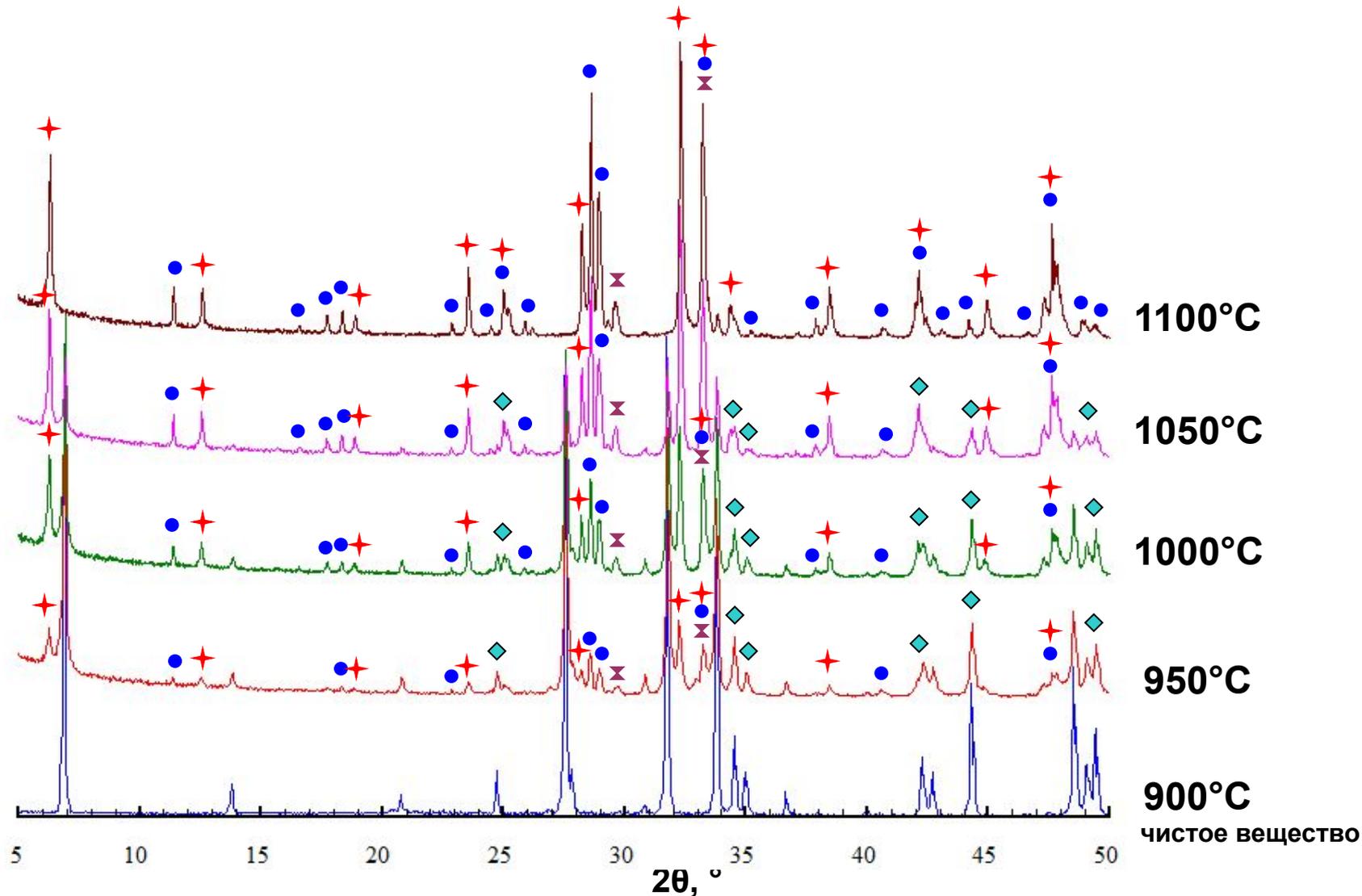
$\text{K}_{1.28}\text{Ti}_8$

$\text{Nd}_2$

$\text{K}_2$

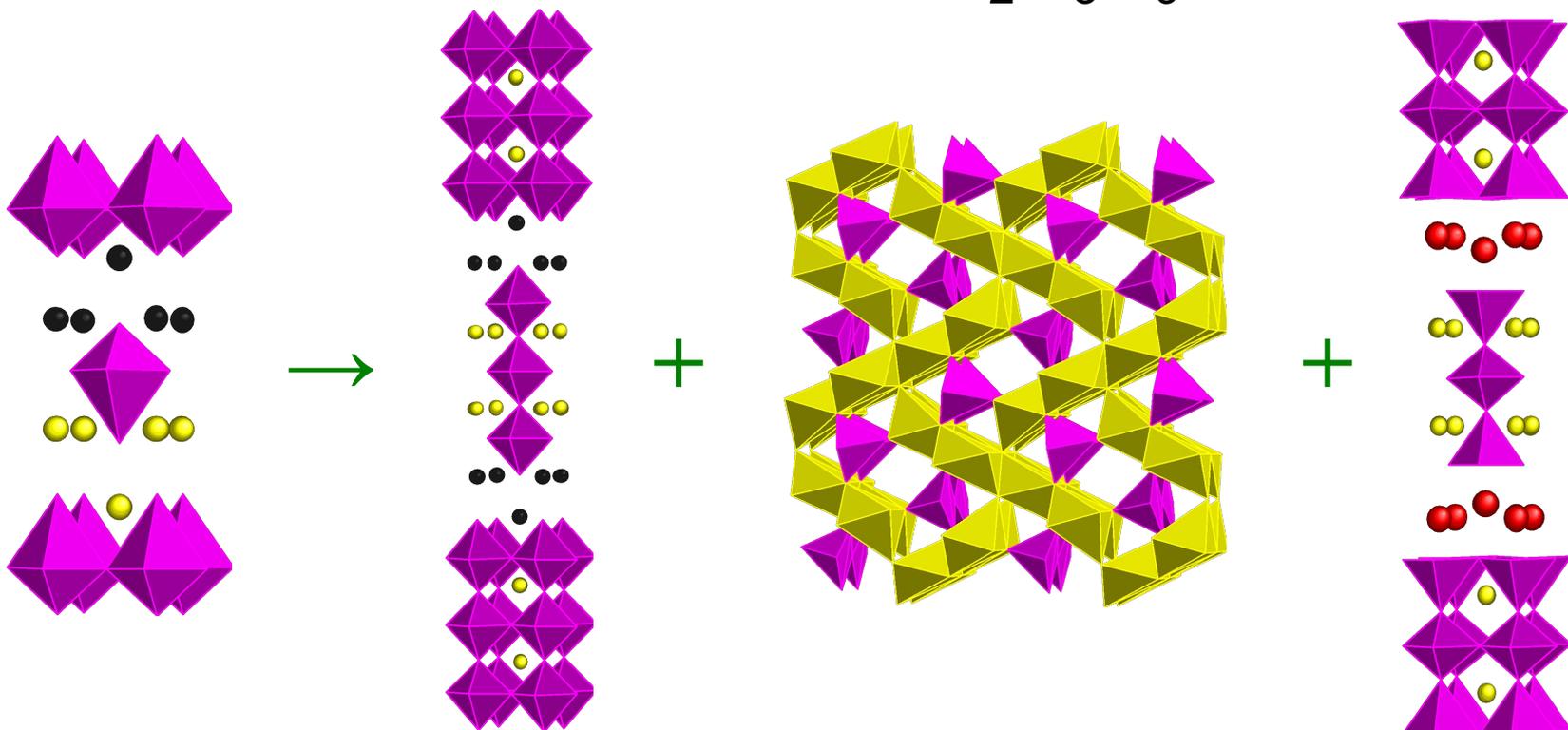
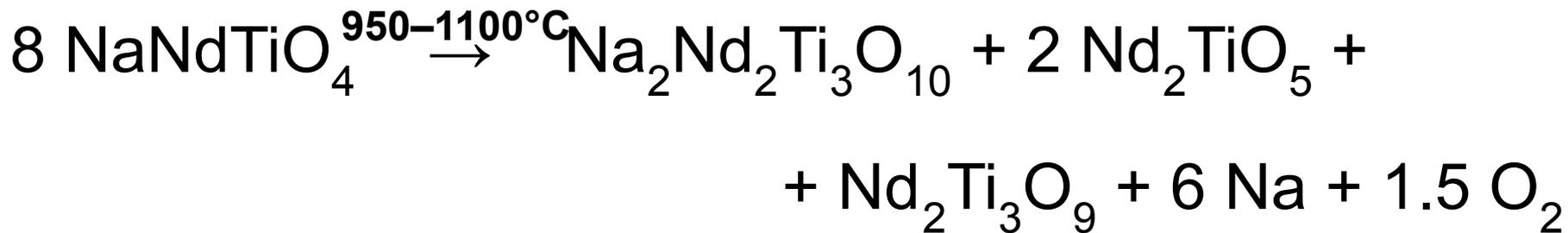
$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

# Дифрактограммы $\text{NaNdTiO}_4$ в интервале $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



★ -  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ; ● -  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ; ✕ -  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на  $\text{NaNdTiO}_4$

# Уравнение распада $\text{NaNdTiO}_4$



$\text{NaNdTiO}$

$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3$

$\text{Nd}_2\text{TiO}_5$

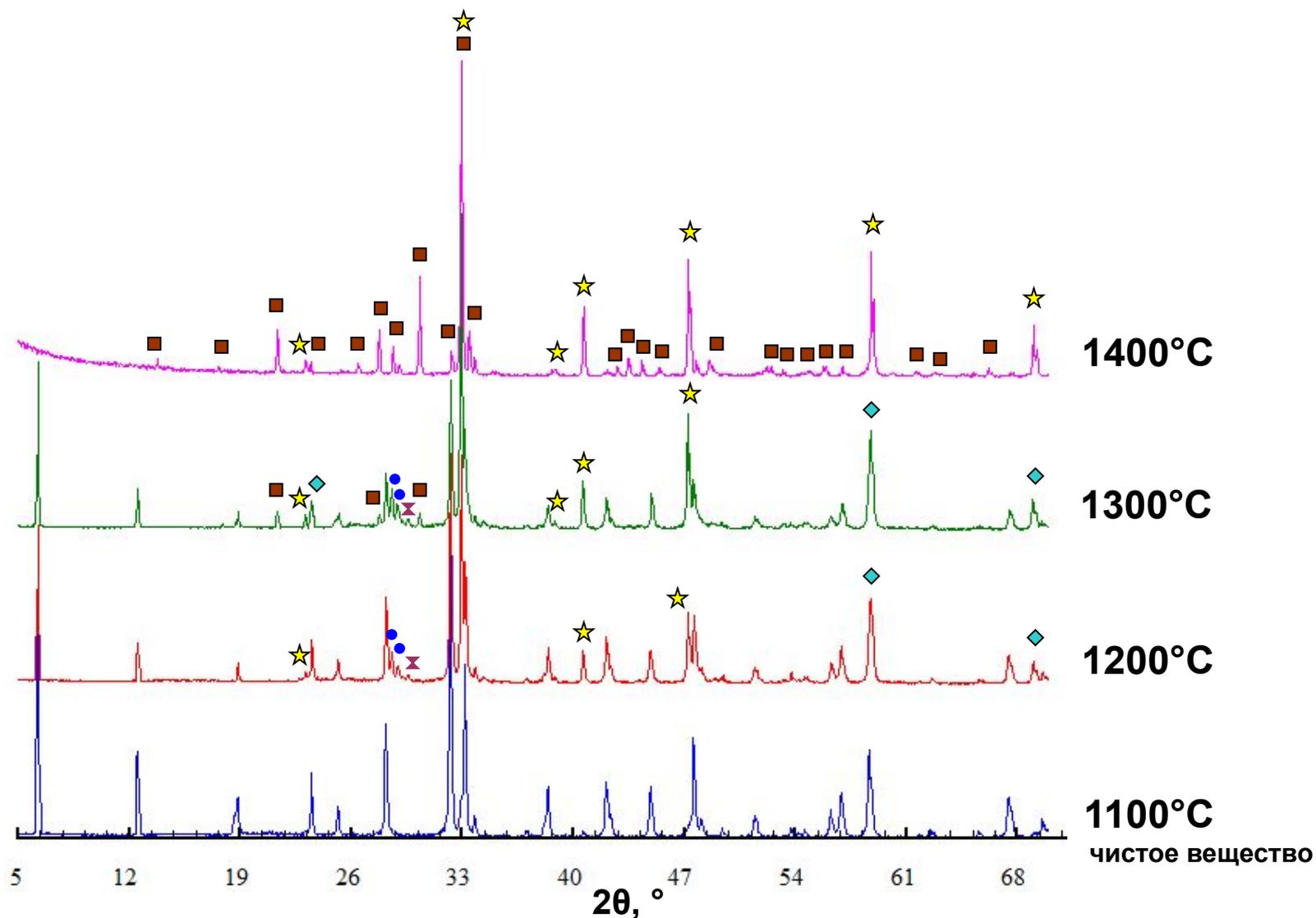
$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}$

$\text{O}_{10}$

$\text{O}_9$

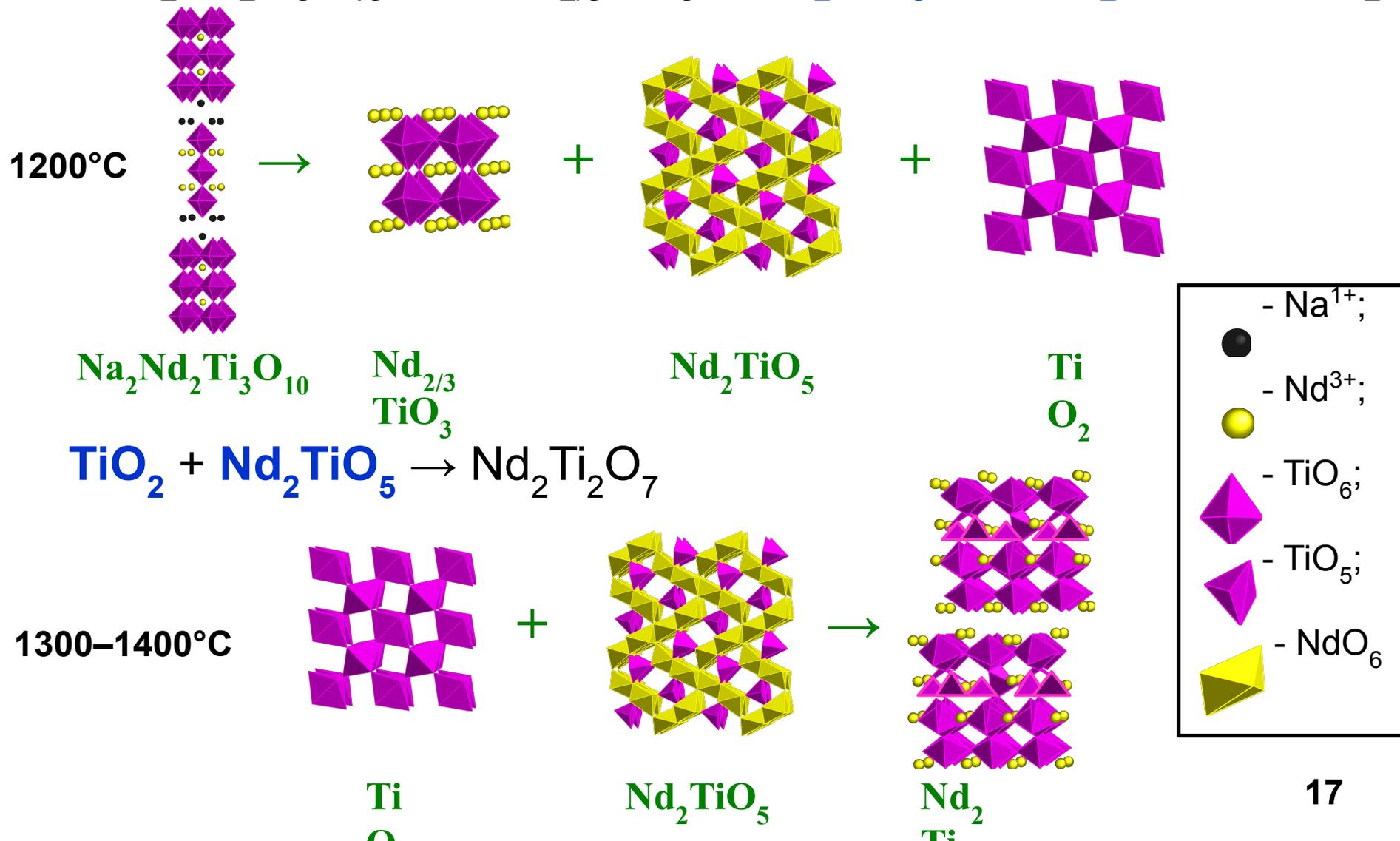
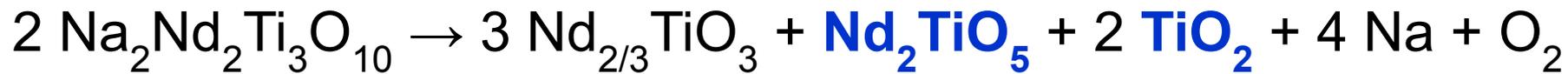


# Дифрактограммы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в интервале 1100–1400°C после восьмичасовой термообработки

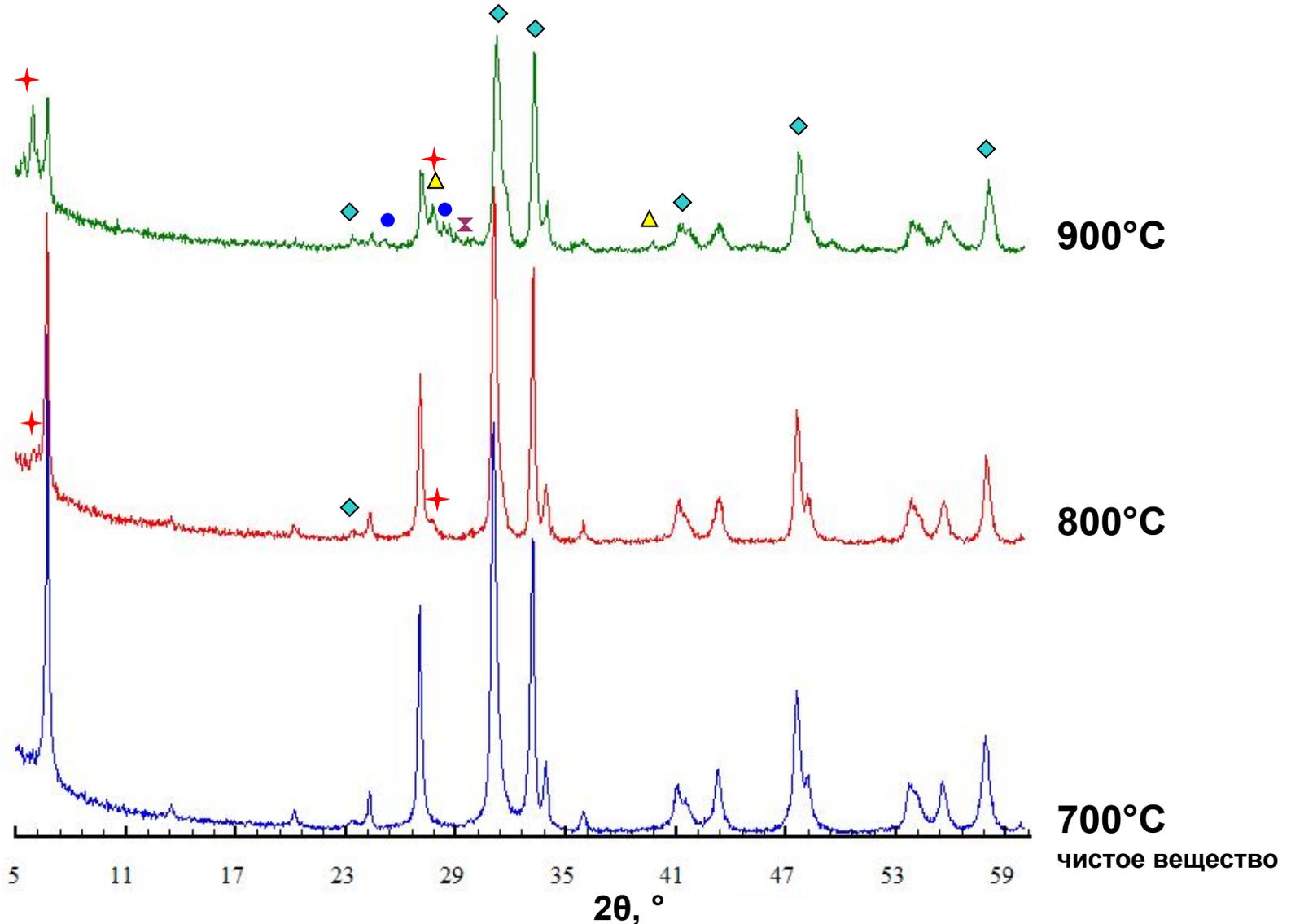


★ -  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ ; ● -  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ; ✕ -  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ; ■ -  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

# Процессы, наблюдаемые в ходе распада

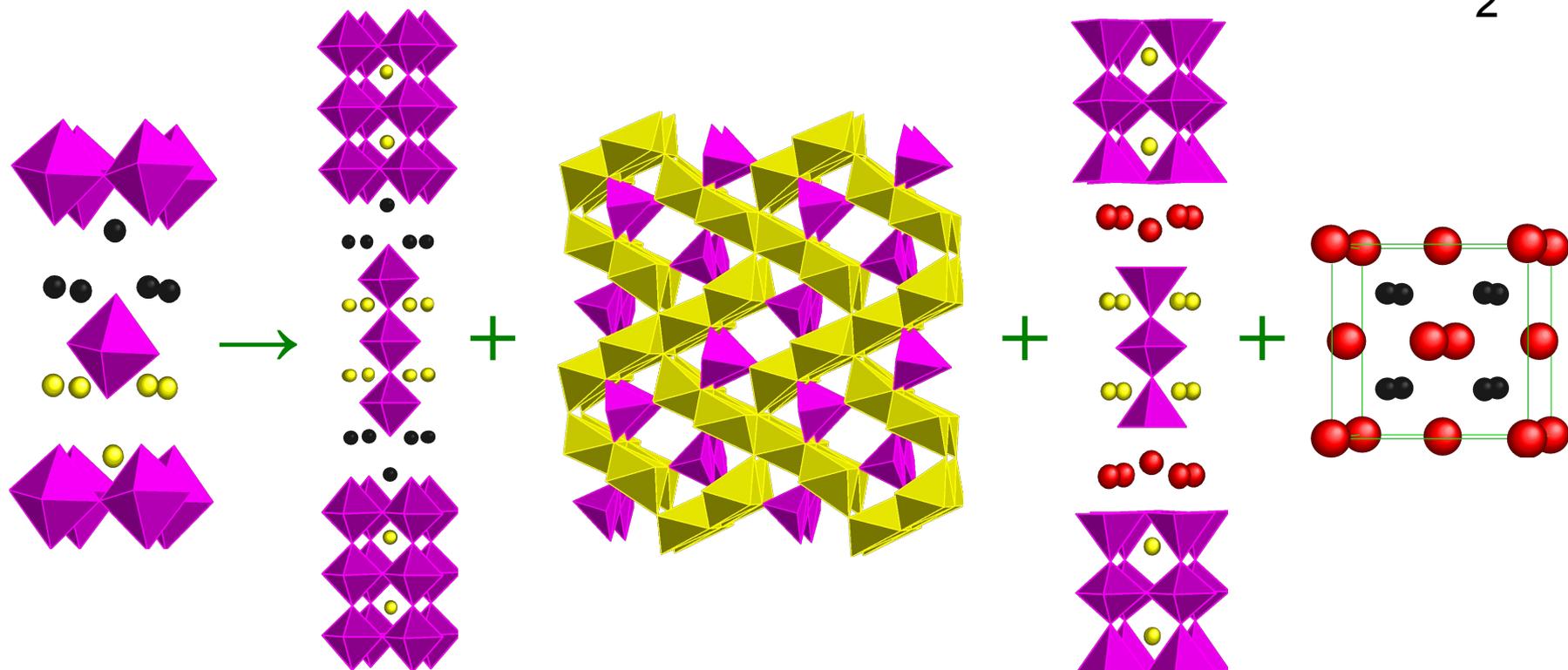
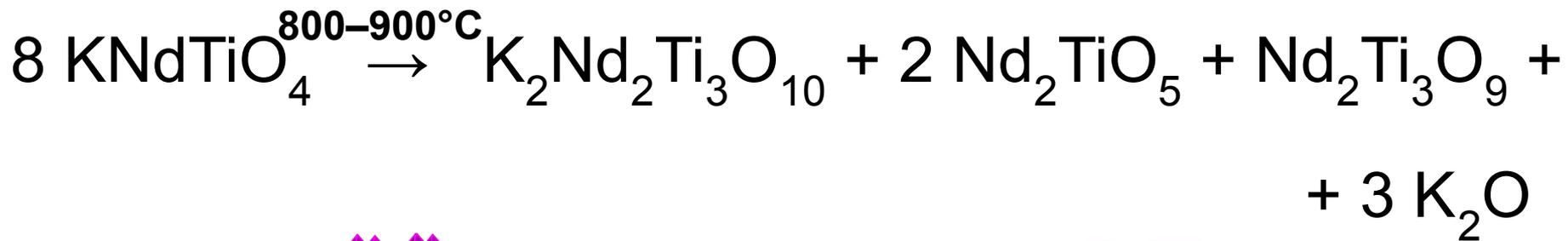


# Дифрактограммы $\text{KNdTiO}_4$ в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



★ -  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ; ● -  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ; ▲ -  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ; ▲ -  $\text{K}_2\text{O}$ ; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на  $\text{KNdTiO}_4$

# Уравнение распада $\text{KNdTiO}_4$



$\text{KNdTiO}_4$

$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

$\text{Nd}_2\text{TiO}_5$

$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$

$\text{K}_2\text{O}$

● -  $\text{Na}^{1+}$ ;

● -  $\text{Nd}^{3+}$ ;

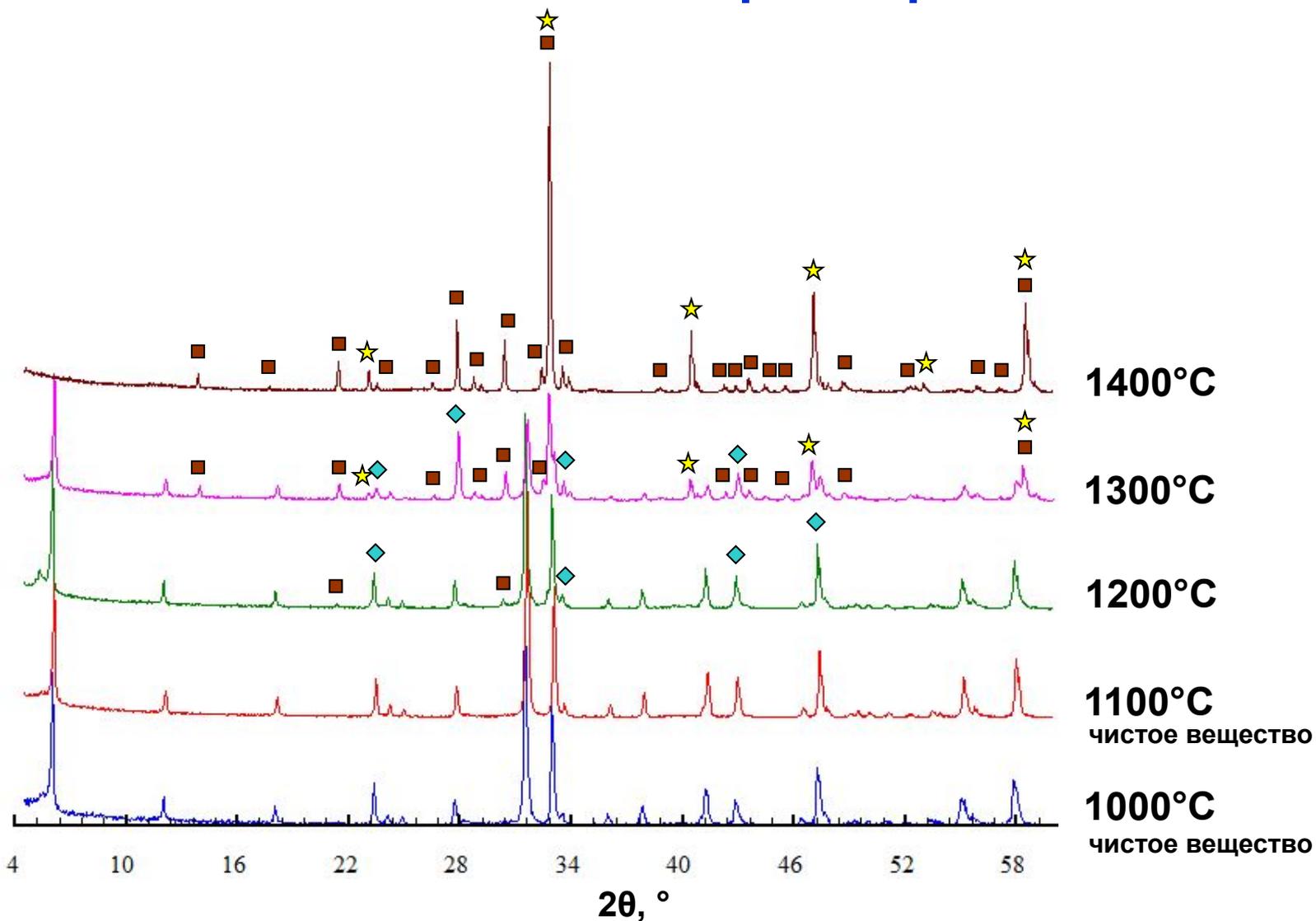
● -  $\text{O}^{2-}$ ;

▬ -  $\text{TiO}_6$ ;

▬ -  $\text{TiO}_5$ ;

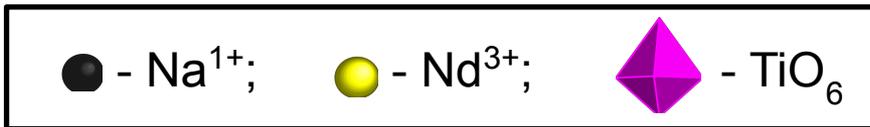
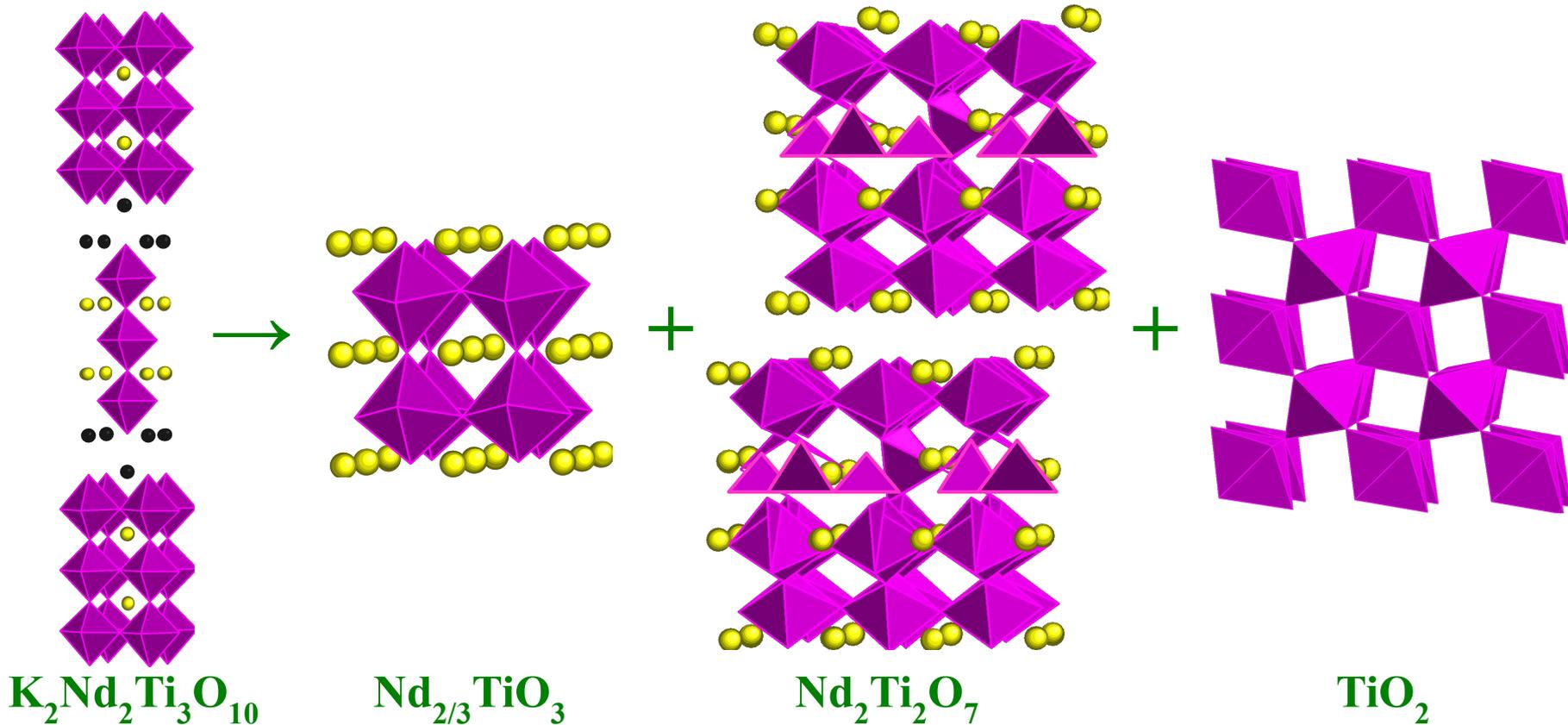
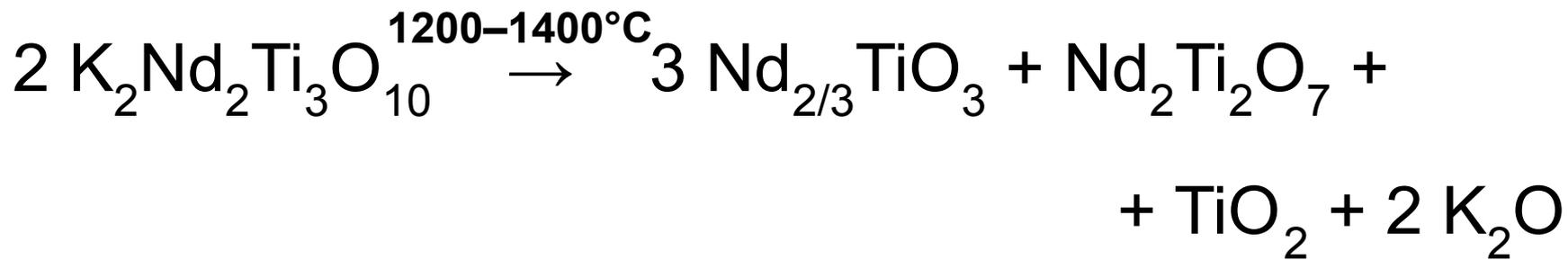
▬ -  $\text{NdO}_6$

# Дифрактограммы $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале 1000–1400°C после шестичасовой термообработки

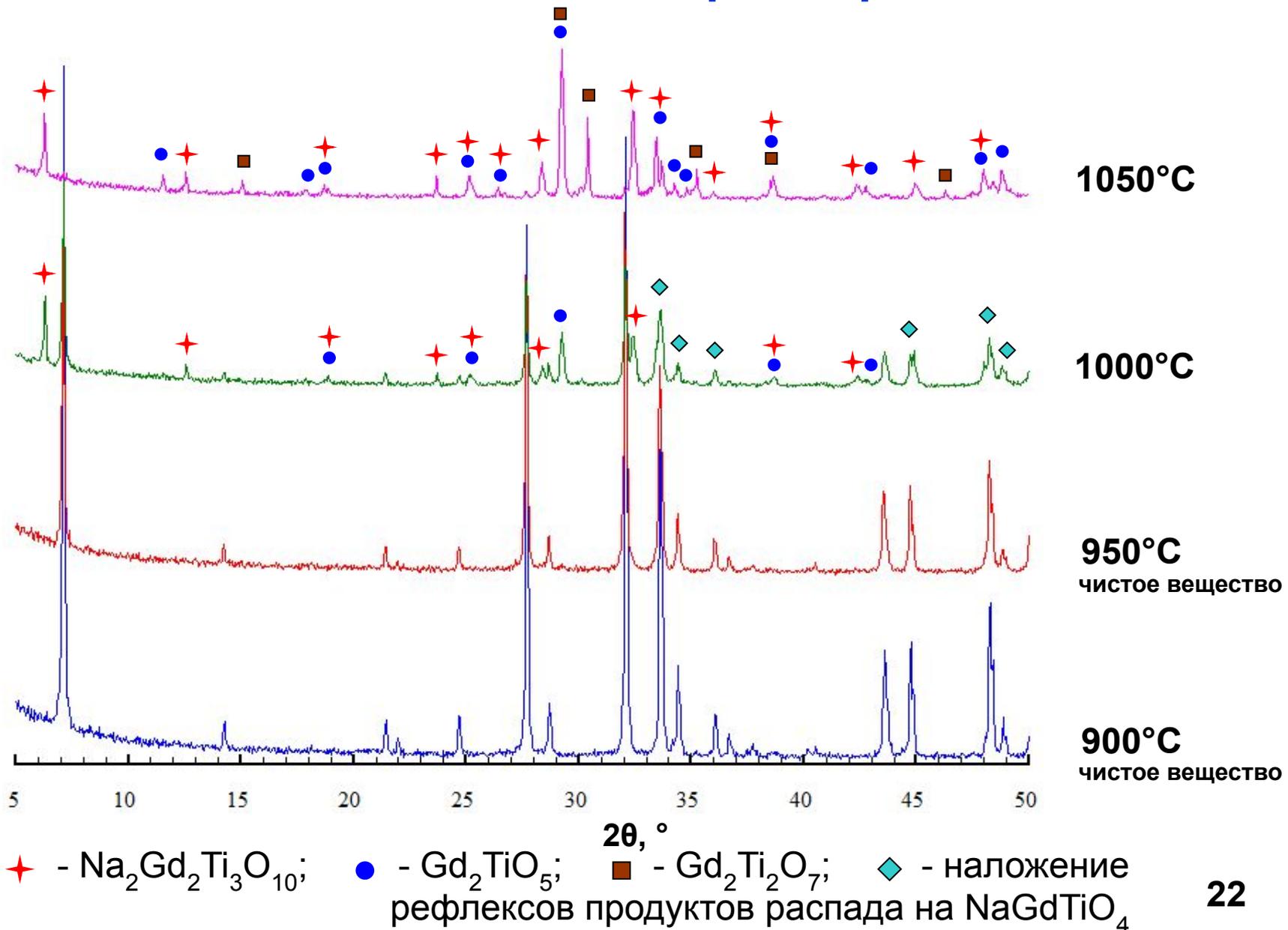


★ -  $Nd_{2/3}TiO_3$ ; ■ -  $Nd_2Ti_2O_7$ ; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

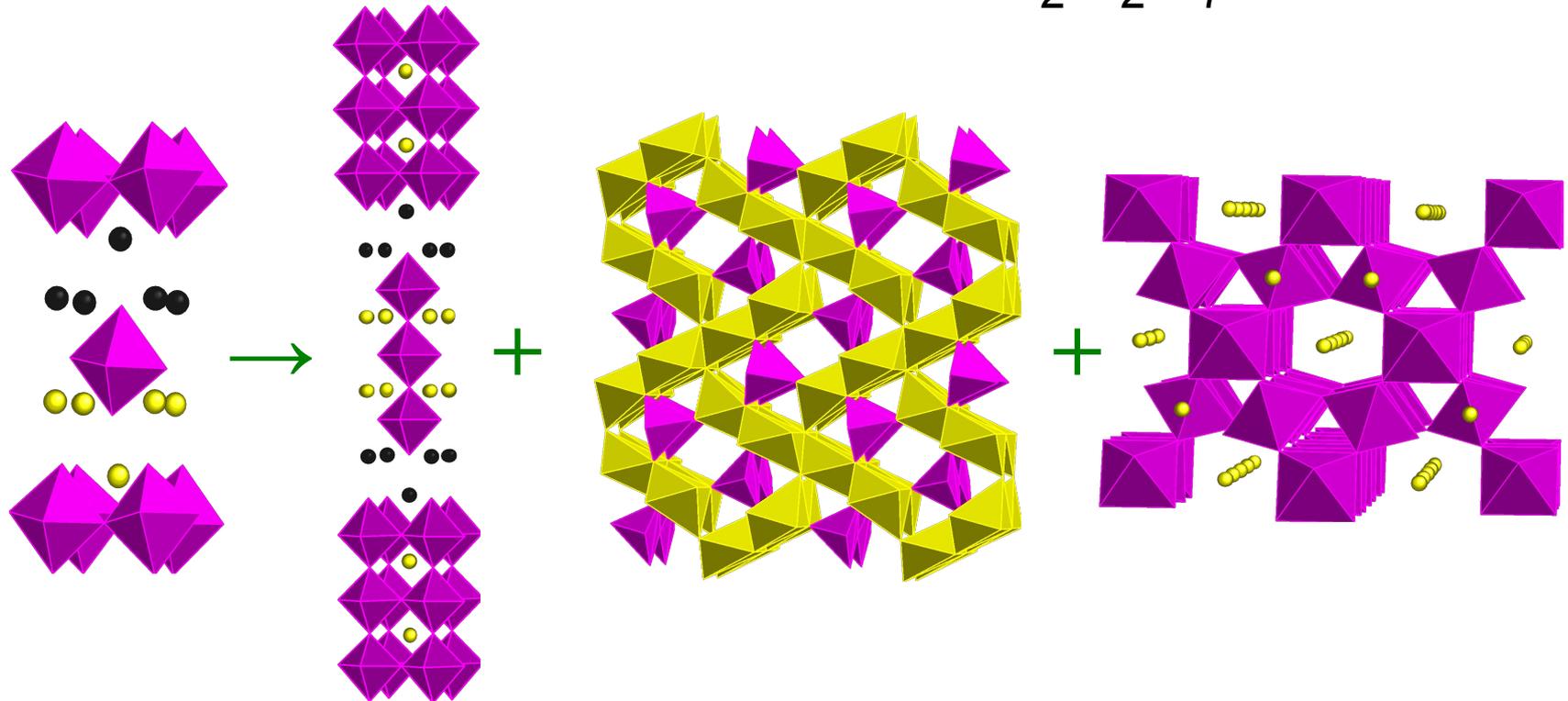
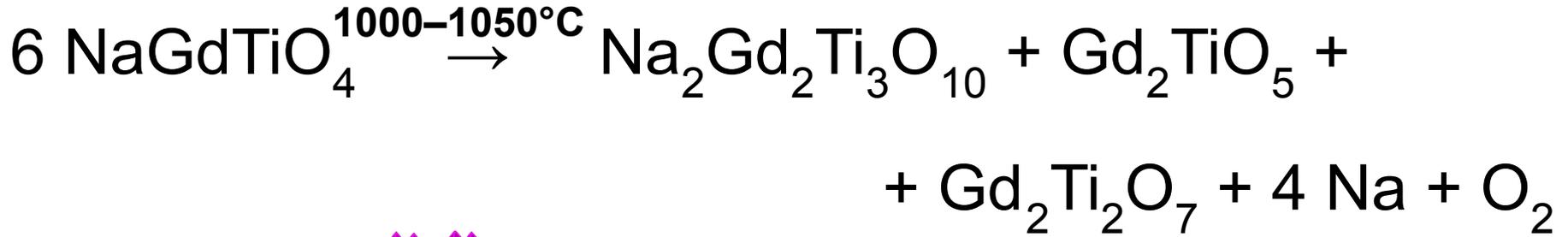
# Уравнение распада $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$



# Дифрактограммы $\text{NaGdTiO}_4$ в интервале $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



# Уравнение распада $\text{NaGdTiO}_4$



$\text{NaGdTiO}$

$\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3$

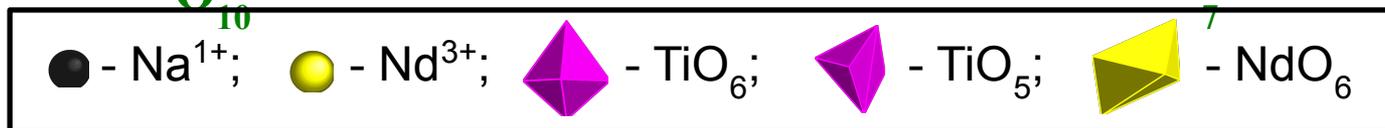
$\text{Gd}_2\text{TiO}_5$

$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}$

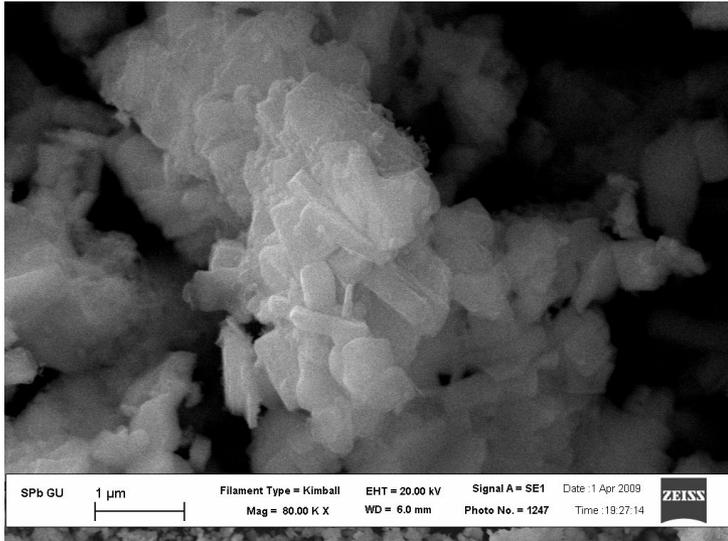
4

$\text{O}_{10}$

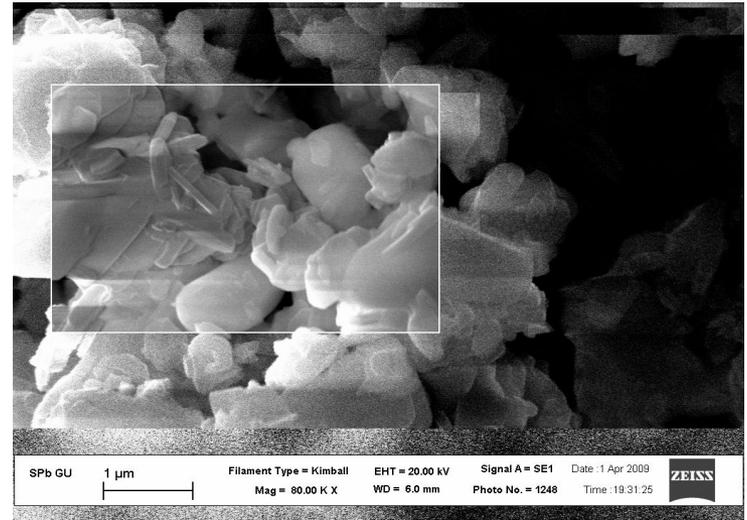
7



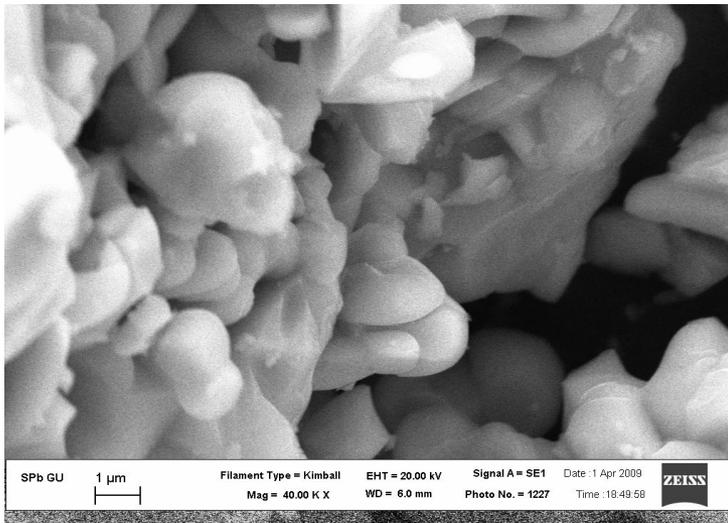
# Микроскопия поверхности образцов $\text{NaNdTiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$



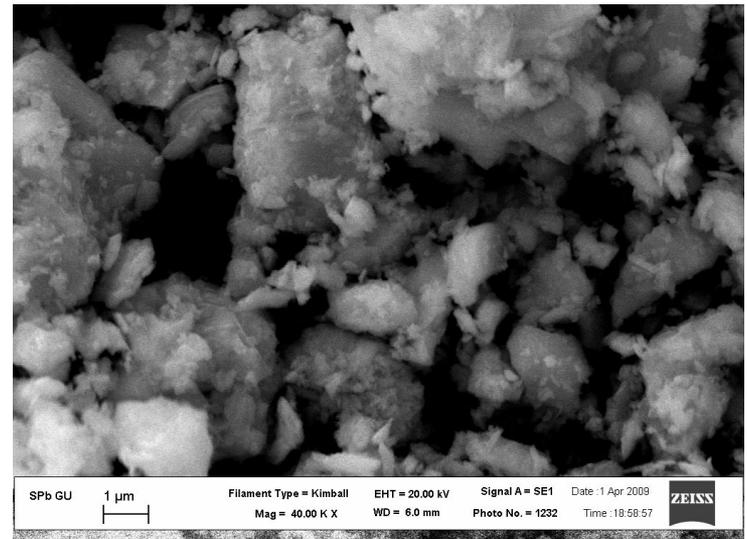
$\text{NaNdTiO}_4$  исходный



$\text{NaNdTiO}_4$  разложившийся



$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  исходный



$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  разложившийся

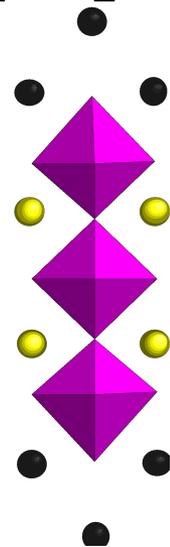
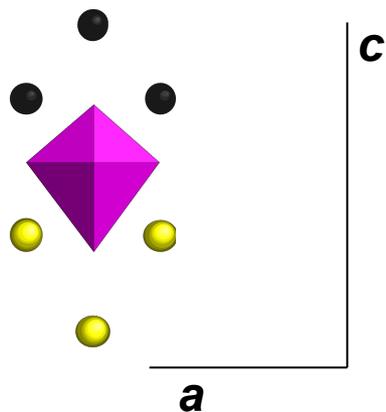
# Структурные характеристики исходных соединений и продуктов разложения

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å	Координационные числа катионов	
			Ln <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
NaNdTlO <sub>4</sub>	P4/nmm	a=3.7515; c=12.832; z=2	9	6
KNdTlO <sub>4</sub>	Pbcm	a=13.1995; b=5.4030; c=5.4166; z=4		
NaGdTlO <sub>4</sub>		a=12.473; b=5.3349; c=5.3361; z=4		
Na <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	I4/mmm	a=3.8168; c=28.2816; z=2	12	6
K <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		a=3.8494; c=29.572; z=2		
Na <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>		a=3.7872; c=28.2784; z=2		
Nd <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Pnam	a=10.72; b=11.361; c=3.84; z=4	6	5
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	I4/mmm	a=3.8334; c=24.363; z=2	12	6, 5
Nd <sub>2/3</sub> TiO <sub>3</sub>	Pmmm	a=3.834; b=3.852; c=7.741; z=2	12	6
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	P2 <sub>1</sub>	a=7.677; b=5.456; c=26.013; β=98.4; z=8	12	6
Gd <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Pnam	a=10.479; b=11.328; c=3.7547; z=4	6	5
Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fd-3m	a=10.185; z=8	6	6

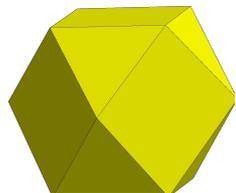
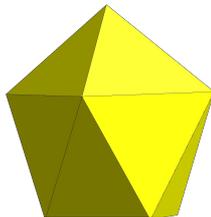
# Анализ устойчивости слоистых структур

## Сравнение стабильности оксидов с $n=1$ и $n=3$

1. Искажение координационных полиэдров  $TiO_6$



2. Координационное окружение неодима



3. Длина мостиковой связи

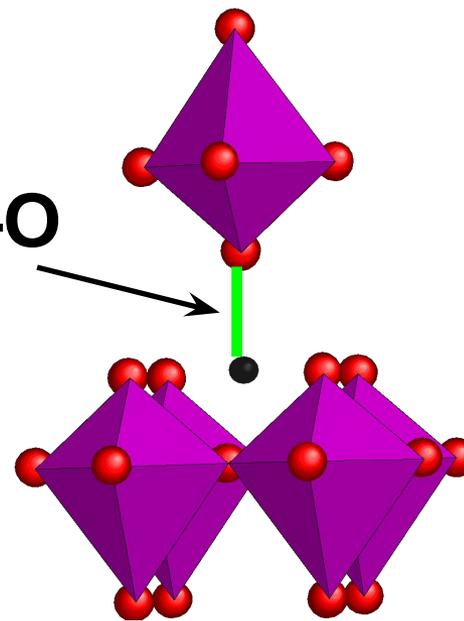


2.30 Å



2.13 Å

Na-O



# Различия в структуре Na- и K-, Nd- и Gd-содержащих оксидов



## Фактор толерантности ( $t$ )

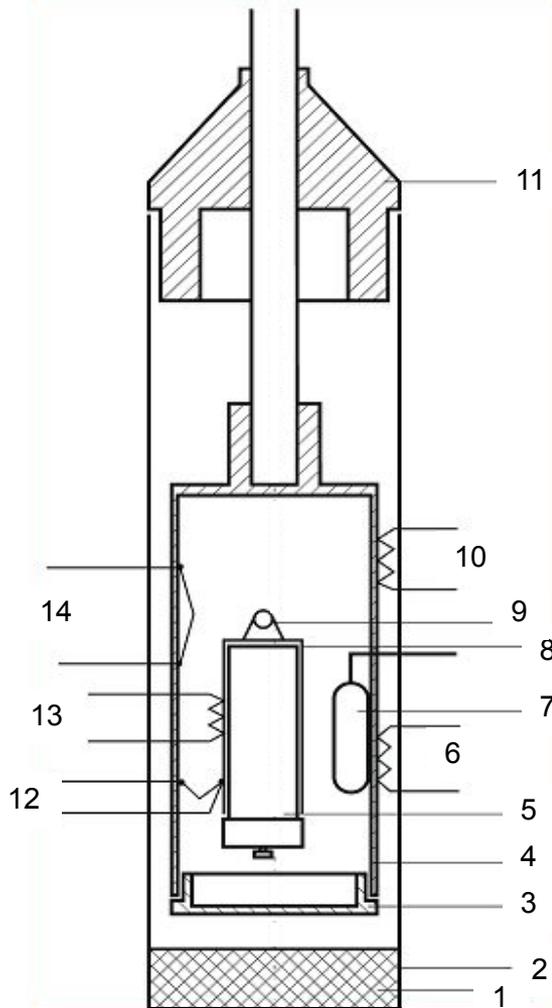
$$t = \frac{d(M-O)}{\sqrt{2}d(Ti-O)}$$

$d(M-O), d(Ti-O)$  – средние межатомные расстояния в полиэдрах  $MO_9$  ( $NaO_9$  или  $KO_9$  и  $LnO_9$ ) и  $TiO_6$  соответственно

для идеального перовскита  $t = 1$

# Исследование теплоемкости оксидов $\text{NaNdTiO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в интервале 5–370 К

## Принципиальная схема адиабатического калориметра ТАУ-10



- 1 – угольный адсорбер,
- 2 – вакуумный стакан,
- 3 – нижняя крышка адиабатического экрана,
- 4 – адиабатический экран,
- 5 – контейнер,
- 6 – основной нагреватель адиабатического экрана,
- 7 – железо-родиевый термометр сопротивления,
- 8 – нагревательная гильза,
- 9 – нейлоновые нити,
- 10 – вспомогательный нагреватель адиабатической оболочки,
- 11 – медный фланец,
- 12 – основная термопара (Cu+0.1%Fe)/хромель,
- 13 – нагреватель гильзы,
- 14 – вспомогательная термопара (Cu+0.1%Fe)/хромель.

$$T_{\text{образца}} = T_{\text{оболочки}}$$

$$C_{\text{образца}} = \frac{Q}{\Delta T} - C_{\text{пуст.контейнера}} - C_{\text{инд.прокладки}}$$

### Погрешность измерения теплоемкости:

5–10 К – не более 2%, 10–20 К – 1%, выше 20 К – 0.4%.

# Обработка данных калориметрических измерений

$$(1) \quad C_p = \sum_{i=0}^4 a_i T^i \quad a_i - \text{коэффициенты полиномиальных зависимостей}$$

## Экстраполяция теплоемкости к $T \rightarrow 0$ К

При низких температурах  $C_V \propto T^3$  – закон Дебая

$$(2) \quad D\left(\frac{T}{\vartheta_D}\right) = 3 \left(\frac{T}{\vartheta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\vartheta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$D$  – функция Дебая с тремя степенями свободы

$\vartheta_D$  – характеристическая температура Дебая

$x$  – переменная интегрирования

$$(3) \quad C_p \approx R = \mathfrak{D} \left( 4 \left(\frac{T}{\vartheta_D}\right) - \frac{3 \frac{\vartheta_D}{T}}{e^{\frac{\vartheta_D}{T}} - 1} \right)$$

для  $\text{NaNdTiO}_4$   
для  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

$$\vartheta_D = 133.8 \text{ К}$$

$$\vartheta_D = 128.8 \text{ К}$$

# Расчет термодинамических функций в интервале 5–370 К

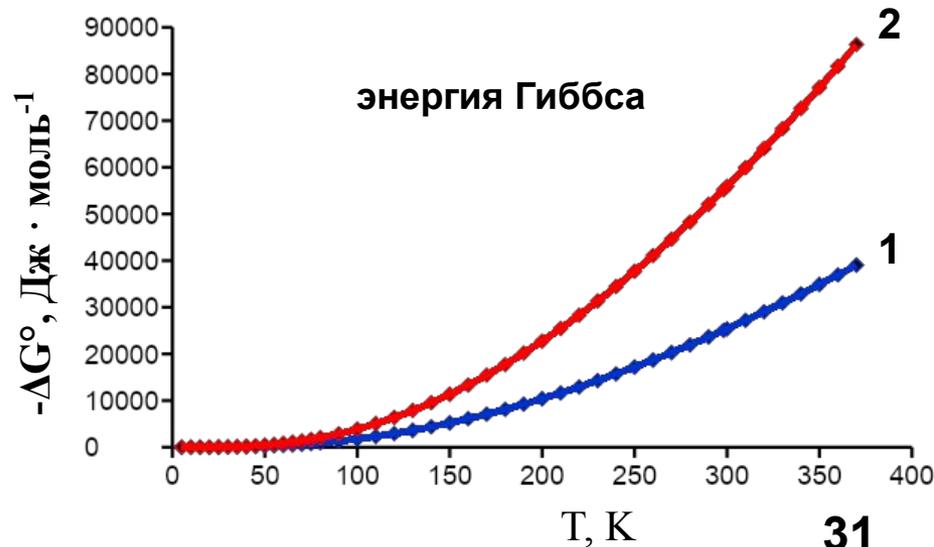
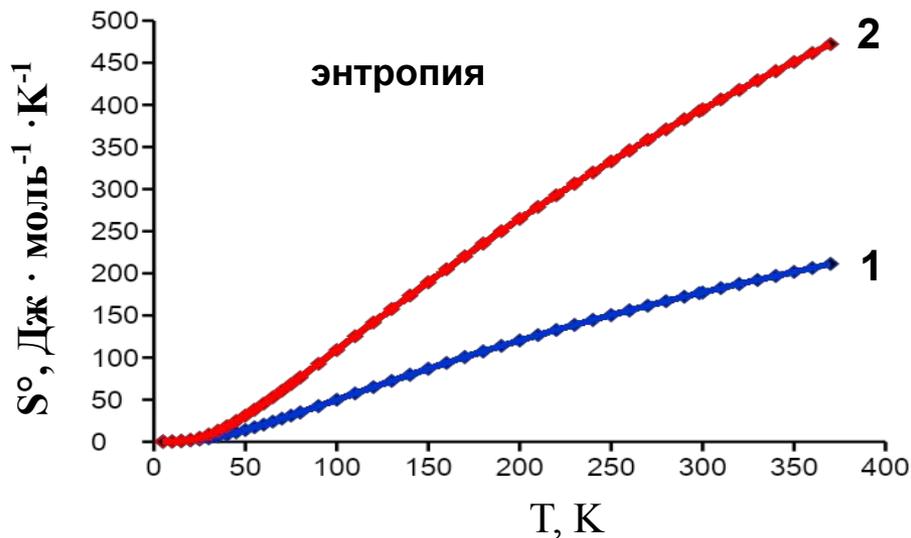
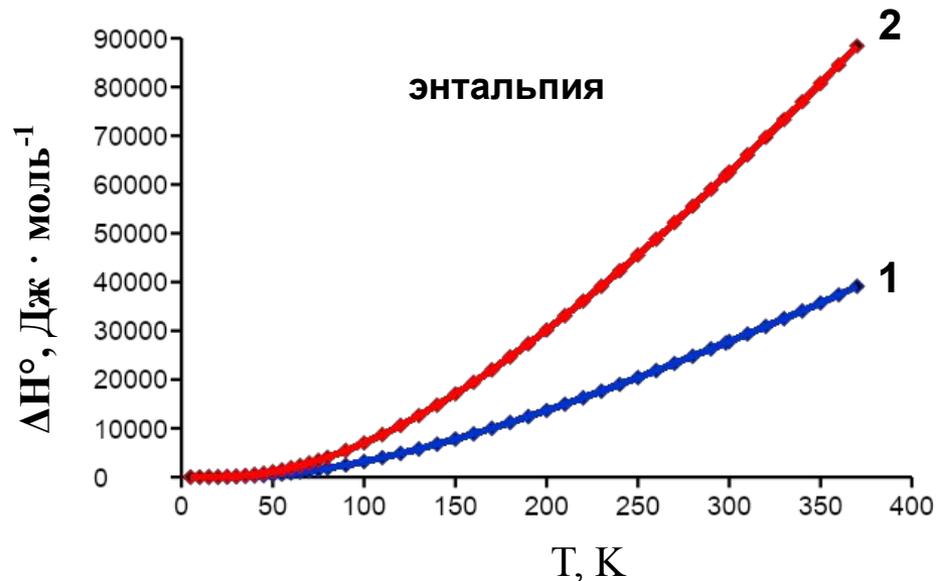
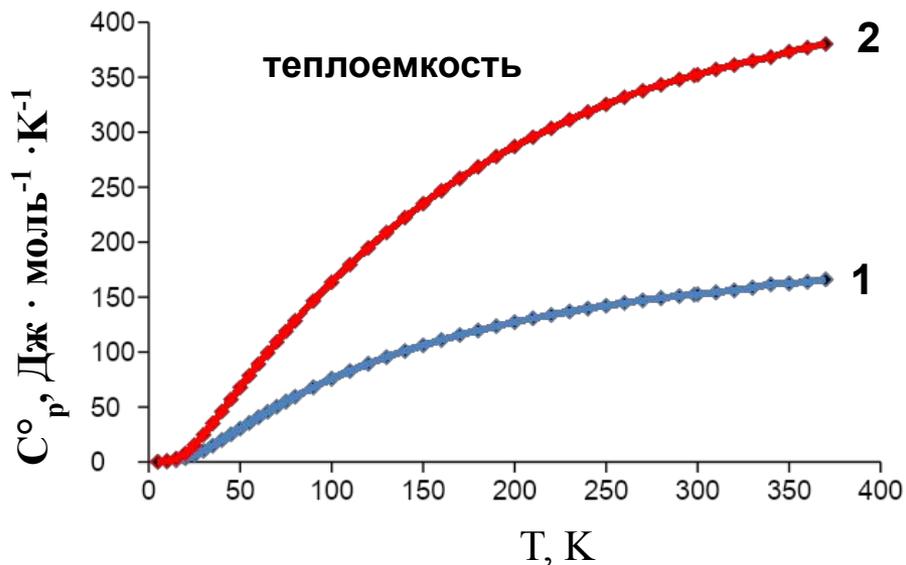
$$C_p^\circ = \sum_{i=0}^4 a_i T^i$$

$$\Delta H^\circ = \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT = \sum_{i=1}^4 \frac{a_{i-1}}{i} (T_2^i - T_1^i)$$

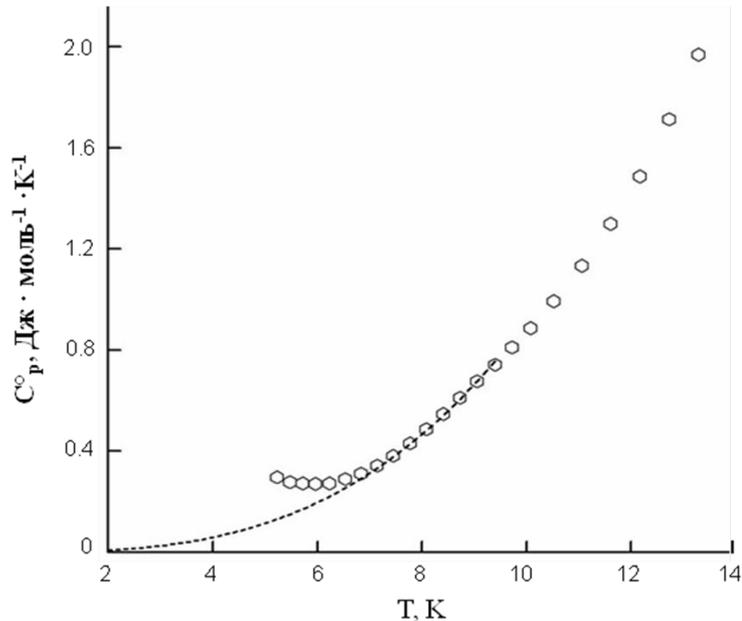
$$\Delta S^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT = a_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{i} (T_2^i - T_1^i)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

# Температурные зависимости стандартных мольных термодинамических функций. 1 – $\text{NaNdTiO}_4$ ; 2 – $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$



# Аномальное изменение теплоемкости с температурой



Аномалия теплоемкости  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ниже 7.4 К: теплоемкость становится возрастающей функцией температуры.

○ — эксперимент,

..... — расчет по закону Дебая.

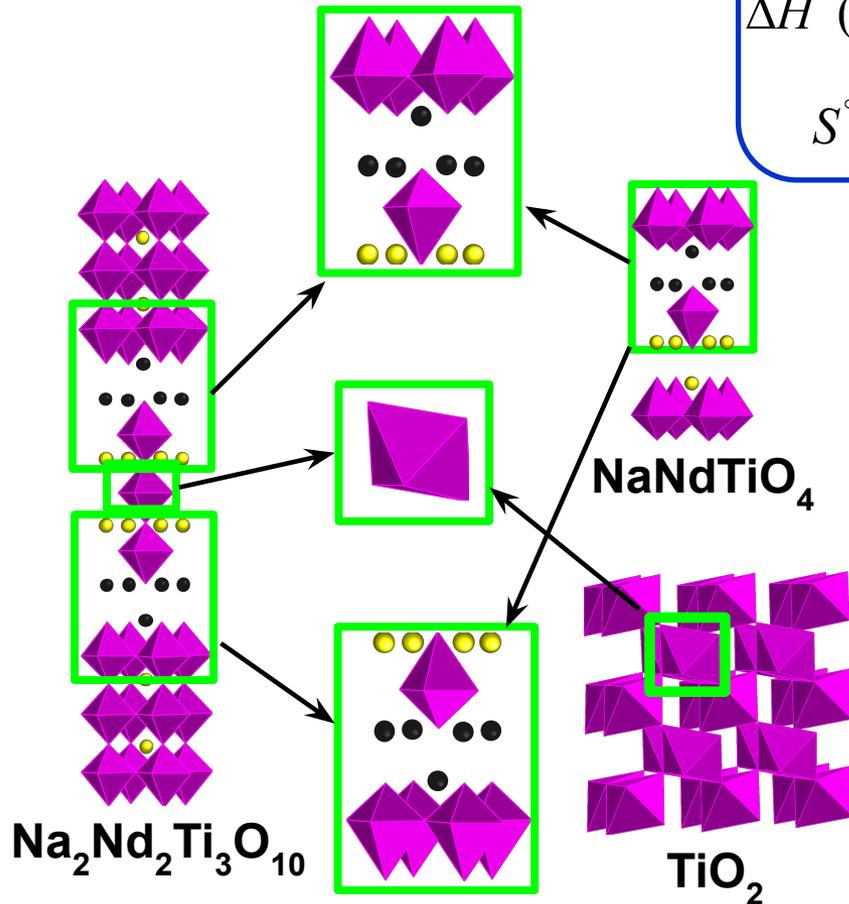
Фазовый переход второго рода: переход парамагнетик – антиферромагнетик в результате упорядочения магнитных моментов парамагнитных ионов  $\text{Nd}^{3+}$ .

# Аддитивность термодинамических функций слоистых оксидов

$$C_p^\circ(\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}) = 2C_p^\circ(\text{NaNdTiO}_4) + C_p^\circ(\text{TiO}_2)$$

$$\Delta H^\circ(\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}) = 2\Delta H^\circ(\text{NaNdTiO}_4) + \Delta H^\circ(\text{TiO}_2)$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}) = 2S^\circ(\text{NaNdTiO}_4) + S^\circ(\text{TiO}_2)$$



	$C_p^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta H^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
$\text{NaNdTiO}_4$	152.3	27528	176.4
$\text{TiO}_2$	55.02	8627	50.33
$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ эксперимент	351.5	61866	392.6
$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ расчет	359.6	63684	403.1

# Выводы

- Исследованы температурные интервалы фазовых превращений в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Установлен структурно-химический механизм образования катионоупорядоченных перовскитоподобных слоистых оксидов  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , кристаллизующихся в структурном типе  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Обнаружено, что формирование трехслойных структур происходит через промежуточные продукты, которые также имеют отношение к структуре перовскита. Выявлено, что общей стадией для обоих соединений является образование конечного продукта из однослойного оксида и диоксида титана при температурах  $960^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) и  $850^\circ\text{C}$  ( $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ).
- Найдены температурные интервалы устойчивости соединений  $\text{ALnTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ ) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  и  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , и установлен механизм их распада. Выявлена идентичность механизмов распада фаз  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{KNdTiO}_4$ , а также  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , позволяющая предположить о возможности реализации этого механизма и в других изоструктурных перовскитоподобных титанатах с  $n=1$  и  $n=3$ .
- Установлено, что самым нестабильным из исследованных соединений является  $\text{KNdTiO}_4$ , претерпевающий распад уже при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Оксид  $\text{NaNdTiO}_4$  устойчив до  $900^\circ\text{C}$ , при  $1100^\circ\text{C}$   $\text{NaNdTiO}_4$  полностью превращается в продукты распада –  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ . Оксид  $\text{NaGdTiO}_4$  в ряду устойчивости  $\text{ALnTiO}_4$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ ) занимает промежуточное положение и разлагается при  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  на  $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Gd}_2\text{TiO}_5$  и  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Соединения  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  более устойчивы к термическому воздействию и распадаются в интервале  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  на  $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .
- Кристаллохимический анализ различий структуры соединений  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  показал определяющую роль координационного окружения атомов неодима и длины мостиковой связи, соединяющей слои перовскита и каменной соли, для термической устойчивости исследованных оксидов. В случае оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{KNdTiO}_4$ ,  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{NaGdTiO}_4$  на термическое поведение сильное влияние оказывает отклонение от тетрагональной симметрии.
- Проведено калориметрическое исследование соединений  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  в интервале температур  $5\text{--}370\text{ K}$ . При температурах ниже  $7.4\text{ K}$  на кривой температурной зависимости теплоемкости оксида  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  обнаружена аномалия (увеличение теплоемкости с понижением температуры).
- Рассчитаны термодинамические функции оксидов  $\text{NaNdTiO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Впервые показано, что теплоемкость, энтальпия и энтропия трехслойных титанатов могут быть определены из соответствующих величин однослойных титанатов и диоксида титана.