ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 3, с. 332–342

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $K_2La_2Ti_3O_{10}$ И $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$

© 2019 г. А. М. Санкович[a,*], А. В. Маркин[b], Н. Н. Смирнова[b], И. А. Зверева[a]

[a] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[b] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

* *e-mail: annasankovich@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

Теплоемкость перовскитоподобных слоистых титанатов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ исследована методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в температурном интервале 7–350 K и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 350–670 K. По экспериментальным данным о теплоемкости в температурном интервале 9–670 K рассчитаны стандартные термодинамические функции: энтальпия $H(T) - H(9)$, энтропия $S(T) - S(9)$ и функция Гиббса – $[G(T) - G(9)]$.

Ключевые слова: перовскитоподобные слоистые титанаты, теплоемкость, термодинамические функции, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.1134/S0044453719030178

Соединения с перовскитоподобной структурой являются объектом пристального внимания, поскольку представляют один из наиболее перспективных классов керамических материалов. В силу особенностей кристаллической структуры эти соединения обладают уникальными свойствами (электрическими, магнитными, каталитическими) [1–5] и находят применение в новейших областях науки и техники. Слоистые титанаты на основе щелочных и редкоземельных металлов служат перспективными катализаторами, в том числе для реакций фотоиндуцируемого разложения воды с целью получения водорода как альтернативного вида топлива [6–8]. Более того, слоистые оксиды могут рассматриваться как принципиально новые каталитические системы, в которых межслоевое пространство увеличивает эффективную площадь поверхности [9]. Еще одна важная особенность данного класса оксидов – их способность к ионному обмену [10, 11], в связи с чем соединения могут быть использованы как прекурсоры для получения других перовскитоподобных фаз [12, 13].

Изучение теплофизических свойств материалов на основе перовскитоподобных оксидов важно для их практического применения в различных областях химической инженерии и электроники. Кроме того, эти данные могут быть полезны и с теоретической точки зрения. Вместе с тем, результаты термодинамического исследования данного класса соединений в литературе встречаются редко.

Данная работа продолжает исследования теплоемкости и термодинамических свойств перовскитоподобных слоистых оксидов из класса перспективных фотокатализаторов [14–17]: представлены результаты калориметрического исследования перовскитоподобных слоистых титанатов $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) в области температур 7–670 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученных образцов. Исследуемые перовскитоподобные слоистые титанаты $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) построены по блочному принципу из слоев со структурой перовскита, разделенных слоями со структурой каменной соли. Эти соединения являются представителями класса фаз Раддлесдена–Поппера [18] и имеют кристаллическую структуру, близкую структуре сложного оксида $Sr_4Ti_3O_{10}$. Строение $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (рис. 1) отвечает той же пространственной группе симметрии, что и титанаты стронция, $I4/mmm$ [19]. Однако вследствие большого различия зарядов катионов K и Ln в изучаемых соединениях наблюдается полное упорядочение этих катионов по неэквивалентным структурным позициям. В результате катионы K заселяют девятикоординированные позиции, расположенные между блоками структурного типа перовскита, и вместе с ближайшими атомами кислорода образуют фрагменты структуры каменной соли. При этом катионы лантаноида, находящиеся в 12-коорди-

Рис. 1. Структура трехслойных перовскитоподобных слоистых оксидов.

нированном состоянии, заселяют позиции внутри блока со структурой перовскита.

Сложные оксиды $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ синтезировали керамическим способом при атмосферном давлении на воздухе. В качестве исходных веществ использовали реактивы марки Johnson Mattey высокой степени чистоты: оксиды лантана La_2O_3 (99.99 мас. %) и неодима Nd_2O_3 (99.99 мас. %), предварительно прокаленные при T = 1173 K в течение 3 ч непосредственно перед синтезом с целью удаления влаги, тонкодисперсный диоксид титана TiO_2 (99.9 мас. %) в модификации анатаза, карбонат калия K_2CO_3 (Merck, 99.5 мас. %). Реагенты смешивали в стехиометрических количествах согласно уравнению реакции:

$$Ln_2O_3 + 3TiO_2 + K_2CO_3 \rightarrow K_2Ln_2Ti_3O_{10} + CO_2 \quad (Ln = La, Nd). \qquad (1)$$

Обжиг образцов проводили в силитовой печи в корундовых тиглях, температурный режим контролировали платино-платино-родиевой термопарой и обеспечивали с точностью ±1 K с помощью программного терморегулятора ТП 403. Оксид $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ получали при T = 1273 K в течение 3 ч, $K_2La_2Ti_3O_{10}$ – при T = 1373 K в течение 5 ч.

Качественный рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществляли методом порошков с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II, излучение CuK_α. Съемку дифрактограмм (рис. 2 и 3) вели с шагом 0.02° в диапазоне углов 2θ = 5°–70°, время съемки – 4 с/точка. Фазовый состав образцов определяли с помощью базы данных ICDD PDF. Для определения количественного состава образцов проводили комплексную фотоэлектронную и растровую ожеэлектронную спектрометрию на установке Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

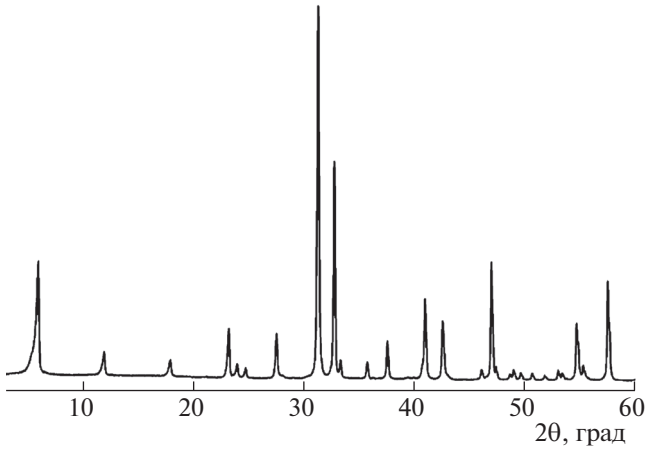

Рис. 2. Дифрактограмма $K_2La_2Ti_3O_{10}$.

Аппаратура и методики измерений. Теплоемкость образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в температурном интервале 7–350 K измеряли в прецизионном адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3 (АОЗТ "Термис", Московская обл.) [20, 21], в интервале 350–670 K в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 *Phoenix* (Netzsch Gerätebau, Германия) с использованием μ-сенсора [22, 23]. Для проведения измерений в адиабатическом калориметре образец

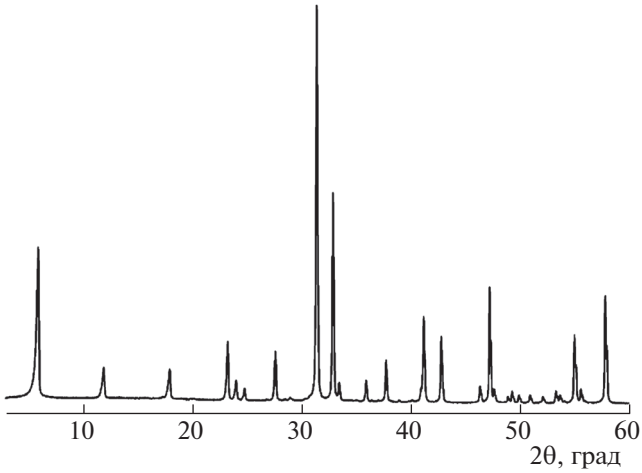

Рис. 3. Дифрактограмма $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

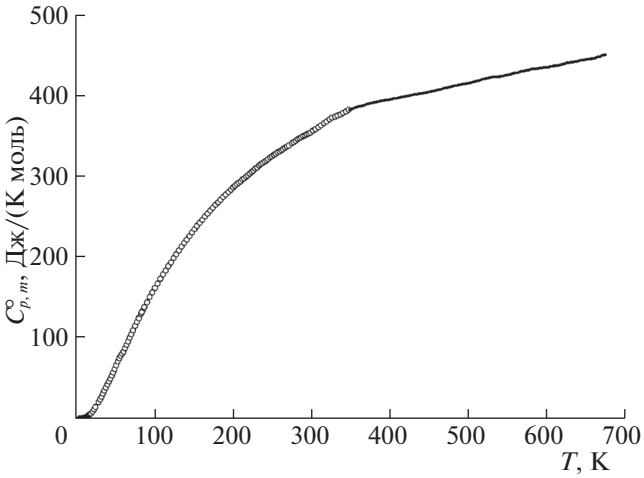

Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости $K_2La_2Ti_3O_{10}$.

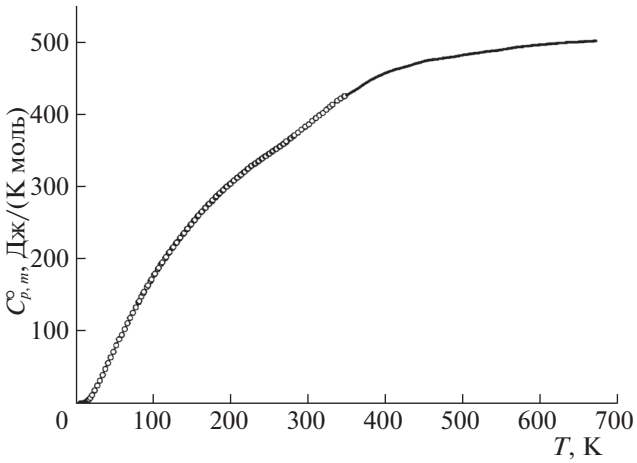

Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

помещали в титановый контейнер объемом 1.5 см^3. Перед герметизацией контейнер выдерживали в вакууме (~5 Па) и затем заполняли газообразным гелием особой чистоты до давления 4 кПа при комнатной температуре. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления (100 Ом). Адиабатические условия поддерживали в пределах ±1 мК. В качестве хладагентов использовали жидкие гелий и азот. Средняя скорость нагрева ампулы с веществом в опыте – 0.2 К/мин. Отношение теплоемкости образца к суммарной теплоемкости (образец + контейнер) составляло 0.4–0.7.

Надежность работы калориметра проверяли на образцах бензойной кислоты и α-Al_2O_3 ($2 \times 10^{-3}C_{p,\,m}$ в температурном интервале 40–350 К, $5 \times 10^{-3}C_{p,\,m}$ при T = (20–40) К и $2 \times 10^{-2}C_{p,\,m}$ при T < 20 К). Поверку надежности работы ДСК калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по определению термодинамических характеристик плавления индия, олова, висмута, цинка, ртути, калия, хлорида цезия и бифенила. Установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определить теплоемкости веществ с относительной погрешностью $2 \times 10^{-2}C_{p,\,m}$. Проведенные исследования выполняли в атмосфере аргона. Жидкий азот использовали как хладагент.

Термогравиметрический анализ образцов в температурном интервале 300–850 К производили на термомикровесах TG 209 *F3 Iris* (Netzsch Gerätebau, Германия). Термомикровесы позволяют фиксировать потерю массы с погрешностью $\pm 10^{-7}$ г. Измерения выполняли со скоростью нагрева 10 К мин$^{-1}$ в атмосфере аргона. Техника измерения и в ТГ-анализе, и в ДСК стандартная, согласно ПО Netzsch Software Proteus. В указанном диапазоне температур для изученных образцов потери массы невыявлено, что согласуется с термической устойчивостью изучаемых титанатов в исследуемом температурном интервале [24].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Экспериментальные данные по теплоемкости образцов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в интервале температур 7–670 К представлены на рис. 4 и 5 и приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Установлено, что изученные титанаты в указанной области температур не проявляют фазовых превращений. Их теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей, за исключением области сверхнизких (T < 9 К) температур (рис. 6 и 7), где для обоих соединений наблюдается аномалия. На кривых температурной зависимости теплоемкости ниже температуры 9 К происходит рост теплоемкости с уменьшением температуры. Такое аномальное увеличение теплоемкости может быть вызвано фазовым переходом второго рода [25]: при определенной температуре, ниже температуры опыта, на кривой теплоемкости должен наблюдаться скачок. По всей вероятности, такое поведение обусловлено незначительными изменениями структуры слоистых соединений.

Экспериментальные значения $C_{p,\,m}$ сглаживали с помощью метода наименьших квадратов в интервале 9–670 К. Полиномиальное уравнение температурной зависимости теплоемкости имеет следующий вид:

$$C_{p,\mathrm{m}} = \sum_{n=0}^{k} a_i \left(\frac{T}{30}\right)^n, \qquad (2)$$

где a_i – полиномиальные коэффициенты, k – степень полинома. Коэффициенты полиномиаль-

Таблица 1. Экспериментальные данные по теплоемкости (Дж/(К моль)) кристаллического $K_2La_2Ti_3O_{10}$; M = = 659.64 г/моль

T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$
Серия 1 (АВК)		66.59	91.10	192.10	277.0	51.65	61.55	165.81	249.8	280.62	342.9
7.47	0.520	68.43	95.45	195.37	279.7	53.51	66.23	169.11	253.4	282.95	344.9
7.95	0.420	70.29	100.1	198.63	282.8	55.37	70.71	172.40	257.1	285.29	346.2
8.42	0.342	72.46	104.1	201.42	285.6	57.23	74.63	175.69	260.3	287.62	347.3
8.87	0.362	74.93	109.3	203.75	287.5	59.10	77.79	178.98	264.0	289.95	348.8
9.33	0.381	77.38	114.5	206.08	289.5	60.99	80.25	182.27	267.2	292.27	349.6
9.80	0.502	79.84	119.6	208.41	291.4	62.86	82.98	185.55	270.3	294.59	350.8
10.29	0.624	82.30	124.6	210.75	292.9	64.73	86.94	188.82	273.8	296.91	352.2
10.81	0.750	84.76	129.4	213.08	295.5	299.22	353.1	408.2	396	543.2	423
11.35	0.911	87.22	133.6	215.42	296.6	302.11	355.5	413.2	397	548.2	424
11.92	1.13	82.17	123.9	217.75	298.7	305.59	357.5	418.2	398	553.2	426
12.63	1.37	85.81	131.6	220.08	300.5	309.07	359.7	423.2	399	558.2	427
13.42	1.58	89.17	137.7	222.42	302.5	312.56	362.1	428.2	400	563.2	428
14.33	1.93	92.52	143.7	224.75	304.6	316.04	364.8	433.2	401	568.2	429
15.12	2.219	Серия 2 (АВК)		227.08	306.5	319.51	366.8	438.2	401	573.2	430
15.94	2.496	95.88	150.1	229.41	308.6	323.00	369.4	443.2	402	578.2	431
16.76	2.923	99.23	155.7	231.76	310.1	326.49	371.4	448.2	403	583.2	432
17.58	3.444	102.58	161.5	234.09	312.4	329.98	372.7	453.2	404	588.2	433
18.40	4.093	105.93	166.8	236.43	314.2	333.48	374.0	458.2	405	593.2	434
19.24	4.940	109.28	172.5	238.77	315.7	336.98	375.3	463.2	406	598.2	434
20.08	5.719	112.63	178.1	241.12	317.3	340.48	377.3	468.2	408	603.2	435
21.71	6.598	115.97	183.0	243.46	318.7	343.98	379.2	473.2	409	608.2	435
23.59	9.064	119.32	188.2	245.81	320.4	347.48	381.2	478.2	410	613.2	436
25.43	11.79	122.65	193.0	248.15	322.4	Серия 3 (ДСК)		483.2	411	618.2	438
27.26	14.67	125.99	198.2	250.50	323.9	348.2	381	488.2	412	623.2	439
31.09	20.54	129.33	202.9	252.85	325.7	353.2	383	493.2	413	628.2	440
33.09	23.83	132.67	207.7	255.19	327.1	358.2	385	498.2	414	633.2	441
34.94	27.20	136.00	212.4	257.54	328.9	363.2	386	503.2	415	638.2	442
36.79	31.03	139.33	216.9	259.89	329.9	368.2	387	508.2	416	643.2	443
38.64	34.84	142.65	221.1	262.24	331.2	373.2	389	513.2	418	648.2	443
40.50	38.60	145.97	225.6	264.59	332.9	378.2	390	518.2	419	653.2	444
42.35	42.45	149.28	229.8	266.94	334.5	383.2	391	523.2	420	658.2	445
44.21	46.14	152.59	234.0	269.29	335.9	388.2	392	528.2	421	663.2	447
46.07	49.65	155.90	238.2	271.64	337.0	393.2	393	533.2	422	668.2	449
47.93	53.34	159.21	241.9	275.83	339.8	398.2	394	538.2	423	672.2	449
49.79	57.22	162.51	245.7	278.29	341.4	403.2	395				

Таблица 2. Экспериментальные данные по теплоемкости (Дж/(К моль)) кристаллического $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$; M = = 670.31 г/моль

T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$	T, K	$C_{p,\,m}$
Серия 1 (АВК)		97.52	170.5	199.82	305.2	78.68	134.0	177.88	283.2	278.78	369.0
7.32	0.905	98.80	172.8	200.85	305.7	82.31	141.1	181.44	286.7	281.99	371.6
7.68	0.690	102.21	179.0	204.39	309.7	83.13	142.8	182.49	288.2	283.36	372.9
8.09	0.581	103.48	180.9	205.42	310.2	85.94	148.9	186.05	291.6	287.94	376.6
8.51	0.546	106.90	186.8	208.96	313.8	88.13	153.6	187.09	292.9	292.51	380.9
8.93	0.542	108.15	189.0	209.99	314.4	89.15	155.4	190.65	296.2	297.07	384.5
9.34	0.603	111.60	194.6	213.53	317.4	92.82	162.4	191.68	297.4	301.62	388.0
9.76	0.690	112.83	196.3	214.57	318.6	Серия 2 (АВК)		195.24	301.1	306.15	392.9
10.20	0.824	116.29	201.8	218.11	321.6	94.13	164.7	196.27	301.8	310.67	396.5
10.65	0.979	117.50	204.0	219.15	322.5	315.22	400.7	429.2	469	554.2	492
11.12	1.166	120.98	209.2	222.68	325.9	319.70	403.9	434.2	470	559.2	493
11.74	1.434	122.17	211.0	223.72	326.9	324.35	408.4	439.2	472	564.2	494
12.25	1.682	125.66	216.4	227.25	330.1	328.94	412.4	444.2	474	569.2	495
13.07	2.122	126.84	217.9	228.30	330.9	332.30	415.6	449.2	475	574.2	496
14.36	2.967	130.34	223.0	231.79	333.1	338.13	420.5	454.2	477	579.2	496
15.67	3.941	131.51	224.2	232.88	334.1	342.74	423.9	459.2	478	584.2	497
16.98	5.113	135.02	229.6	236.36	336.4	347.15	426.7	464.2	478	589.2	497
18.33	6.620	136.17	231.0	237.45	337.7	348.00	427.1	469.2	479	594.2	498
19.69	8.574	139.69	235.9	240.93	340.2	Серия 3 (ДСК)		474.2	480	599.2	498
22.24	12.51	140.83	237.3	242.05	341.0	350.3	429	479.2	480	604.2	499
25.52	18.91	144.35	242.2	245.50	343.6	354.2	431	484.2	481	609.2	499
28.84	25.66	145.48	243.7	246.64	344.0	359.2	434	489.2	482	614.2	500
32.24	32.65	149.01	248.5	250.08	347.0	364.2	437	494.2	483	619.2	500
35.69	40.43	150.12	249.8	251.23	347.8	369.2	441	499.2	484	624.2	501
39.18	48.69	153.66	254.5	254.64	350.3	374.3	445	504.2	485	629.2	501
42.69	56.87	154.75	255.5	255.82	351.4	379.2	448	509.2	486	634.2	502
46.24	64.54	158.30	260.4	259.20	353.5	384.2	451	514.2	486	639.2	502
49.81	72.44	159.39	261.6	260.41	354.1	389.2	454	519.2	487	644.2	502
53.38	81.44	162.95	266.3	263.76	357.0	394.2	456	524.2	488	649.2	502
56.97	89.91	164.02	267.2	265.00	357.6	399.3	459	529.2	489	654.2	503
60.57	95.83	167.58	271.6	268.32	360.5	404.2	461	534.2	489	659.2	503
64.19	103.8	168.64	272.6	269.59	361.1	409.2	463	539.2	490	664.2	503
67.78	111.9	172.21	276.8	272.88	363.6	414.2	465	544.2	491	669.2	504
71.38	119.4	173.26	277.8	272.80	364.4	419.2	466	549.2	491	672.2	504
75.02	126.6	176.82	281.6	277.44	368.2	424.2	467				

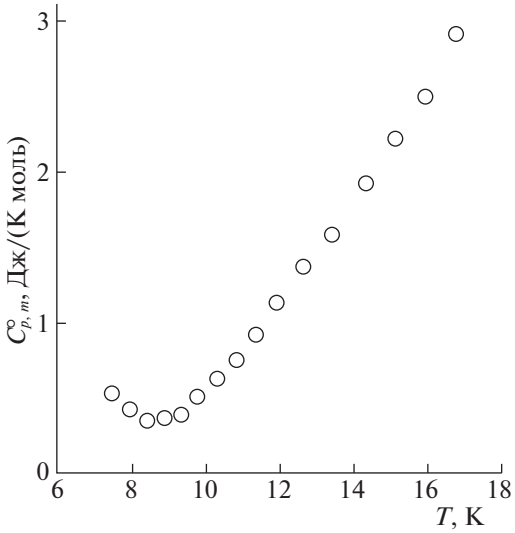

Рис. 6. Аномалия теплоемкости $K_2La_2Ti_3O_{10}$.

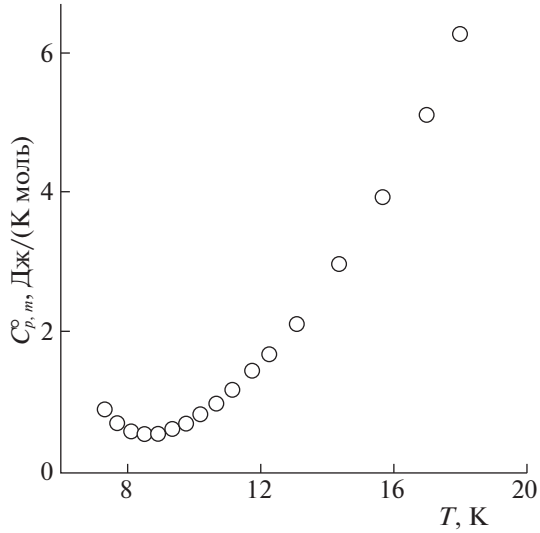

Рис. 7. Аномалия теплоемкости $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$.

ных зависимостей a_i подбирали таким образом, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой составляло менее половины погрешности измерения, заявленной для рассматриваемых температур. Относительная погрешность измерений теплоемкости составляла $5 \times 10^{-3} C_{p,\mathrm{m}}$ в температурном интервале 20–90 K, $2.5 \times 10^{-3} C_{p,\mathrm{m}}$ при $T = 80$–350 K и $6 \times 10^{-3} C_{p,\mathrm{m}}$ при $T = 350$–670 K.

Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости (20–50 K) кристаллических титанатов использовали для оценки их фрактальной размерности D [26, 27] и соответственно типа топологии их структур. (В фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью.) Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова, для тел цепочечной структуры зависимость C_p^0 от T в области пониженных температур пропорциональна T^1, для твердых тел слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3, т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Значения D представляется возможным оценить по экспериментальным данным о низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)\left(\frac{T}{\Theta_{\max}}\right)^D, \quad (3)$$

где N – число частиц; k – постоянная Больцмана; $\gamma(D+1)$ – гамма-функция; $\xi(D+1)$ – функция Римана; $\Theta_{\max}$ – характеристическая температура; D – фрактальная размерность, которая может, в принципе, принимать значения от 1 до 4 [26].

Фрактальная размерность для изученных титанатов $D = 2.5$, и характеристические температуры $\Theta_{\max}$ равны 358.4 и 263.5 K для $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ соответственно. В расчетах принимали, что $C_{p,\mathrm{m}} = C_V$ при $T < 50$ K. Полученное значение D указывает на слоисто-пространственную топологию структуры сложных оксидов; значения фрактальных размерностей хорошо согласуются с результатами структурных исследований соединений, показывающих, что перовскитовые блоки состоят из трех слоев октаэдров TiO_6, существующих в трехмерной структуре перовскита.

Термодинамические функции. По полученным экспериментальным данным рассчитывали стандартные термодинамические функции изученных титанатов (табл. 3 и 4). Функции рассчитывали от $T = 9$ K ввиду проявления описанных выше аномалий и, как следствие, не подчинения низкотемпературных теплоемкостей изученных титанатов теориям Дебая и Эйнштейна. По этой причине мы не можем ссылаться на постулат Планка о нулевой остаточной энтропии при 0 K. Расчет энтальпии $H(T) - H(9)$ и энтропии $S(T) - S(9)$ выполняли путем интегрирования температурных зависимостей теплоемкости по T и $\ln T$ соответственно. Функцию Гиббса $-[G(T) - G(9)]$ рассчитывали из соответствующих значений энтальпии и энтропии. Методика расчета функций опубликована, например, в работе [28].

Таким образом, результаты исследования теплоемкостей слоистых перовскитоподобных оксидов $K_2La_2Ti_3O_{10}$ и $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ в температурном интервале 7–670 K свидетельствуют о выполне-

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции кристаллического $K_2La_2Ti_3O_{10}$; M = 659.64 г/моль

T, К	$C_{p,\,m}$, Дж/(К моль)	$[H°(T) - H°(9)]$, кДж/моль	$[S°(T) - S°(9)]$, Дж/(К моль)	$-[G°(T) - G°(9)]$, кДж/моль
9	0.360	0	0	0
10	0.531	0.000600	0.0546	0.00000600
15	2.173	0.00700	0.557	0.00134
20	5.273	0.02560	1.582	0.006080
25	11.36	0.06720	3.389	0.01756
30	18.77	0.1401	6.045	0.04124
40	36.89	0.4193	13.89	0.1363
50	57.46	0.8860	24.25	0.3267
60	78.70	1.571	36.63	0.6270
70	99.68	2.459	50.32	1.063
80	119.9	3.562	64.97	1.636
90	139.0	4.853	80.19	2.365
100	156.9	6.337	95.77	3.241
110	173.6	7.987	111.5	4.280
120	189.3	9.805	127.3	5.471
130	204.0	11.77	143.0	6.826
140	217.8	13.88	158.7	8.332
150	230.7	16.12	174.1	9.999
160	242.9	18.49	189.4	11.81
170	254.3	20.98	204.5	13.79
180	265.0	23.58	219.3	15.90
190	274.9	26.27	233.9	18.17
200	284.0	29.07	248.3	20.58
210	292.5	31.95	262.3	23.14
220	300.9	34.92	276.1	25.83
230	308.9	37.97	289.7	28.66
240	316.4	41.10	303.0	31.62
250	323.5	44.29	316.1	34.72
260	330.1	47.56	328.9	37.94
270	336.4	50.90	341.4	41.29
280	342.4	54.29	353.8	44.77
290	348.4	57.74	365.9	48.37
298.15	353.3	60.60	375.6	51.39
300	354.5	61.26	377.8	52.09
310	360.5	64.83	389.5	55.93
320	366.6	68.47	401.1	59.88

Таблица 3. Окончание

T, К	$C_{p,\,\mathrm{m}}$, Дж/(К моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(9)]$, кДж/моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(9)]$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(9)]$, кДж/моль
330	372.4	72.16	412.5	63.95
340	377.7	75.92	423.7	68.12
350	382.0	79.72	434.7	72.42
360	385	83.6	446	76.8
370	388	87.4	456	81.3
380	390	91.3	466	85.9
390	393	95.2	477	90.7
400	394	99.2	487	95.5
410	396	103	496	100
420	398	107	506	105
430	400	111	515	111
440	402	115	525	116
450	404	119	534	121
460	406	123	543	126
470	408	127	551	132
480	410	131	560	137
490	413	135	568	143
500	415	140	577	149
510	417	144	585	155
520	419	148	593	161
530	421	152	601	166
540	423	156	609	173
550	425	161	617	179
560	427	165	624	185
570	429	169	632	191
580	431	173	639	198
590	433	178	647	204
600	435	182	654	210
610	436	186	661	217
620	438	191	668	224
630	440	195	675	230
640	442	200	682	237
650	444	204	689	244
660	446	209	696	251
670	449	213	703	258

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции кристаллического $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$; M = 670.31 г/моль

T, K	$C_{p,\,m}$, Дж/(К моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(9)]$ кДж/моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(9)]$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(9)]$, кДж/моль
9	0.554	0	0	0
10	0.761	0.000800	0.0779	0.00000700
15	3.42	0.0102	0.805	0.00189
20	9.038	0.0409	2.501	0.009081
25	17.84	0.1080	5.424	0.02755
30	27.99	0.2202	9.511	0.06518
40	50.70	0.6149	20.63	0.2103
50	72.96	1.229	34.28	0.4856
60	94.67	2.080	49.69	0.9012
70	116.6	3.132	65.91	1.482
80	136.5	4.402	82.79	2.221
90	157.1	5.867	100.1	3.139
100	174.9	7.532	117.5	4.223
110	192.0	9.364	135.0	5.489
120	207.7	11.37	152.4	6.923
130	222.4	13.51	169.6	8.537
140	236.4	15.81	186.6	10.32
150	249.7	18.24	203.4	12.27
160	262.3	20.80	219.9	14.38
170	274.2	23.48	236.2	16.67
180	285.4	26.28	252.2	19.11
190	295.7	29.19	267.9	21.71
200	305.2	32.20	283.3	24.46
210	314.6	35.29	298.4	27.37
220	323.5	38.49	313.3	30.43
230	331.7	41.76	327.8	33.64
240	339.5	45.12	342.1	36.99
250	346.9	48.55	356.1	40.48
260	354.3	52.06	369.9	44.11
270	361.9	55.63	383.4	47.88
280	369.8	59.29	396.7	51.77
290	378.2	63.03	409.8	55.81
298.15	385.4	66.14	420.4	59.19
300	387.0	66.86	422.8	59.97
310	396.0	70.77	435.6	64.26
320	404.9	74.78	448.3	68.68
330	413.5	78.87	460.9	73.23
340	421.5	83.05	473.4	77.90
350	428.5	87.30	485.7	82.70
360	435	91.6	497.8	87.6
370	442	96.0	510	92.7
380	448	100	522	97.8
390	454	105	533	103
400	459	110	545	109

Таблица 4. Окончание

T, K	$C_{p,\,m}$, Дж/(K моль)	$[H^\circ(T) - H^\circ(9)]$ кДж/моль	$[S^\circ(T) - S^\circ(9)]$, Дж/(K моль)	$-[G^\circ(T) - G^\circ(9)]$, кДж/моль
410	463	114	556	114
420	466	119	568	120
430	469	124	579	125
440	472	128	589	131
450	476	133	600	137
460	477	138	611	143
470	479	142	621	149
480	481	147	631	156
490	482	152	641	162
500	484	157	651	168
510	486	162	660	175
520	487	167	670	182
530	489	172	679	188
540	490	176	688	195
550	492	181	697	202
560	493	186	706	209
570	495	191	715	216
580	496	196	723	223
590	497	201	732	231
600	499	206	740	238
610	500	211	748	246
620	500	216	757	253
630	501	221	765	261
640	502	226	773	268
650	502	231	780	276
660	503	236	788	284
670	504	241	796	292

нии закона Дюлонга–Пти в области повышенных температур и об отклонениях от закона Дебая в области сверхнизких температур. Подобная аномалия теплоемкости, наблюдаемая ниже 9 K для обоих соединений, может быть вызвана небольшими изменениями в структуре перовскитоподобных слоистых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00915), Министерства образования и науки РФ по теме “Ведущие исследователи на постоянной основе” (Задание № 4.6138.2017/ВУ). ТГ-измерения проведены в РЦ “Термогравиметрические и калориметрические исследования”, исследование фазового и элементного состава выполнены в РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” и РЦ “Физических методов исследования поверхности” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toda K., Kameo Y., Kurita S. et al.* // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 234. P. 19.
2. *Pradhan D.K., Samantaray B.K., Choudhary R.N.P. et al.* // Materials Science and Engineering. 2005. V. B 116. P. 7.
3. *Moritomo Y., Asamitsu A., Kuwahara H. et al.* // Nature. 1996. V. 380. P. 141.
4. *Machida M., Miyazaki K., Matsushima S. et al.* // Chemistry of Materials. 2003. V. 13. P. 1433.
5. *Tai Y.-W., Chen J.-S., Yang Ch.-C. et al.* // Catalysis Today. 2004. V. 97. P. 95.
6. *Родионов И.А., Зверева И.А.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. P. 248.
7. *Родионов И.А., Силюков О.И., Уткина Т.Д. и др.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 7. С. 1064.
8. *Rodionov I.A., Mechtaeva E.V., Burovikhina A.A. et al.* Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly. 2018. V. 149. P. 475.

9. *Sato M., Toda K., Shimizu K. et al.* // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 5161.
10. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. P. 225.
11. *Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 6237.
12. *Shaak R.E., Mallouk T.E.* // Ibid. 2000. V. 122. P. 2798.
13. *Silyukov O.I., Kulish L.D., Trofimova D.V. et al.* // J. Solid State Chem. 2018. V. 259. P. 28.
14. *Kohut S.V., Sankovich A.M., Blokhin A.V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 119.
15. *Markin A.V., Sankovich A.M., Smirnova N.N. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 3069.
16. *Sankovich A.M., Chislova I.V., Blokhin A.V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. P. 601.
17. *Sankovich A.M., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 131. P. 1107.
18. *Ruddlesden S.N., Popper P.* // Acta Crystallographica. 1957. V. 10. P. 538.
19. *Richard M., Brohan L., Tournoux M.* // J. Solid State Chemistry. 1994. V. 112. P. 345.
20. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
21. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
22. *Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.* Differential Scanning Calorimetry. Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH, 2003. 310 p.
23. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. № 1. P. 213.
24. *Санкович А.М., Зверева И.А.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. С. 805.
25. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 740 с.
26. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
27. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269–270. P. 109.
28. *McCullough J.P., Scott D.W.* Calorimetry of Non-Reacting Systems. London: Butterworth, 1968.