



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

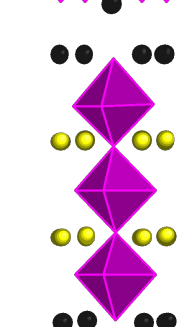
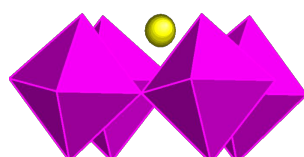
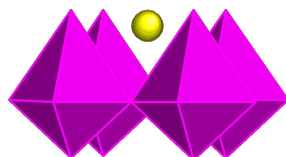
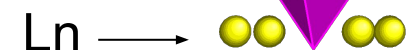
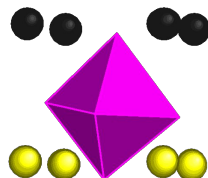
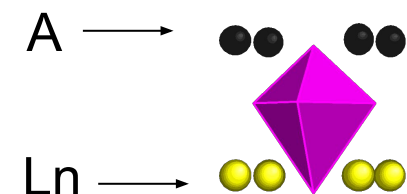
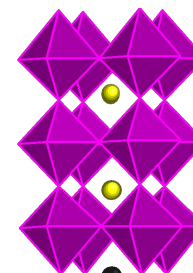
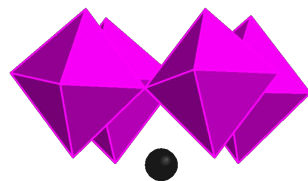
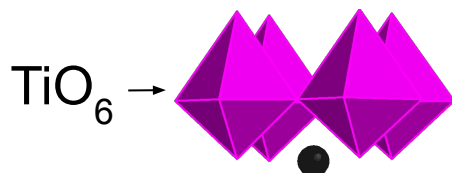
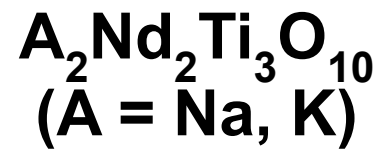
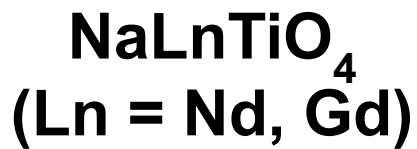
Санкович Анна Михайловна

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

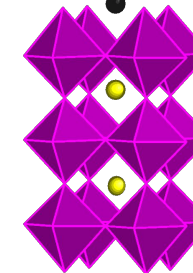
Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический университет)
Санкт-Петербург, 2012

Объекты исследования



$P4/nm$

Pbc



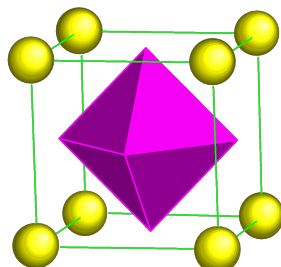
m

m

$I4/m$

Структурный тип Sr_2TiO_4

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



Структура перовскита ABO_3

Фазы
Раддлесдена-
Поппера

Цель работы

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

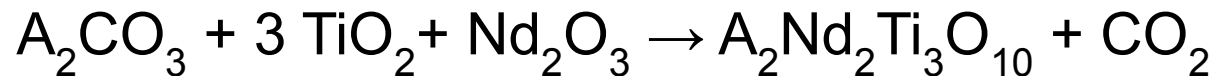
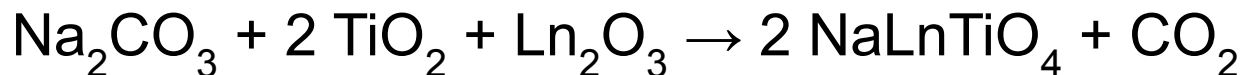
Задачи работы

- 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 NaNdTiO_4 ;
- Определение термической устойчивости соединений ANdTiO_4 , 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 NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, расчет их термодинамических функций.

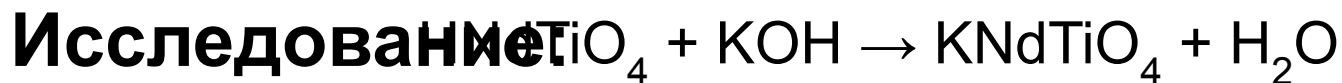
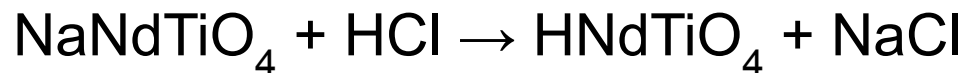
Экспериментальные методы

Синтез:

- Керамическая технология (NaNdTiO_4 – 780°C 2ч; 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)

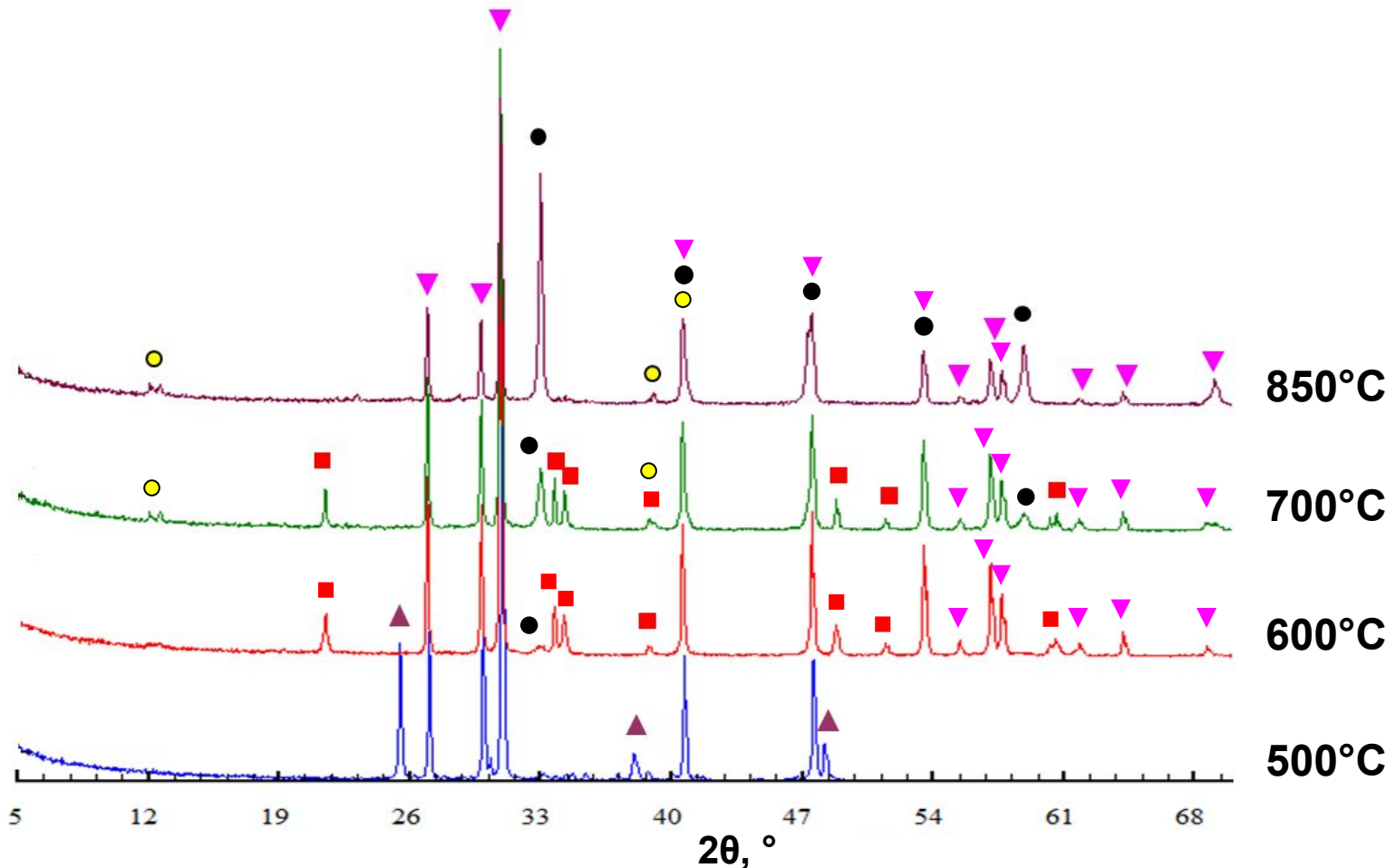
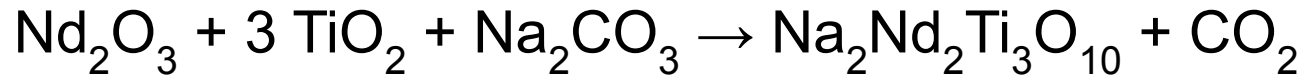


- Реакции ионного обмена (KNdTiO_4)



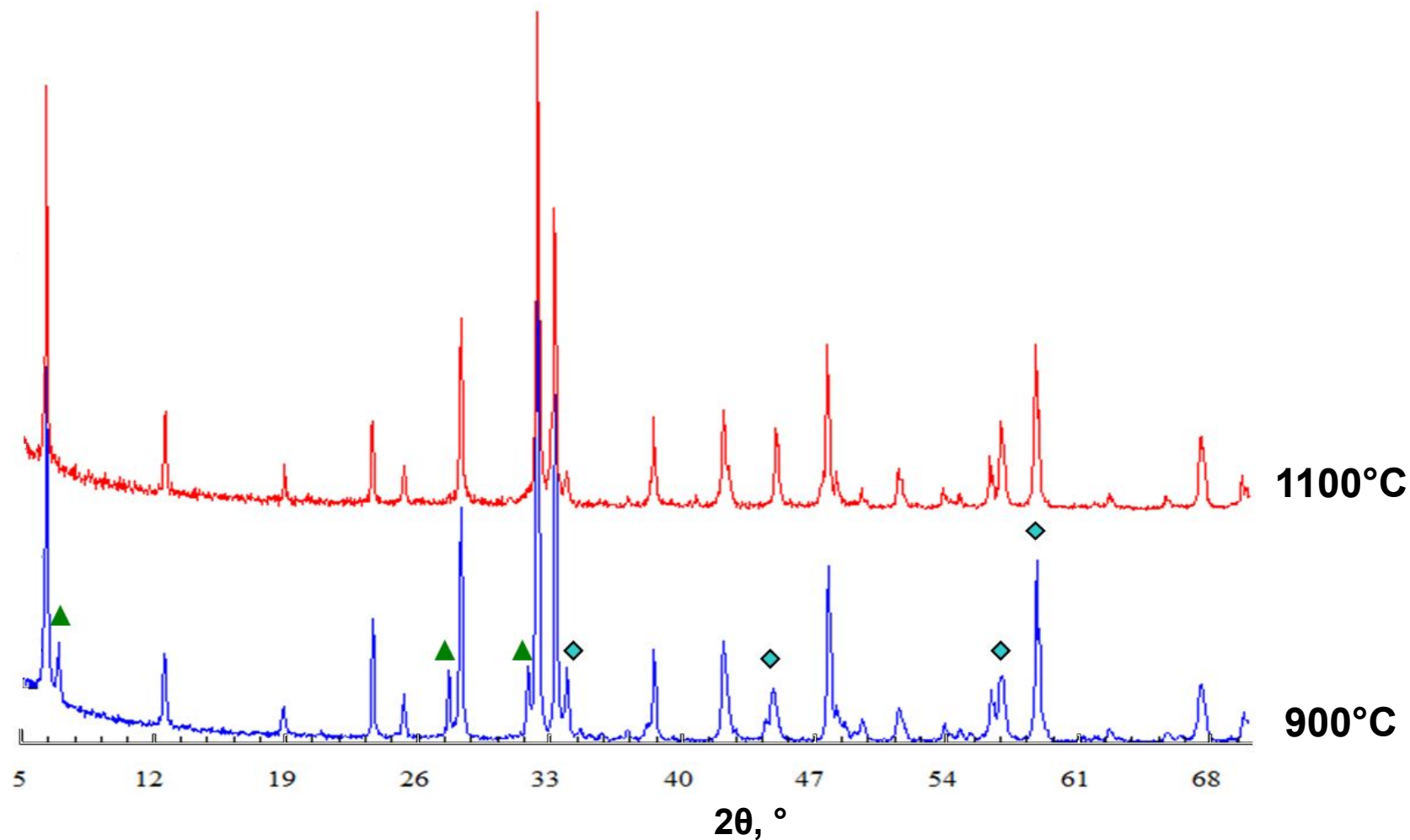
- Изотермический отжиг и закалка
- Рентгенофазовый анализ (дифрактометр Thermo ARL X'TRA)
- Термический анализ: ТГ, ДТГ, ДСК
(синхронный термоанализатор STA 429 CD)
- Сканирующая электронная микроскопия
(электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40EP)

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



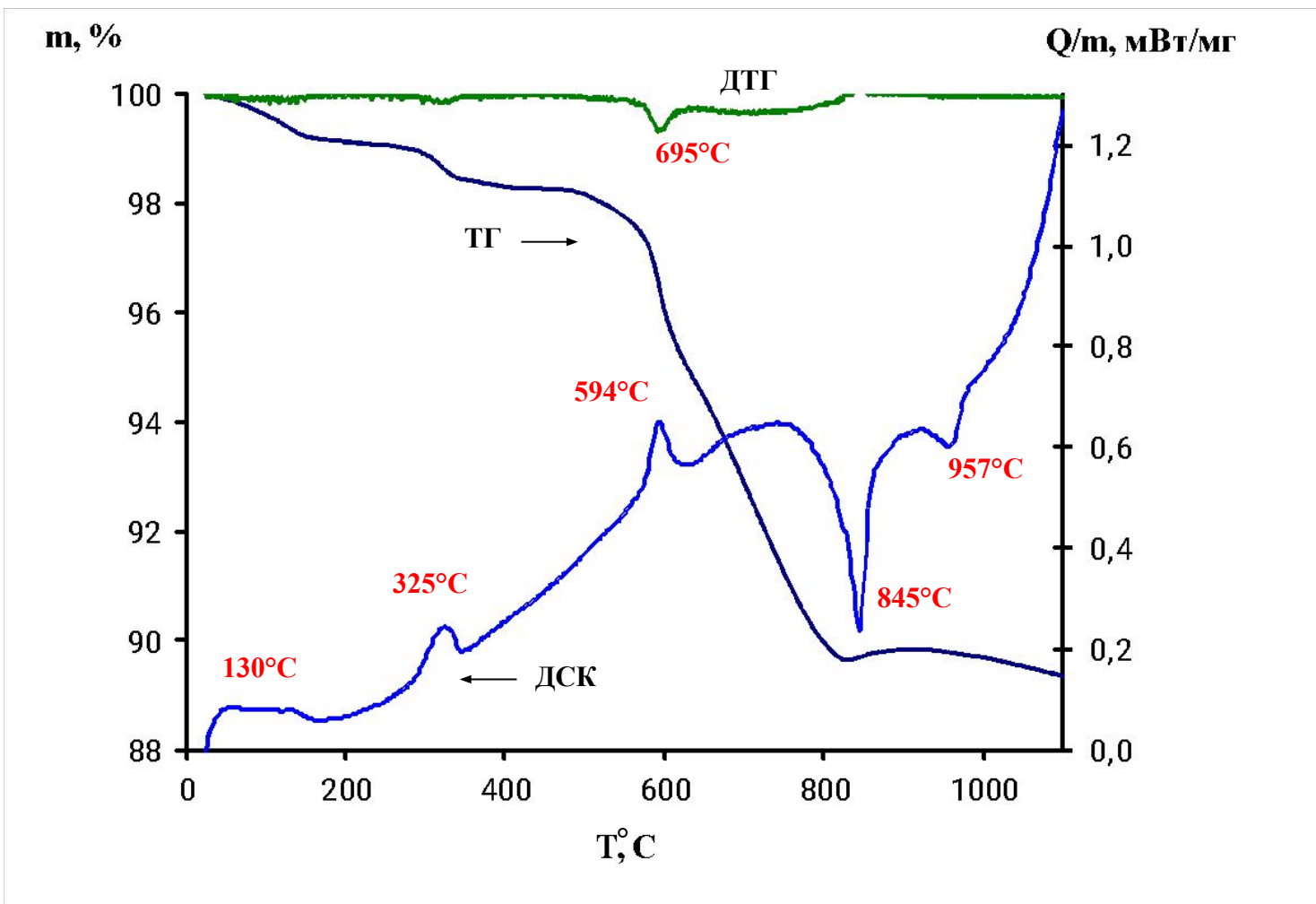
▼ - Nd_2O_3 ;
 ▲ - TiO_2 ;
 ■ - $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;
 ● - $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{TiO}_3$;
 ● - $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$

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

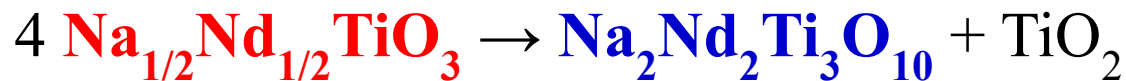
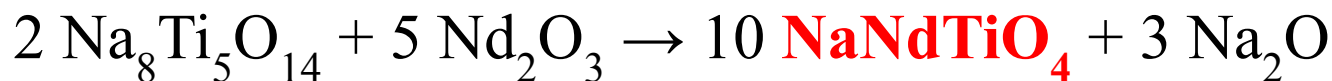
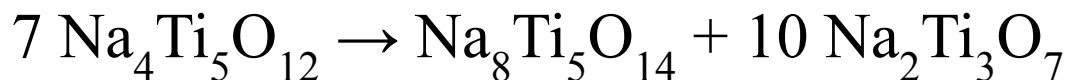
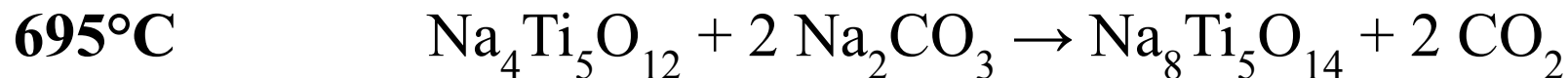
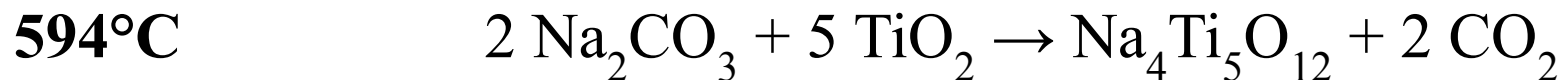


▲ - NaNdTiO_4 ; ◆ - наложение рефлексов NaNdTiO_4 на $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 6

Комплексный термический анализ смеси $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3 \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

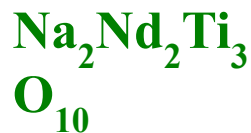
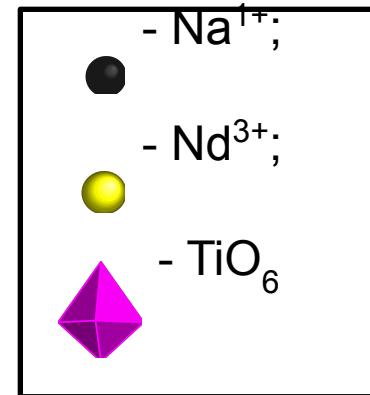
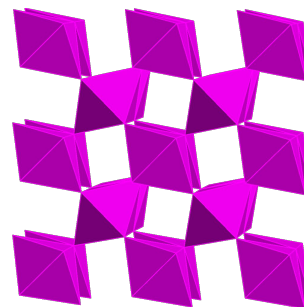
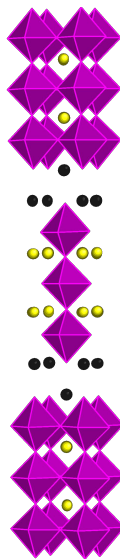
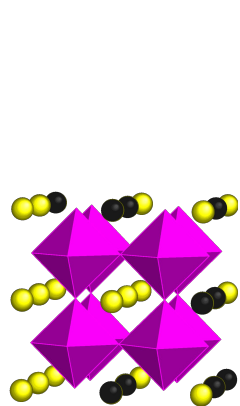


Механизм образования $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

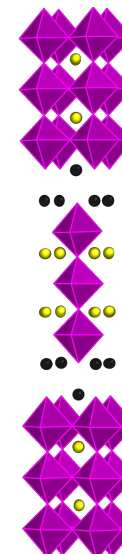
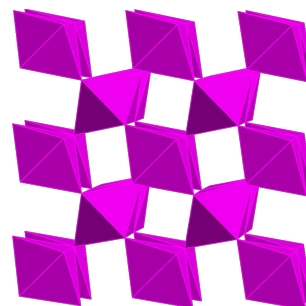
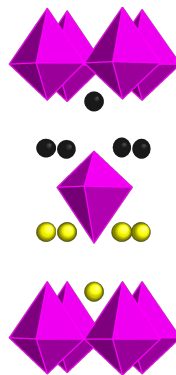


Структурно-химические уравнения реакций образования $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

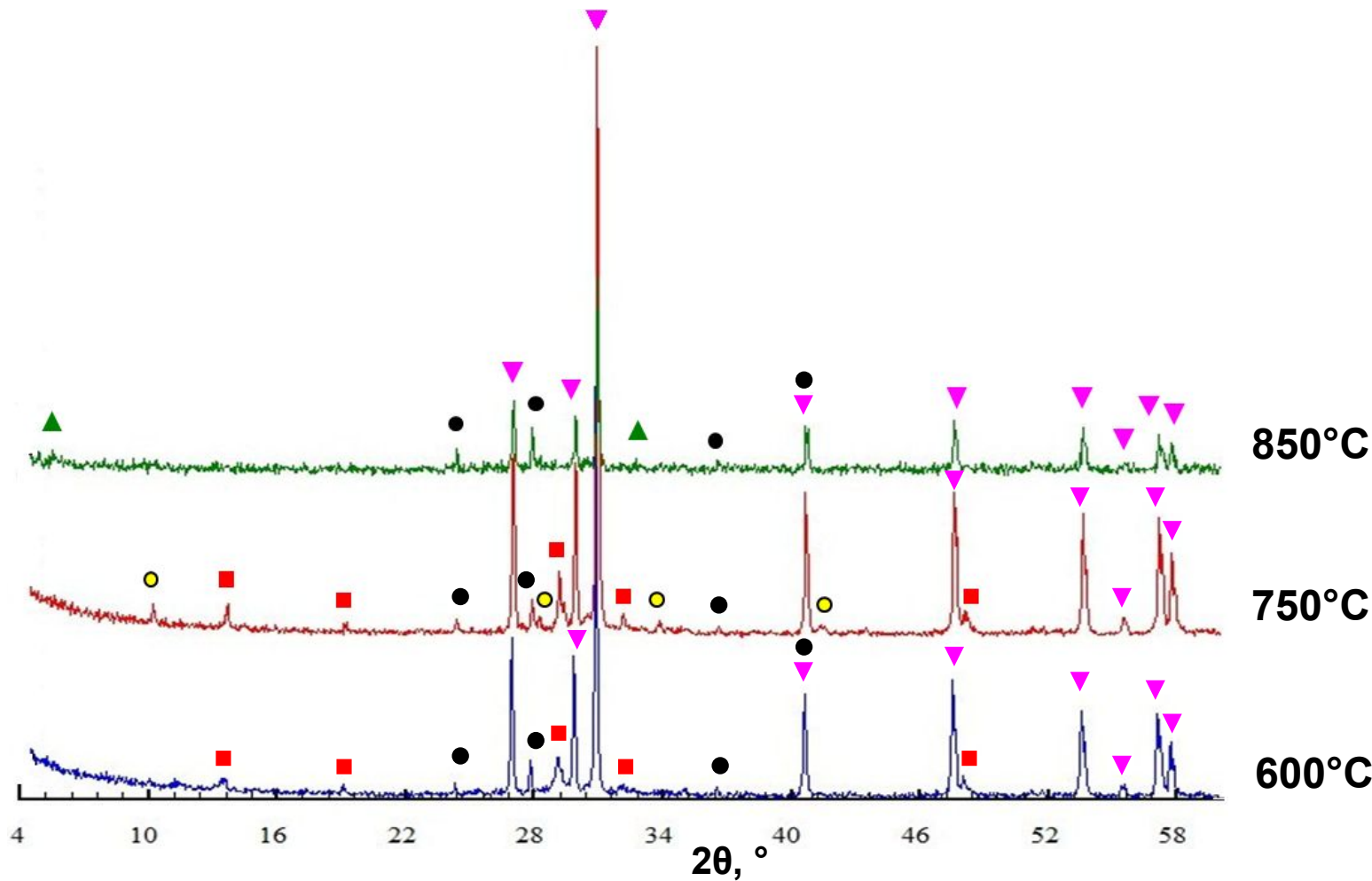
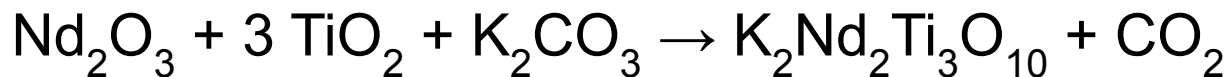
900°C



957°C

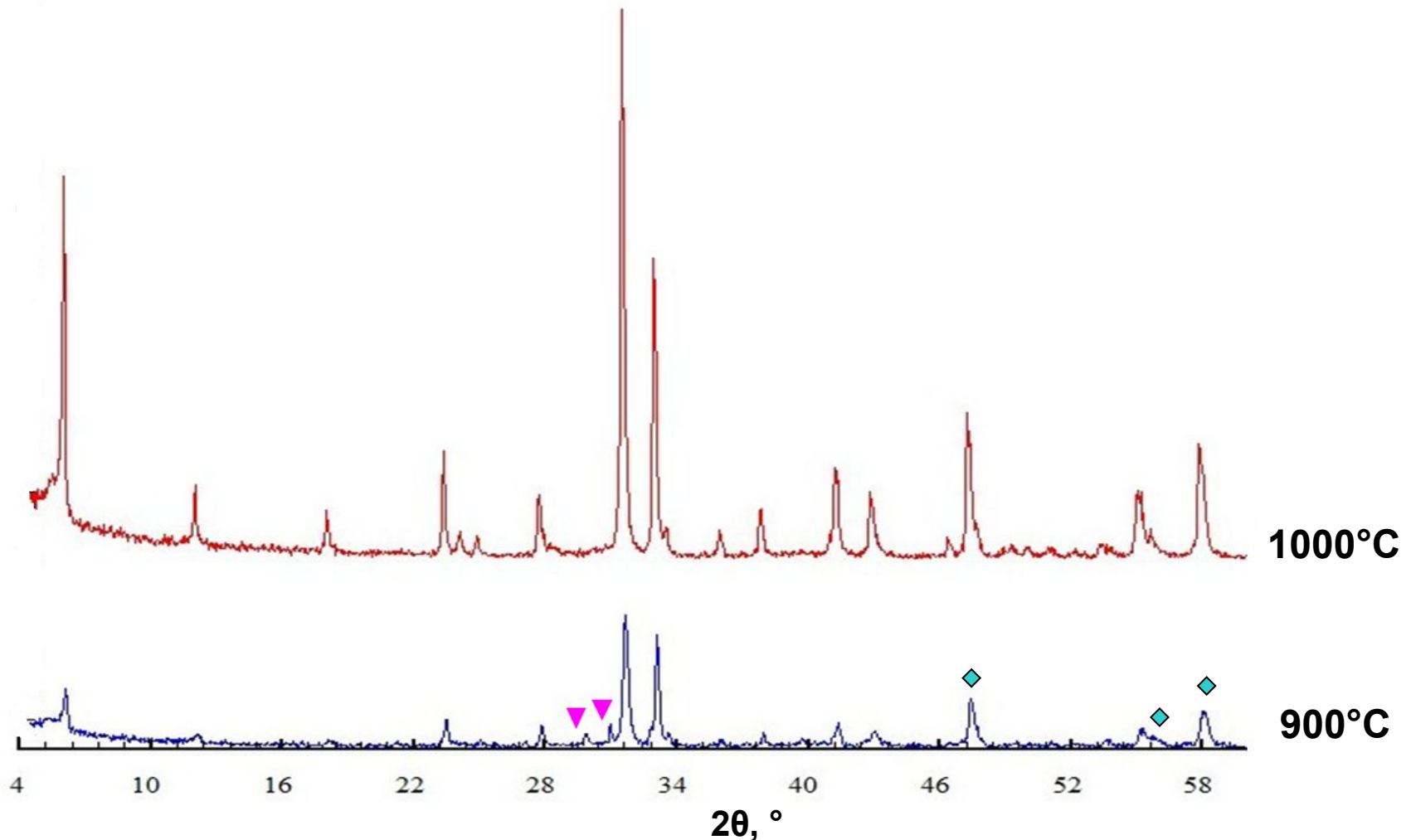


Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале 600–850°C после трехчасовой термообработки



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

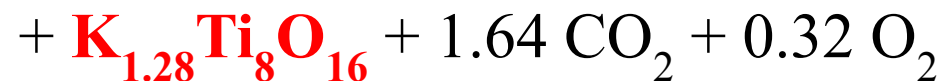
Дифрактограммы реакционной смеси при синтезе $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале 900–1000°C после трехчасовой термообработки



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

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

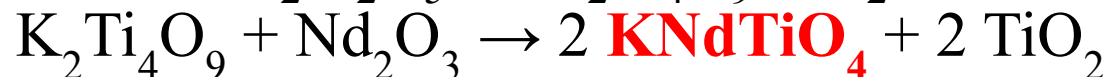
600–650°C



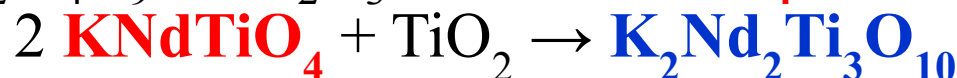
700–750°C



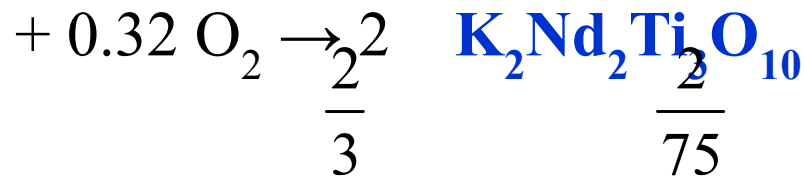
750–850°C



850–900°C



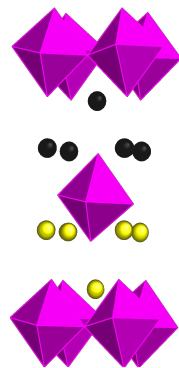
850–1000°C



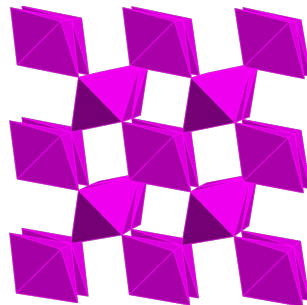
$\frac{2}{3}$

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

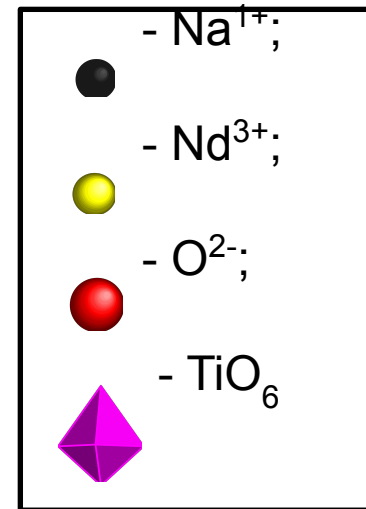
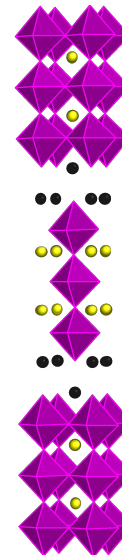
850–900°C



+



→

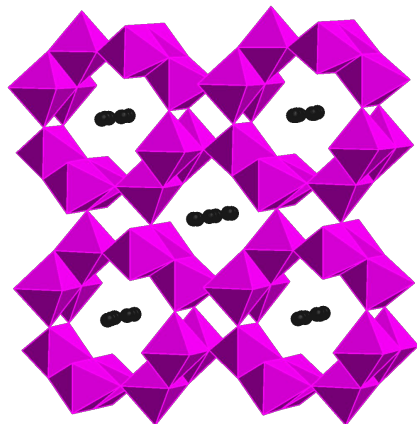


KNdTiO_4

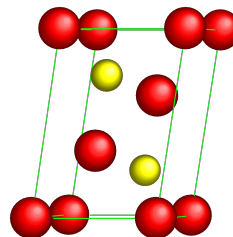
TiO_2

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

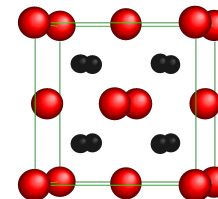
850–1000°C



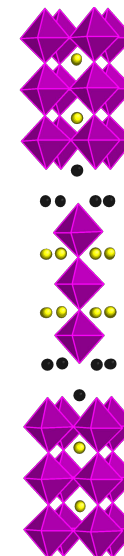
+



+



→



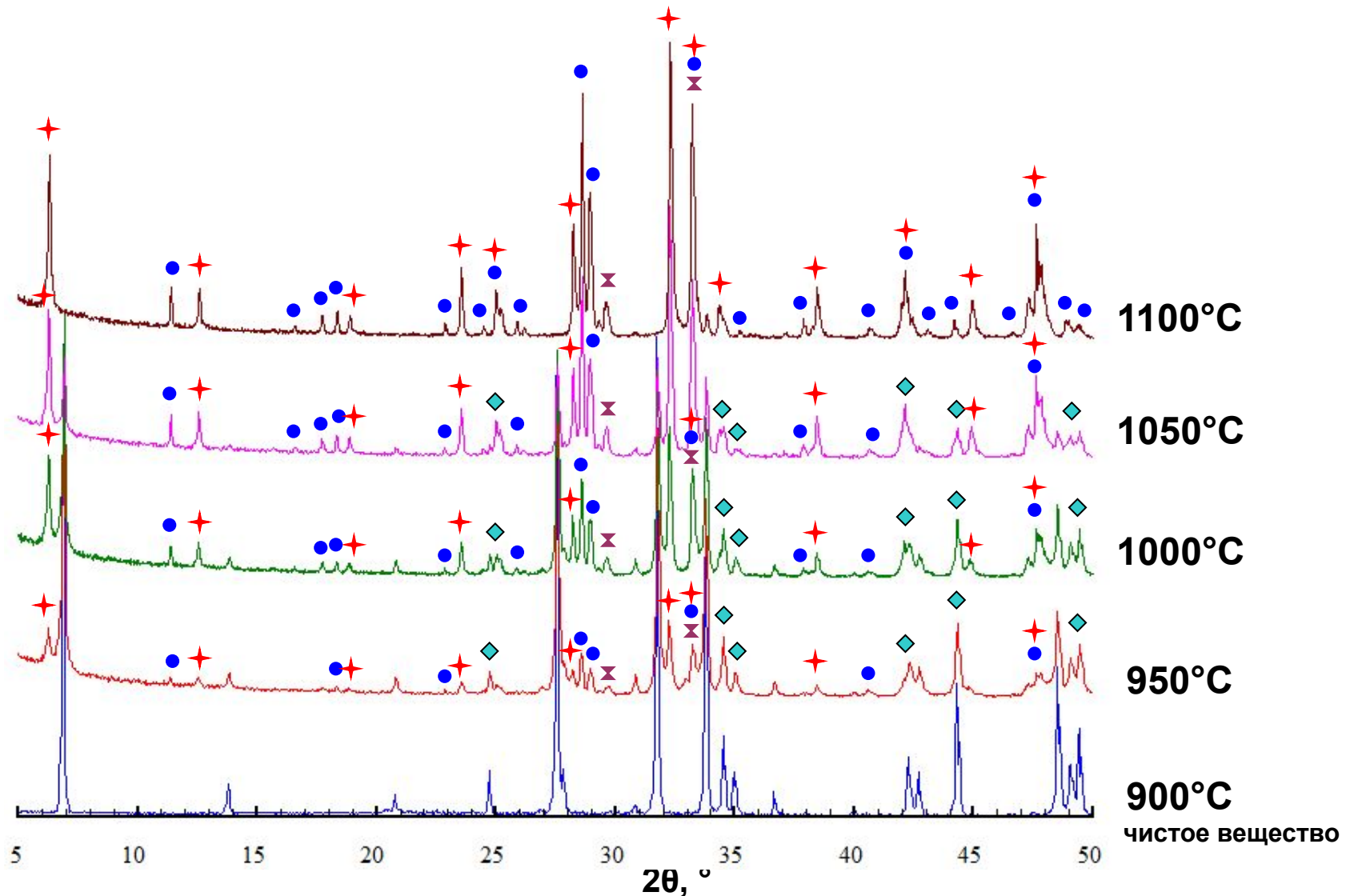
$\text{K}_{1.28}\text{Ti}_8$

Nd_2

K_2

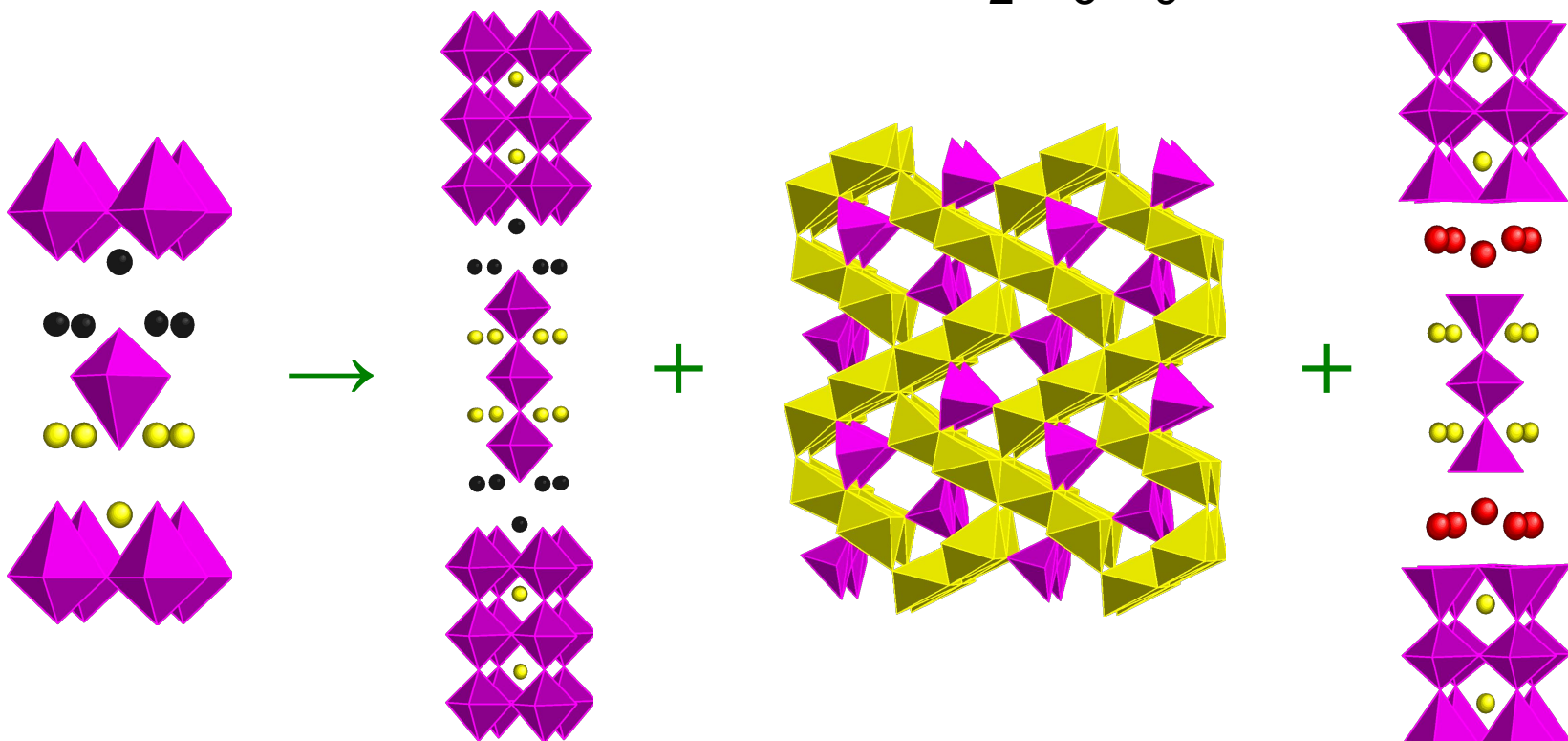
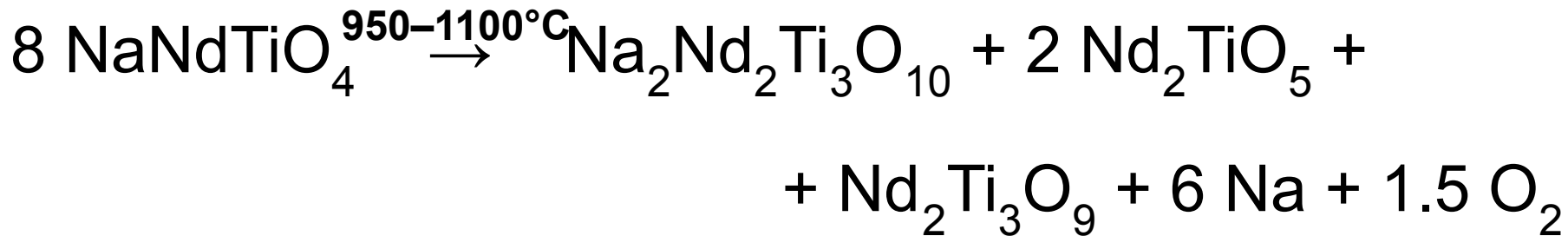
$\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Дифрактограммы NaNdTiO_4 в интервале $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



★ - $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; ● - Nd_2TiO_5 ; ✕ - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на NaNdTiO_4

Уравнение распада NaNdTiO_4



NaNdTiO

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

Nd_2TiO_5

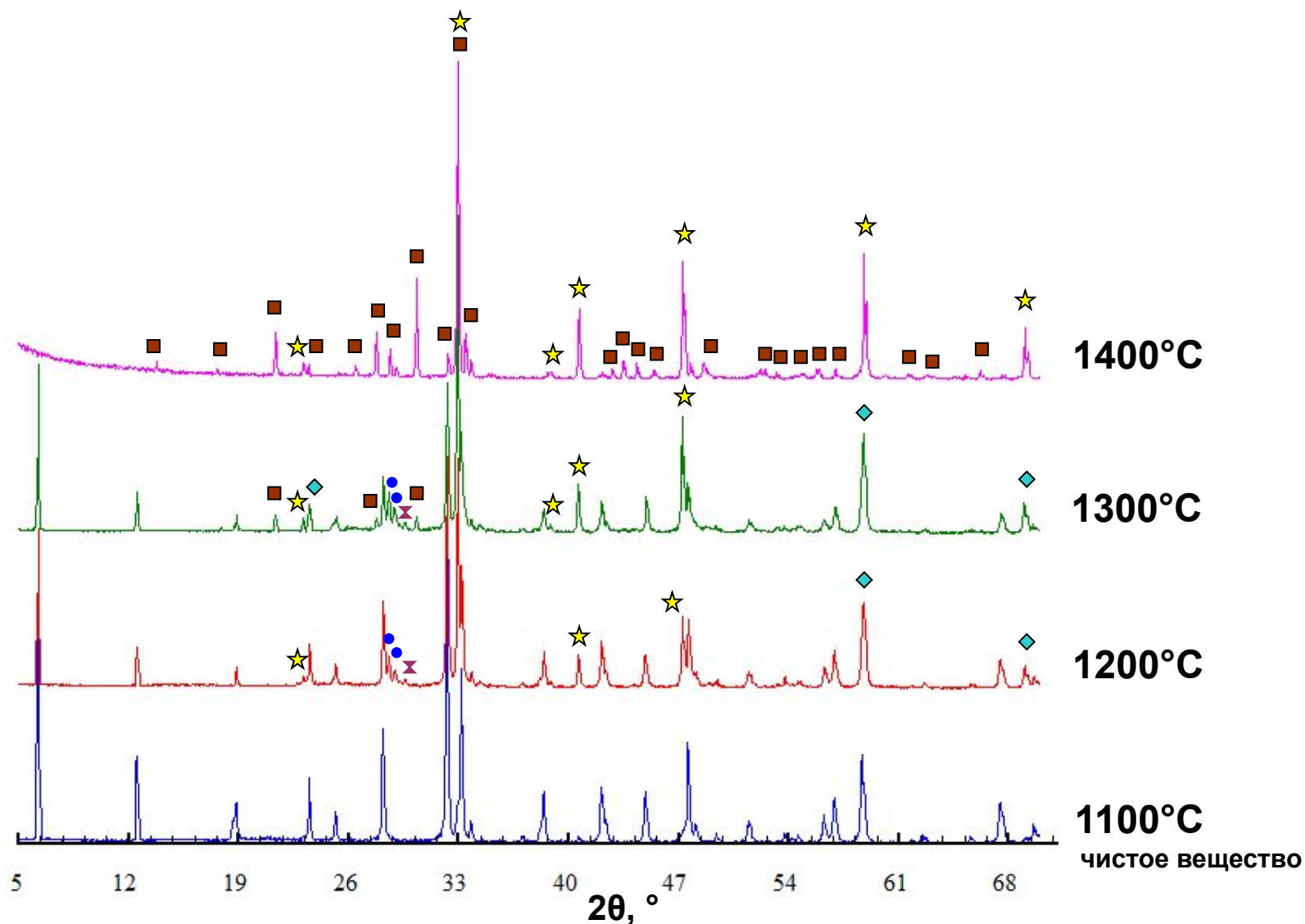
$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}$

O_{10}

O_9

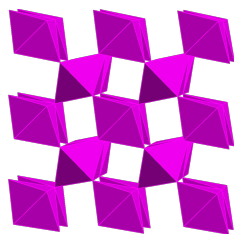
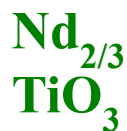
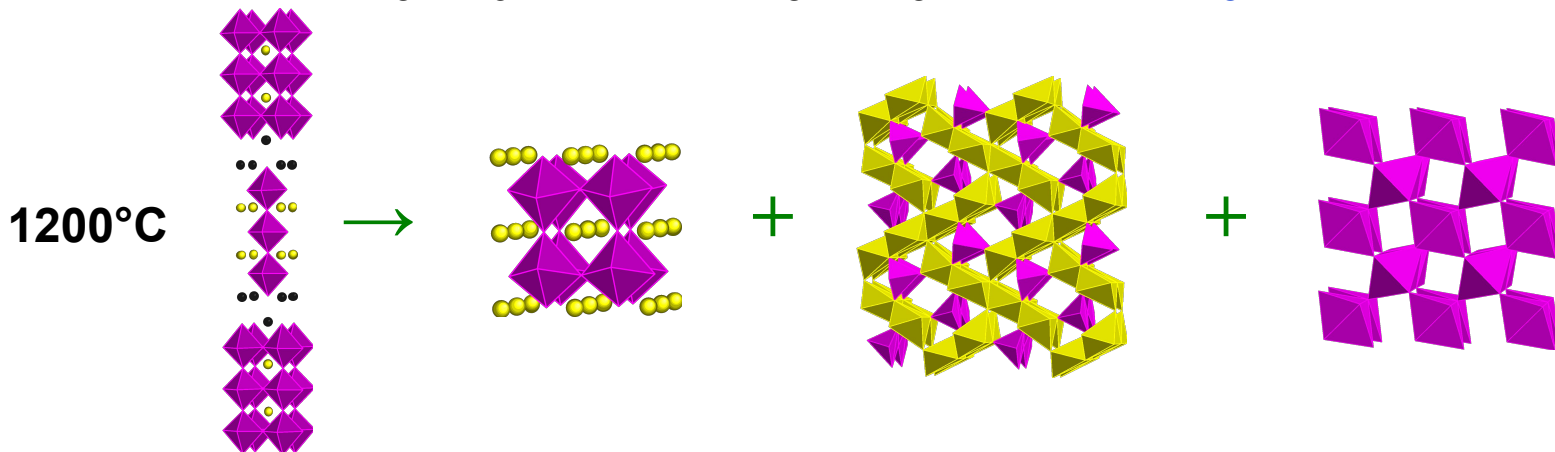
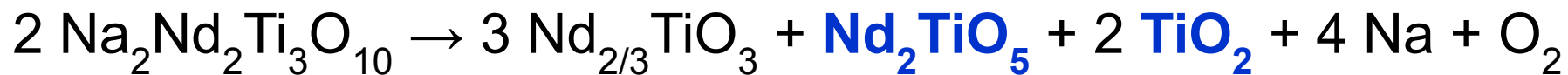
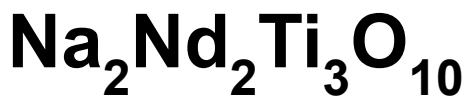


Дифрактограммы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в интервале 1100–1400°C после восьмичасовой термообработки

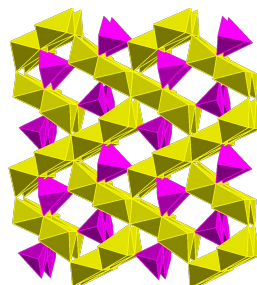


☆ - $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$; ● - Nd_2TiO_5 ; △ - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; ■ - $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; ◆ - наложение
 рефлексов продуктов распада на $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

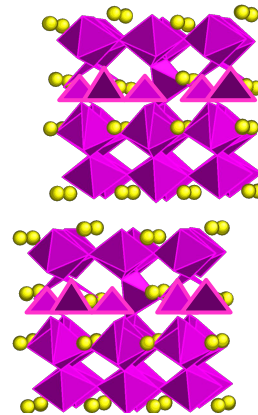
Процессы, наблюдаемые в ходе распада



+

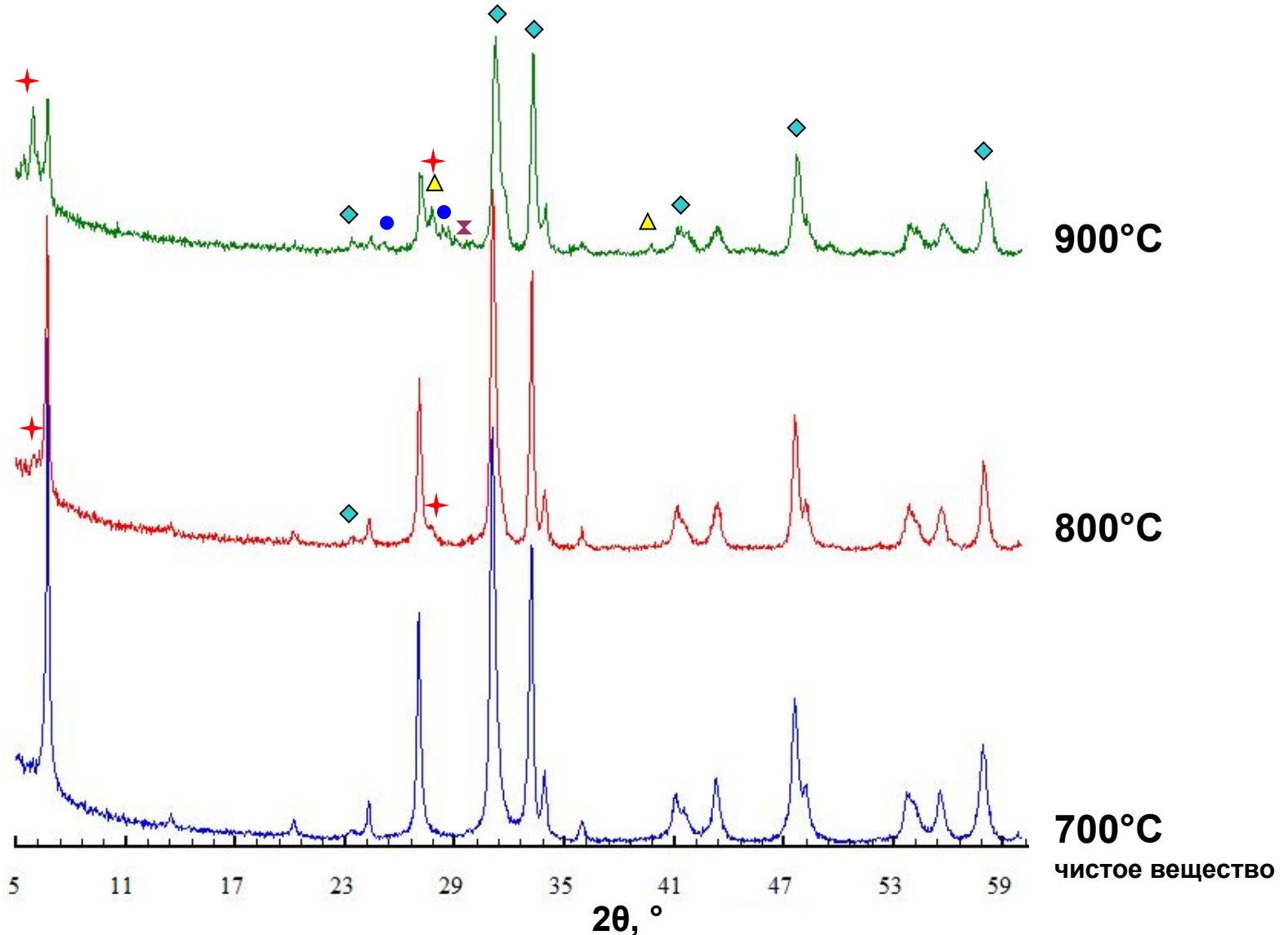


→



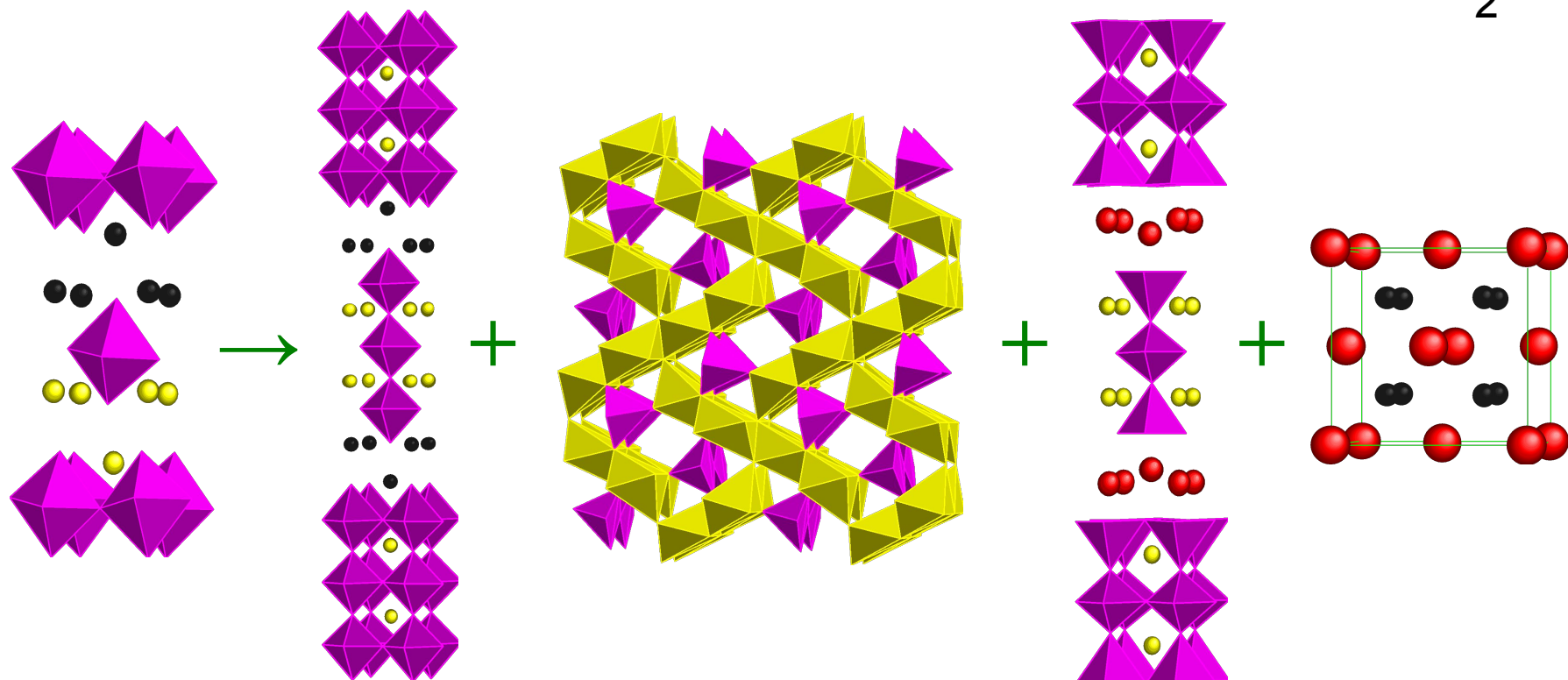
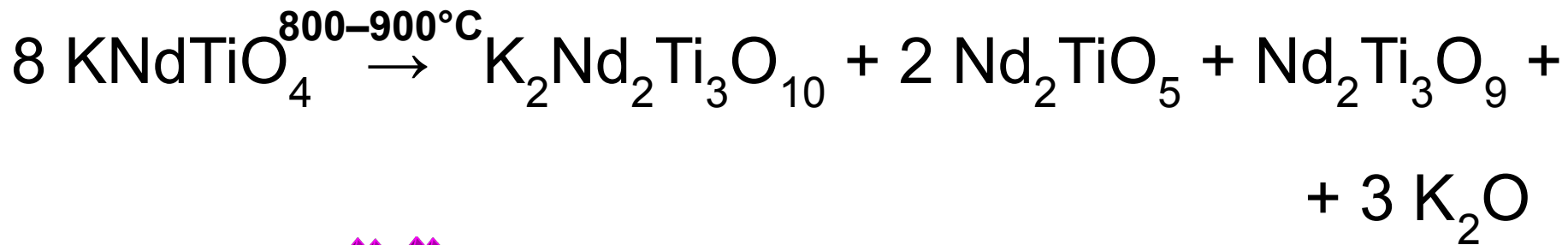
	- Na ¹⁺ ;
	- Nd ³⁺ ;
	- TiO ₆ ;
	- TiO ₅ ;
	- NdO ₆

Дифрактограммы KNdTiO_4 в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



★ - $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$; ● - Nd_2TiO_5 ; ✕ - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; ▲ - K_2O ; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на KNdTiO_4

Уравнение распада KNdTiO₄



KNdTiO₄

K₂Nd₂Ti₃O₁₀

Nd₂TiO₅

Nd₂Ti₃O₉

K₂O

● - Na¹⁺;

● - Nd³⁺;

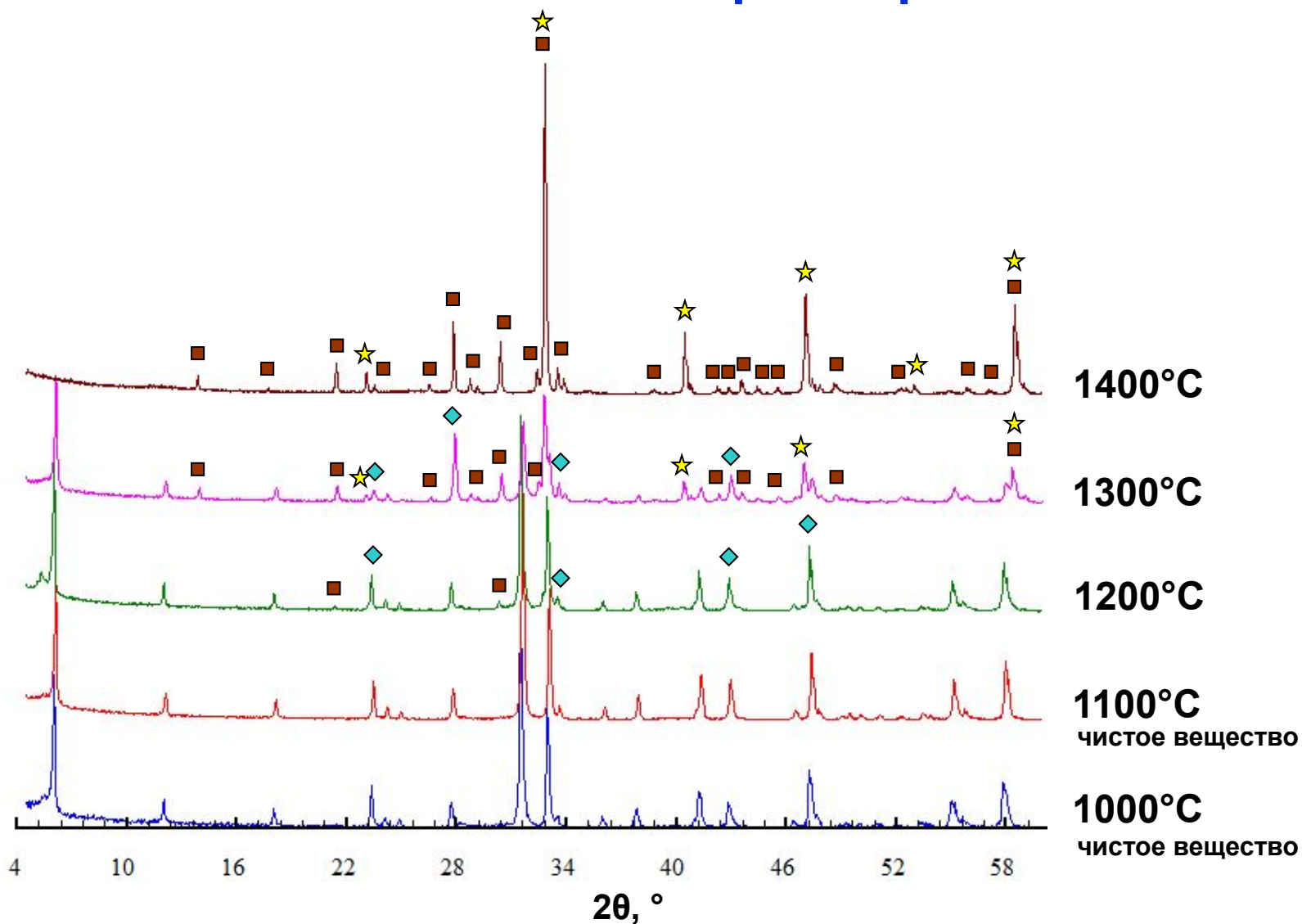
● - O²⁻;

▬ - TiO₆;

▬ - TiO₅;

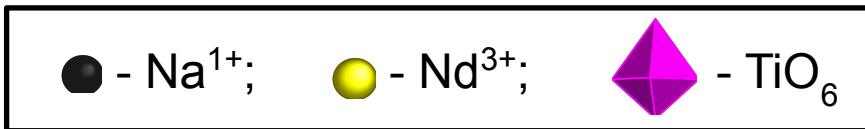
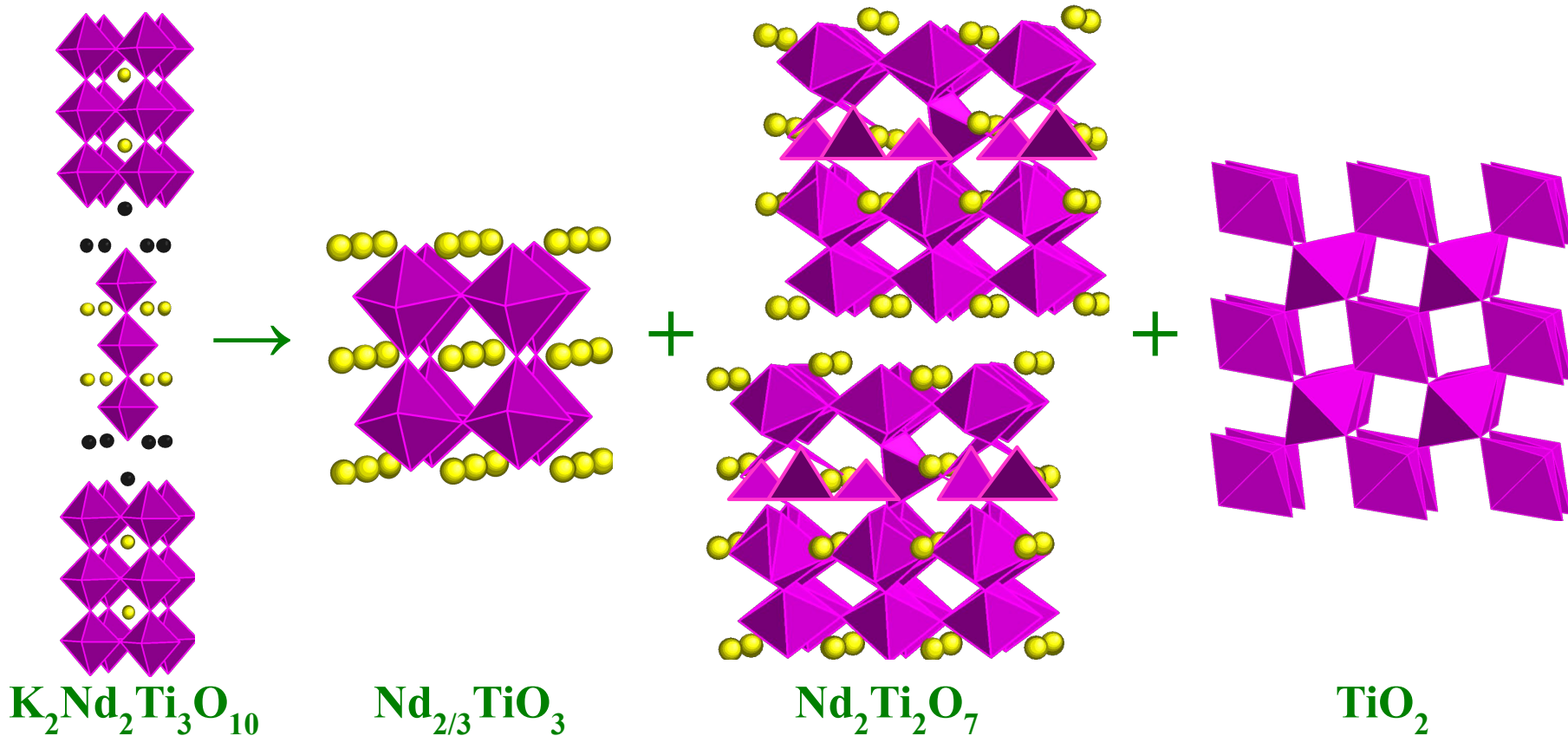
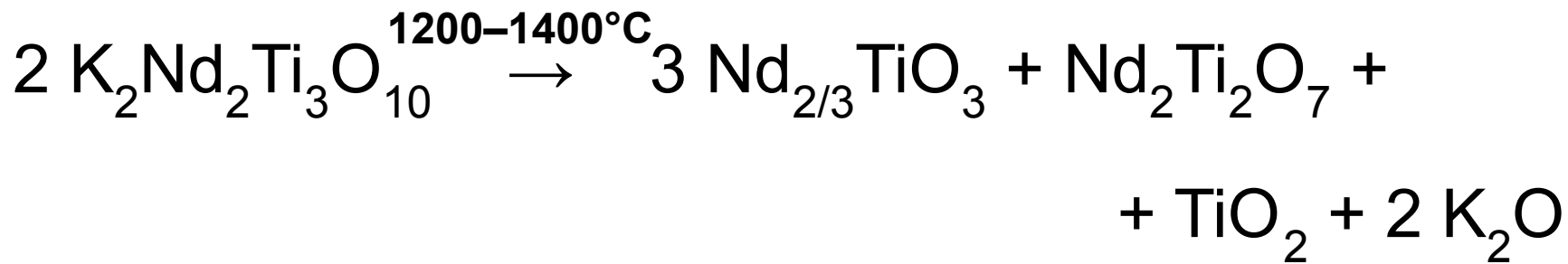
▬ - NdO₆

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

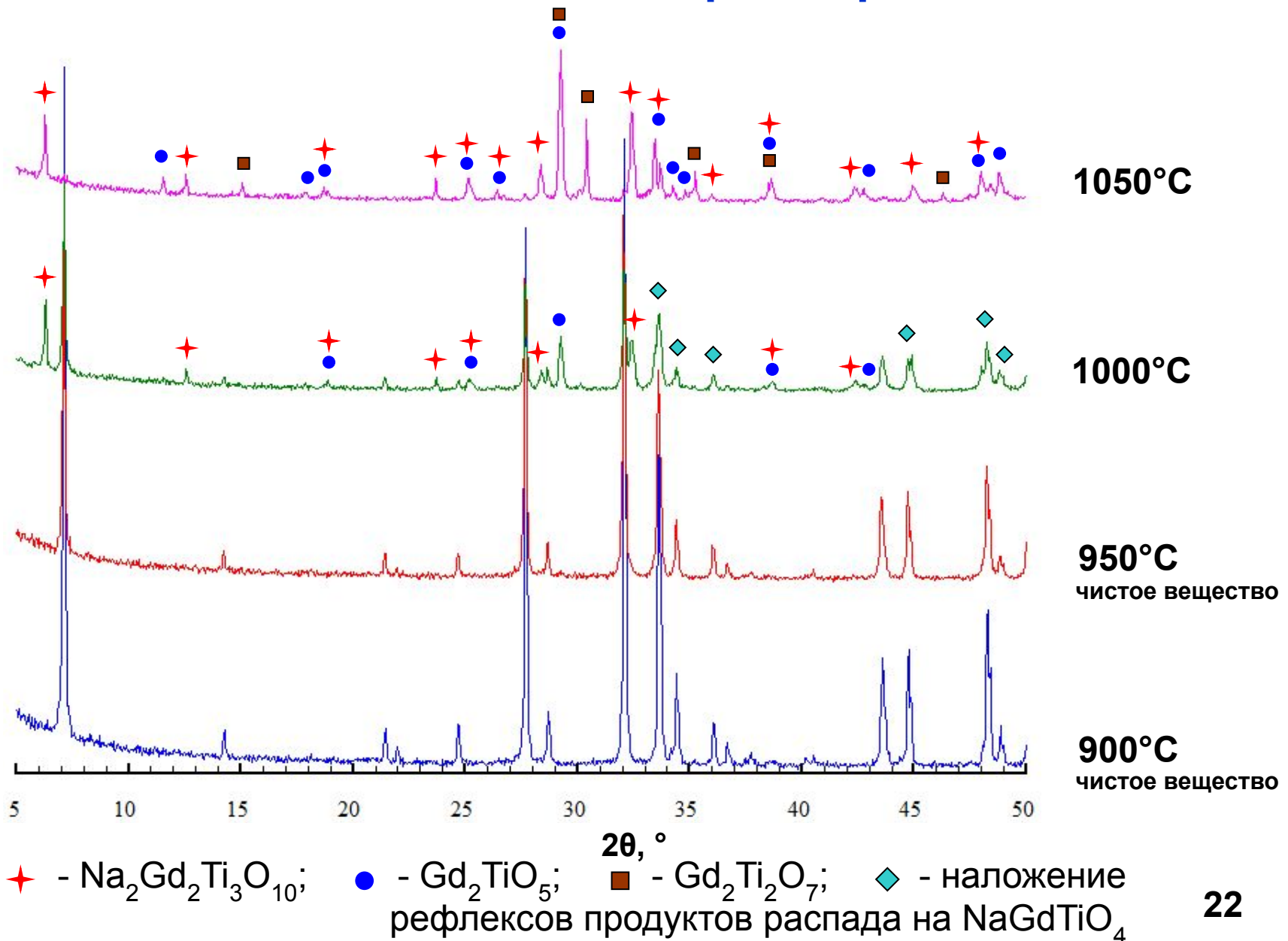


★ - $Nd_{2/3}TiO_3$; ■ - $Nd_2Ti_2O_7$; ◆ - наложение рефлексов продуктов распада на $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

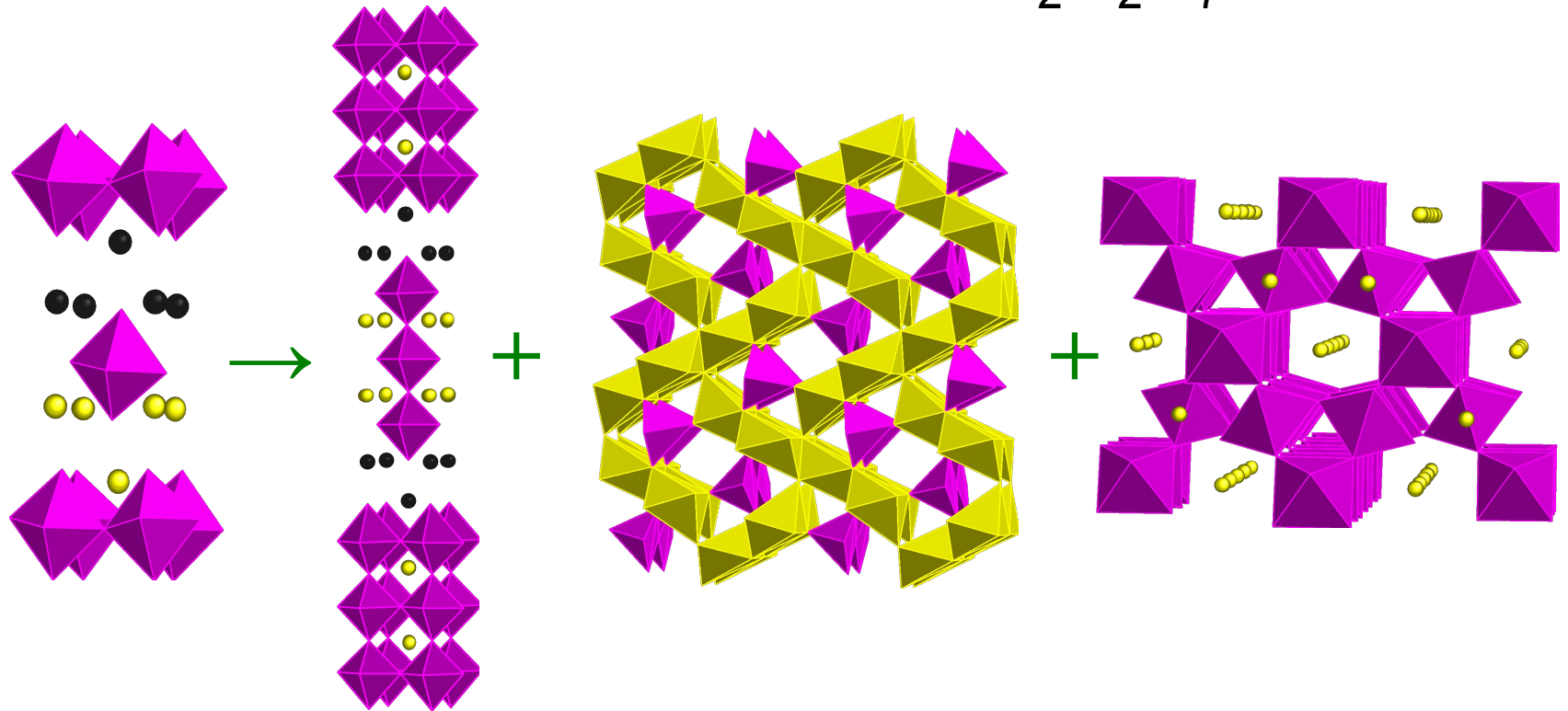
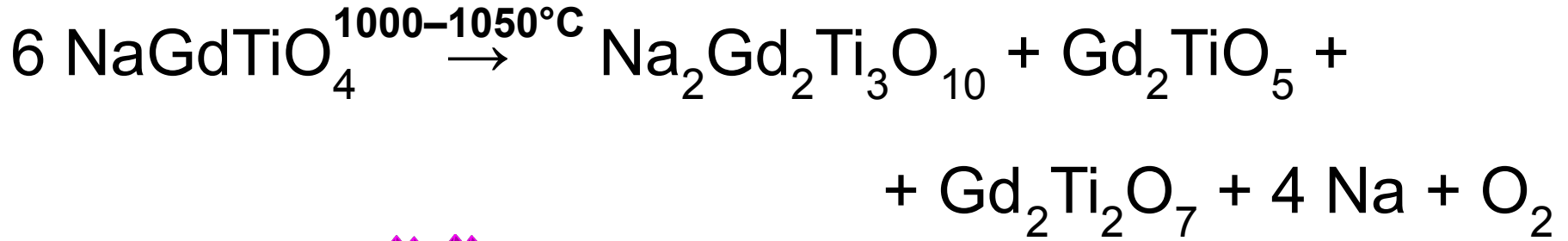
Уравнение распада $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$



Дифрактограммы NaGdTiO_4 в интервале $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ после шестичасовой термообработки



Уравнение распада NaGdTiO_4



NaGdTiO

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

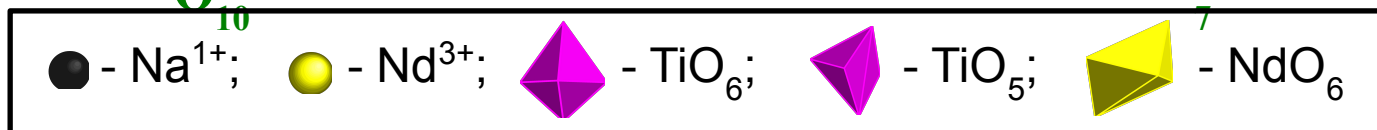
Gd_2TiO_5

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

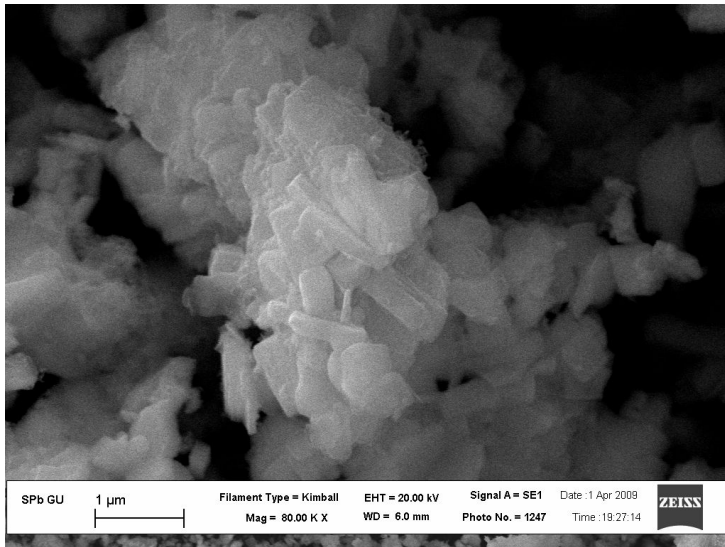
4

O_{10}

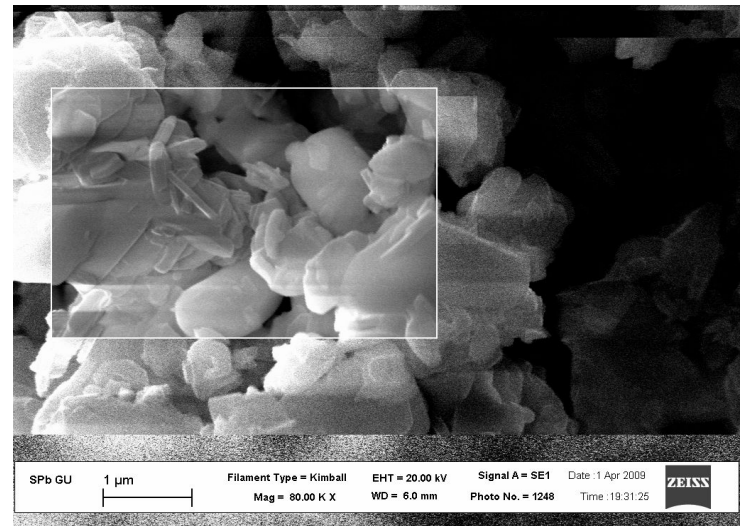
7



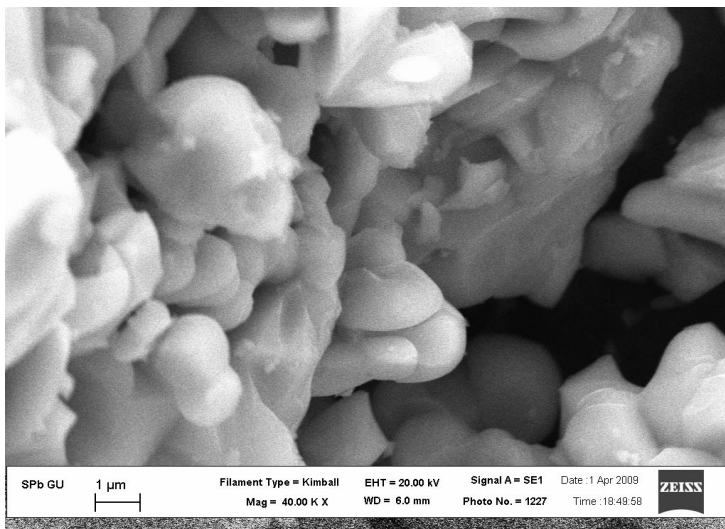
Микроскопия поверхности образцов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$



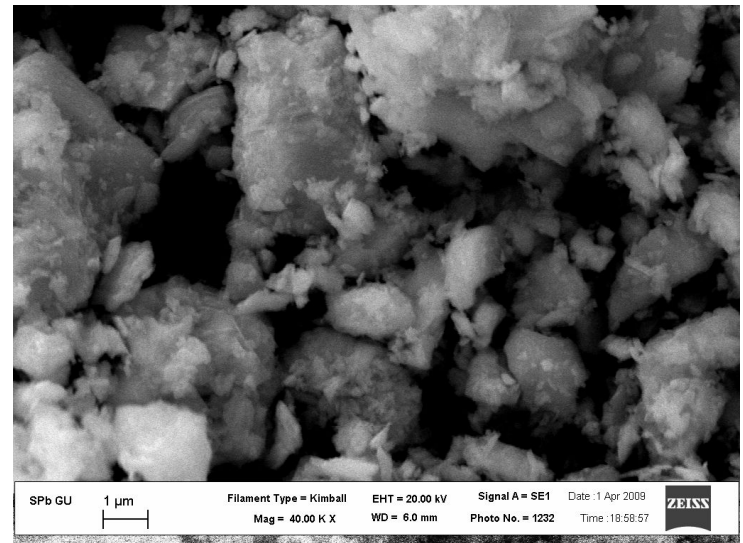
NaNdTiO_4 исходный



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

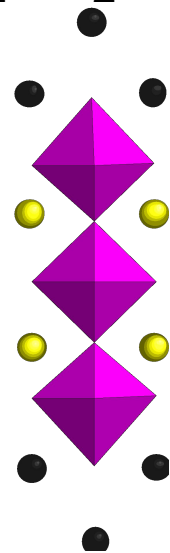
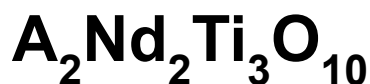
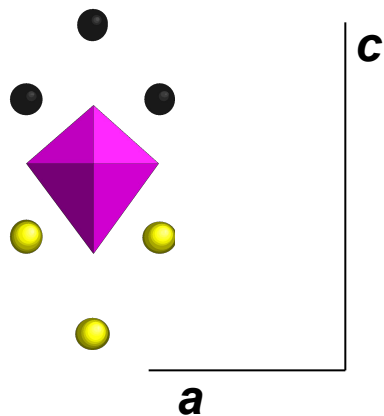
Структурные характеристики исходных соединений и продуктов разложения

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

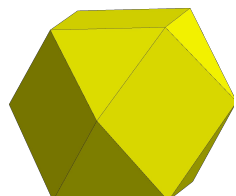
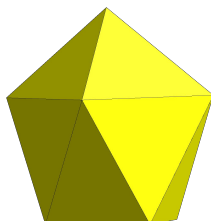
Анализ устойчивости слоистых структур

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

1. Искажение координационных полиэдров TiO_6



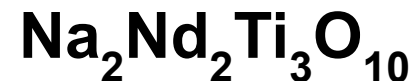
2. Координационное окружение неодима



3. Длина мостиковой связи

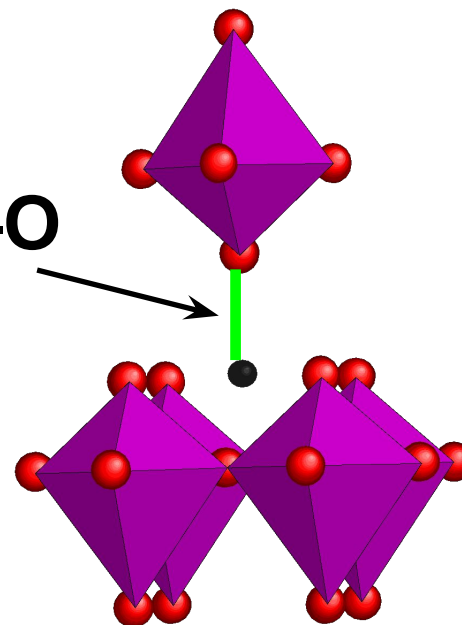


2.30 Å

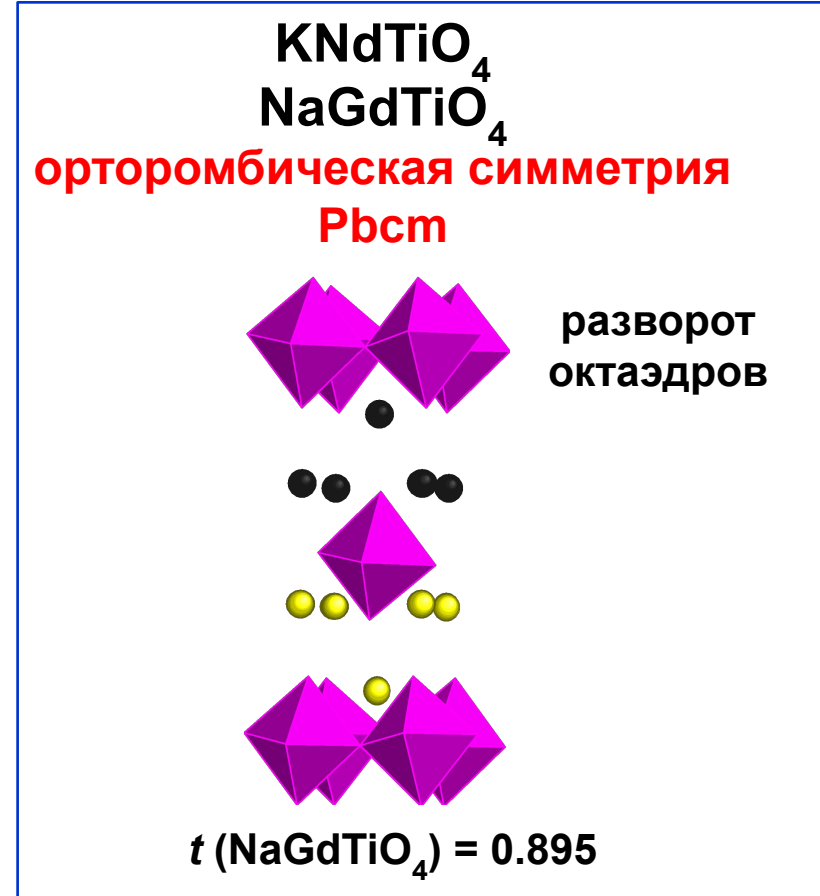


2.13 Å

Na-O



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



Фактор толерантности (t)

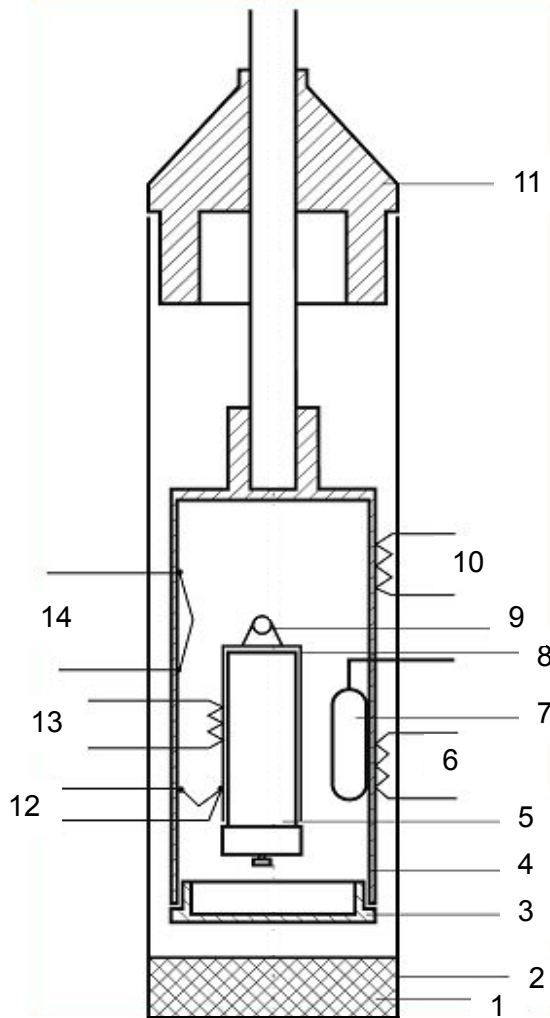
$$t = \frac{d(M-O)}{\sqrt{2}d(Ti-O)}$$

$d(M-O), d(Ti-O)$ – 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 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

ϑ_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 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

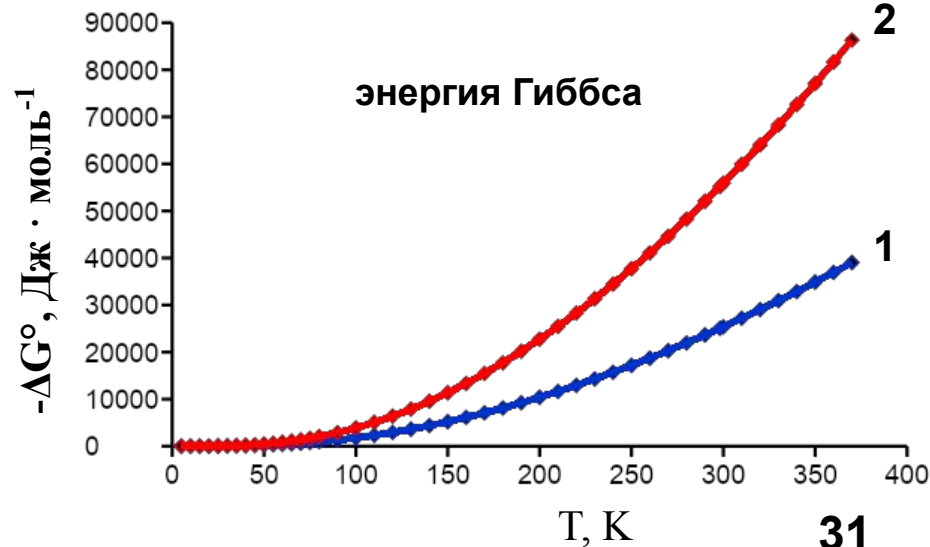
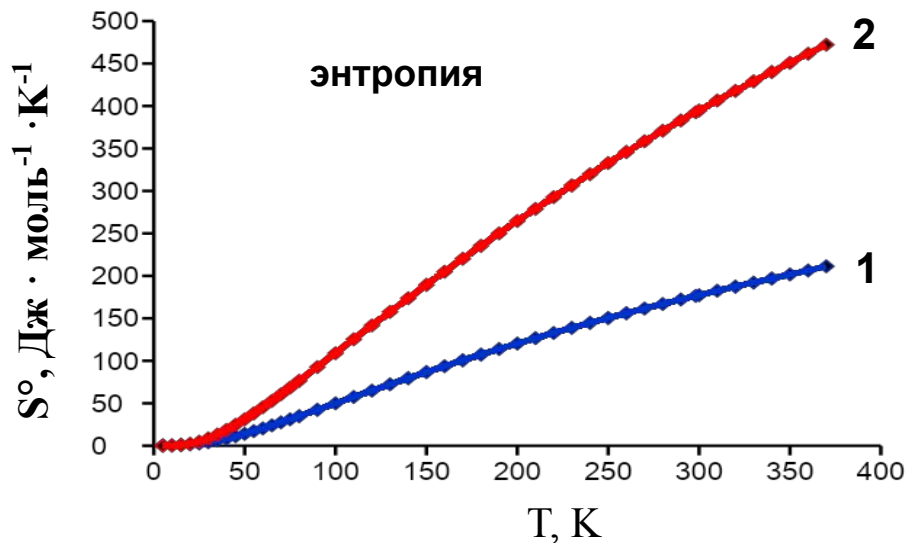
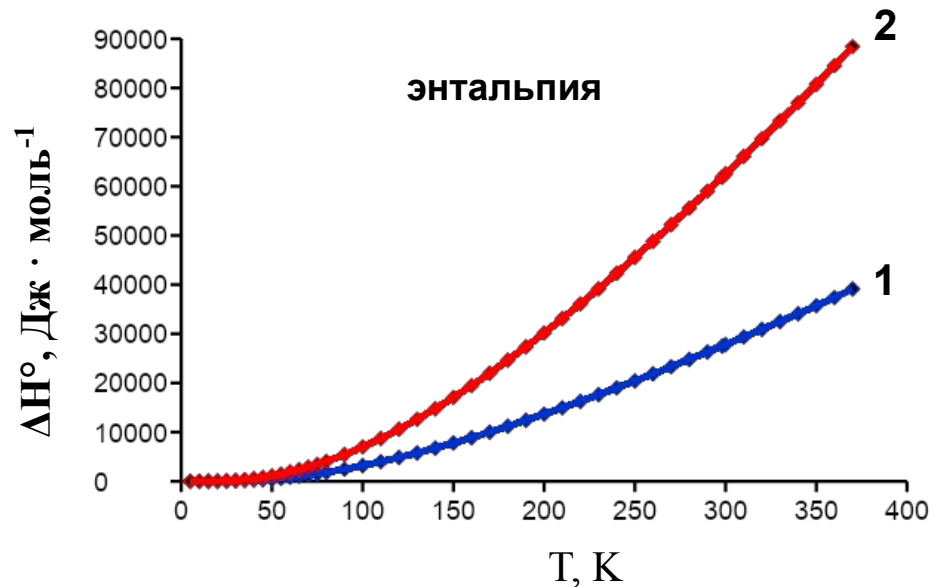
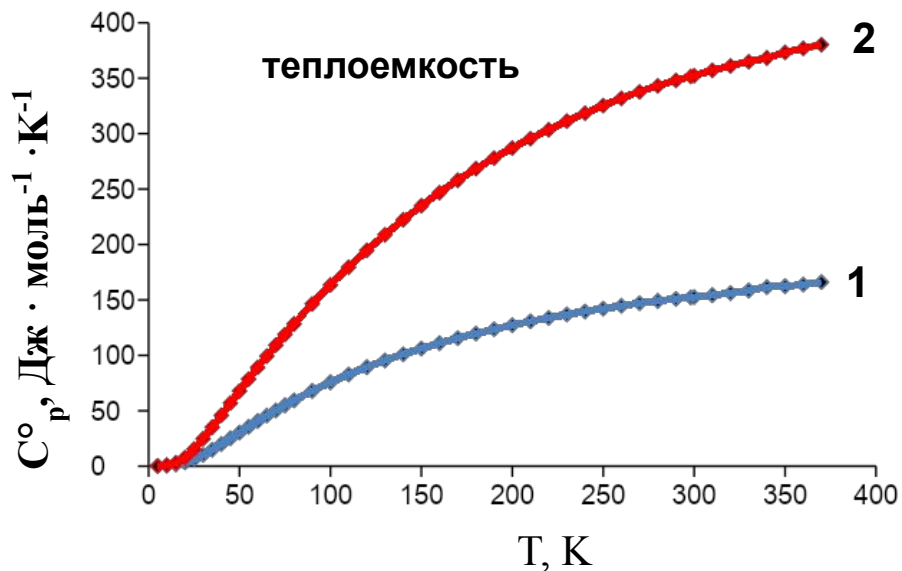
$$C_p^\circ = \sum_{i=0}^4 a_i T^i$$

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

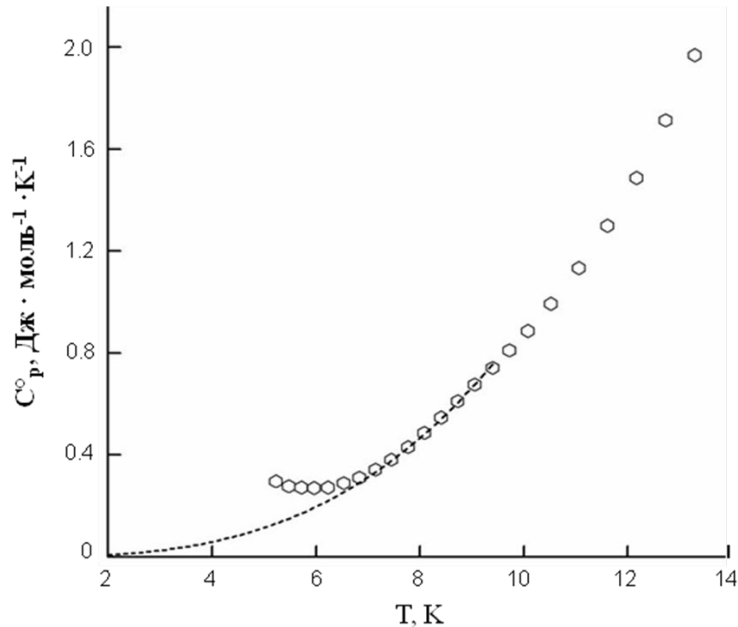
$$\Delta S^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^\circ}{T} dT = a_0 \ln \frac{T_2}{T_1} + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{i} (T_2^i - T_1^i)$$

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

Температурные зависимости стандартных мольных термодинамических функций. 1 – 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.

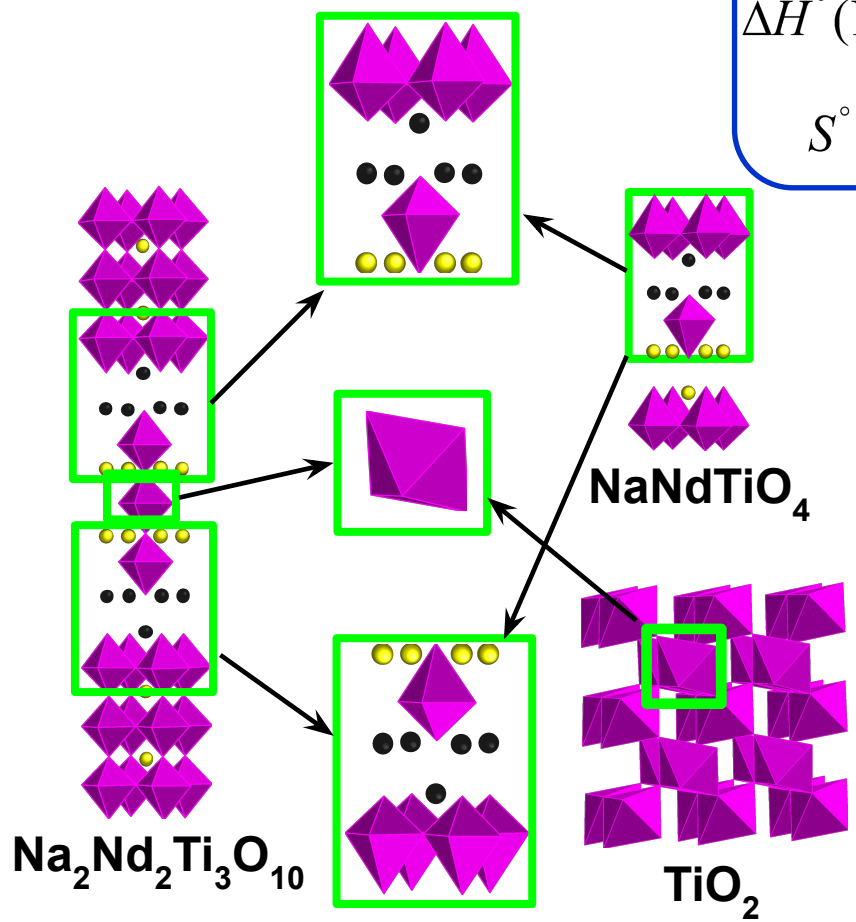
Фазовый переход второго рода: переход парамагнетик – антиферромагнетик в результате упорядочения магнитных моментов парамагнитных ионов Nd^{3+} .

Аддитивность термодинамических функций слоистых оксидов

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

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

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



	$C_p^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta H^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$S^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
NaNdTiO_4	152.3	27528	176.4
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°C ($\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) и 850°C ($\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$).
- Найдены температурные интервалы устойчивости соединений 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 K_2NiF_4 и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, и установлен механизм их распада. Выявлена идентичность механизмов распада фаз NaNdTiO_4 и 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 KNdTiO_4 , претерпевающий распад уже при температуре 800°C . Оксид NaNdTiO_4 устойчив до 900°C , при 1100°C NaNdTiO_4 полностью превращается в продукты распада – $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, Nd_2TiO_5 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Оксид NaGdTiO_4 в ряду устойчивости 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 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, Gd_2TiO_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 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 NaNdTiO_4 и KNdTiO_4 , NaNdTiO_4 и NaGdTiO_4 на термическое поведение сильное влияние оказывает отклонение от тетрагональной симметрии.
- Проведено калориметрическое исследование соединений 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 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 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.