

УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Санкович Анна Михайловна

Санкт-Петербургский государственный университет

Химический факультет

Научный руководитель: д.х.н., проф. Зверева Ирина Алексеевна

Одним из наиболее перспективных классов керамических материалов являются наноструктурированные слоистые перовскитоподобные соединения и твердые растворы на их основе. В зависимости от состава и структуры они обладают широким спектром физико-химических свойств. Это такие технически значимые характеристики, как высокая ионная проводимость [1,2], высокотемпературная сверхпроводимость [3], колоссальное магнетосопротивление [4], каталитическая и фотокаталитическая активность [5-8]. Но для того, чтобы применять эти материалы в той или иной области химической промышленности, электронике или энергетике, необходимо иметь сведения о температурном диапазоне их стабильности.

Рассматриваемые в данной работе перовскитоподобные слоистые титанаты принадлежат гомологическому ряду $(\text{Na},\text{Nd})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, где n – число нанослоев перовскита. NaNdTiO_4 в своей структуре содержит один нанослой перовскита (рис.1а), $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ – три нанослоя перовскита (рис.1б); при этом толщина одного слоя составляет примерно 0,5 нм. Интерес к таким соединениям вызван их перспективностью как катализаторов фотоиндуцируемых реакций, в том числе разложения воды для целей получения водорода как альтернативного вида топлива и разложения токсичных органических веществ. Помимо этого данные оксиды могут быть использованы как прекурсоры для получения других перовскитоподобных фаз путем реакций ионного обмена [9,10].

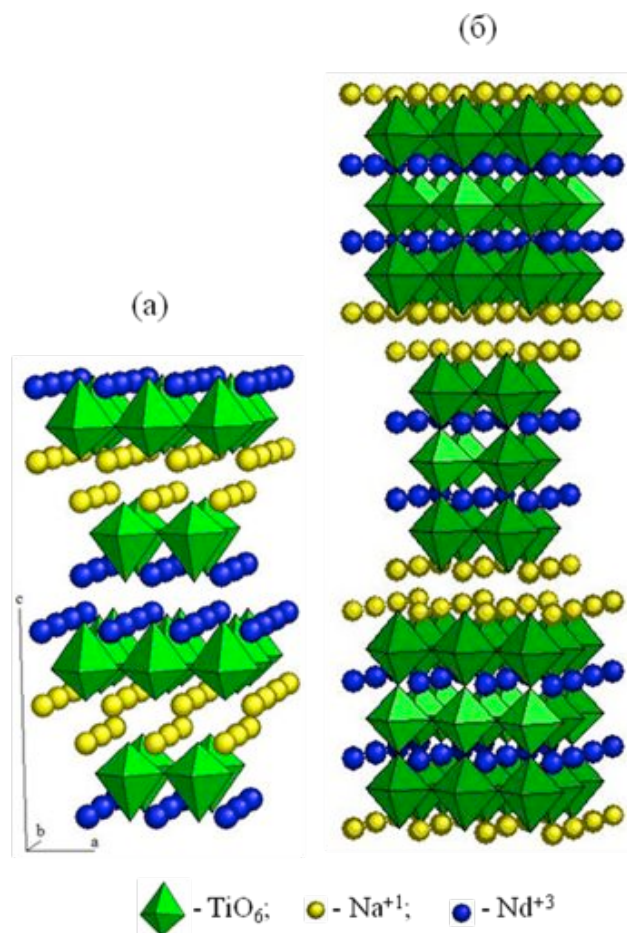


Рис.1. Структуры перовскитоподобных оксидов NaNdTiO_4 (а) и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (б).

Соединения NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ являются представителями класса фаз Раддлесдена-Поппера [11]. Кристаллические структуры этих соединений напоминают структуры сложных оксидов Sr_2TiO_4 и $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ соответственно: тетрагональная элементарная ячейка, атомы титана находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Строение $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ отвечает той же пространственной группе симметрии, что и титанатов стронция, – $I4/mmm$ [12]. Однако вследствие большой разницы зарядов катионов натрия и неодима в изучаемых соединениях наблюдается полное упорядочение этих катионов по неэквивалентным структурным позициям. В результате катионы натрия заселяют 9-ти координированные позиции, расположенные между наноблоками структурного типа перовскита, и вместе с ближайшими атомами кислорода образуют фрагменты структуры каменной соли. При этом катионы неодима, находящиеся в 12-ти координированном состоянии, заселяют позиции внутри наноблока со структурой перовскита.

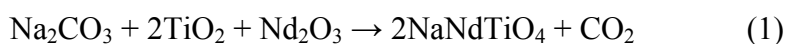
В структуре NaNdTiO_4 в отличие от $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и атомы натрия, и атомы неодима находятся в 9-ти координированном состоянии. Упорядочение катионов щелочного и

редкоземельного элементов проявляется в том, что один наноблок каменной соли заселен только атомами Na, другой – только атомами Nd. В результате отсутствует зеркальная плоскость симметрии, проходящая через центры октаэдров перпендикулярно оси *c*, и пространственная группа переходит в $P4/nmm$ [13-15].

Как ведут себя при повышении температуры катионоупорядоченные слоистые наноструктуры, образованные по блочному принципу? Будут ли они устойчивы или будут подвергаться разложению, поскольку в их структуре уже существуют фрагменты (объемные или двумерные), которые могут стать прекурсорами выделяющихся фаз? Эти вопросы остаются совершенно неисследованными до настоящего времени.

В данной работе представлены результаты исследования термической устойчивости катионоупорядоченных слоистых оксидов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Исследование термической устойчивости образцов осуществлялось методом изотермического обжига и закалки. Проведена серия опытов на стабильность соединений, начиная с температуры синтеза [16,17] и до температуры их полного разложения. Для NaNdTiO_4 исходной температурой стала 900°C , поскольку известно, что при данной температуре удается получить чистое соединение. Далее изучение проводилось с шагом в 50°C до температуры 1100°C . Устойчивость $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ исследована в интервале $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ с шагом в 100°C . Образцы NaNdTiO_4 выдерживались при высоких температурах по 6 ч. Для распада $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ требуется более длительная обработка. Контроль качественного состава образцов осуществлялся с помощью рентгенофазового анализа. Для определения морфологии исходных частиц и продуктов разложения был использован метод электронной микроскопии.

Сложные оксиды NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ были синтезированы по керамической технологии. В качестве исходных веществ использовались реактивы марки Johnson Matthey: оксид неодима Nd_2O_3 (с содержанием основного компонента 99,99%), предварительно прокаленный при 780°C в течение 3 часов для удаления влаги, тонкодисперсный оксид титана TiO_2 (99,9%) в модификации анатаза, карбонат натрия Na_2CO_3 (99,5%). Синтез осуществлялся при атмосферном давлении на воздухе по реакциям:



Взвешенные на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г реагенты тщательно перемешивались в агатовой ступке из расчета 40 мин перетирания на 1 г исходной смеси. Полученная шихта прессовалась в таблетки массой 0,5 г и диаметром 0,7 см. Обжиг образцов проводился в силитовой печи, температурный режим контролировался платино-родиевой

термопарой. Изотермический режим термообработки обеспечивался с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ с помощью программного терморегулятора ТП 403.

NaNdTiO_4 был получен при температуре 780°C за 3 ч, его трехслойный гомолог $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ синтезирован путем двухступенчатого прокаливания при температурах 600°C (3 ч) и 1100°C (3 ч). Для приготовления шихты $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ был взят 40% избыток соды, чтобы компенсировать потери этого легколетучего компонента при нагревании.

Качественный рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществлялся методом порошков с использованием дифрактометра ARL X'TRA в условиях излучения $\text{CuK}\alpha$. При съемке дифрактограмм был установлен следующий режим: $2\theta = 5\div 50^\circ$ (для NaNdTiO_4) и $5\div 70^\circ$ (для $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) с шагом $0,04^\circ$, время съемки – 4 с/точка. Фазовый состав образцов определялся с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Электронные микрофотографии синтезированных образцов и продуктов распада получены на электронном сканирующем микроскопе Carl Zeiss EVO 40EP.

Исследование термической устойчивости оксида NaNdTiO_4 показало, что это соединение устойчиво до температуры 900°C . Дифрактограмма NaNdTiO_4 , прокаленного при 900°C в течение 6 ч (рис.2), отвечает чистому компоненту без следов примесей возможных продуктов распада. Прокаливание образцов при температурах 950°C , 1000°C и 1050°C приводит к разложению, степень которого растет при повышении температуры отжига. Наряду с рефлексами фазы исходного соединения NaNdTiO_4 присутствуют дифракционные максимумы трехслойного оксида $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ и обнаруживаются рефлексы фаз, не содержащих натрия: Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Полное разложение NaNdTiO_4 достигается при температуре 1100°C , о чем свидетельствует дифрактограмма образца, закаленного от этой температуры, на которой не присутствует и следов исходного соединения. Проведенный анализ позволяет описать распад NaNdTiO_4 в интервале $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ следующим уравнением:



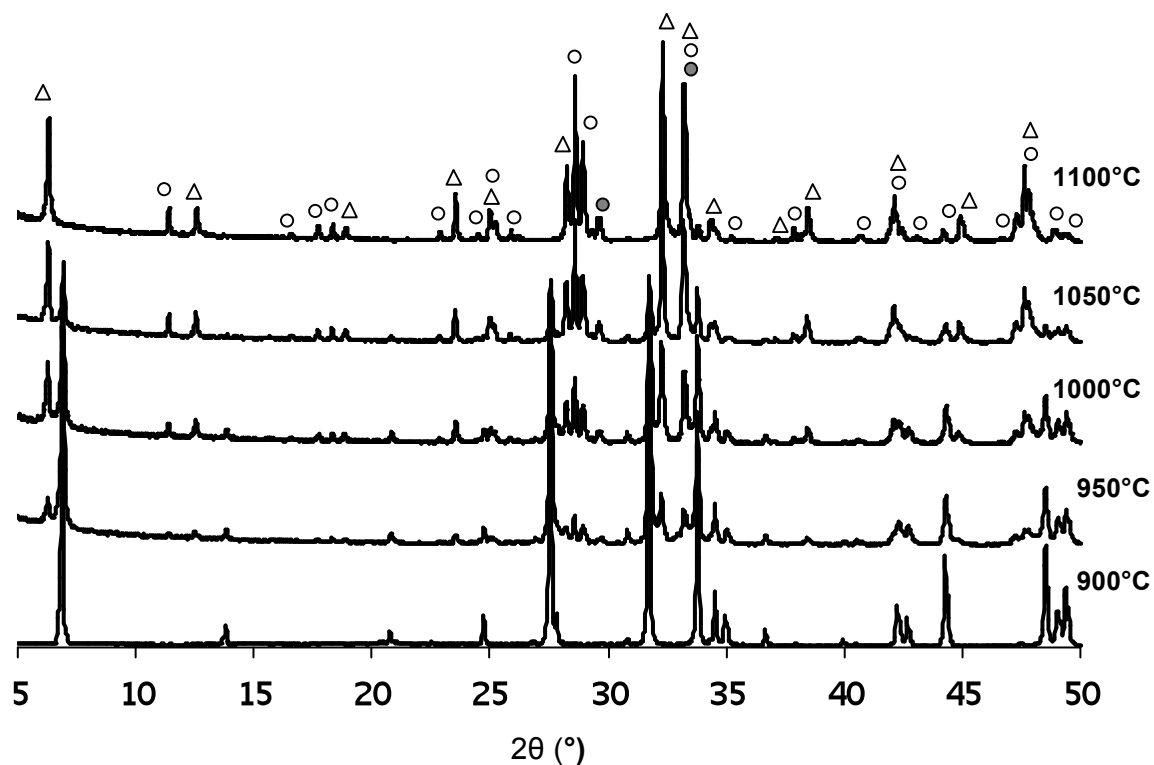


Рис.2. Дифрактограммы NaNdTiO₄ в температурном интервале 900–1100°C.

Δ - Na₂Nd₂Ti₃O₁₀, ○ - Nd₂TiO₅, ● - Nd₂Ti₃O₉.

Структурно-химическая форма превращений, соответствующих реакции (3), показана на рис.3.

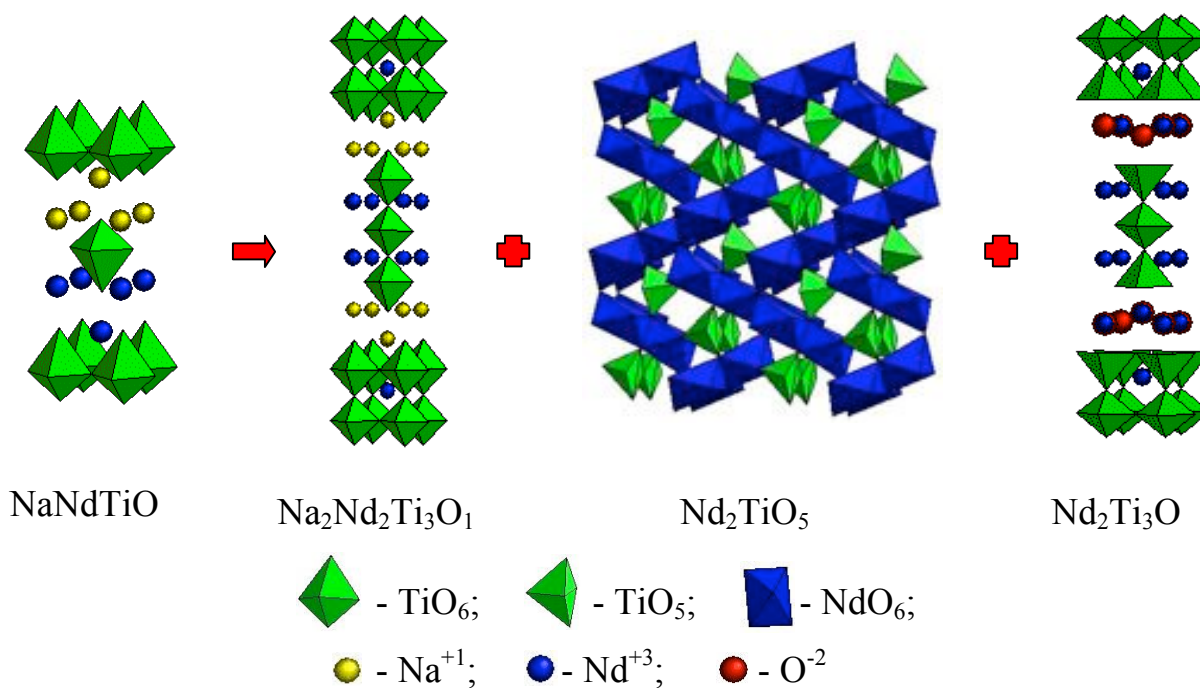


Рис.3. Структурно-химическое уравнение реакции разложения NaNdTiO₄.

При температурах выше 900°C происходит разупорядочение катионов Na^+ и Nd^{+3} , благодаря чему становится возможной перестройка атомов в наноструктуре NaNdTiO_4 . Нанослои перовскита в цепочке $-\text{P}-\text{RS}-\text{P}-\text{RS}-$ через каждые два нанослоя P сдвигаются на $(a+b)/2$, что приводит к образованию структуры $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Помимо $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ образуется соединение с похожей на него структурой – $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, где атомы натрия полностью отсутствуют. В отличие от $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ оксид $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ содержит высокую плотность кислородных вакансий, которые сосредоточены в межслойном пространстве [18]. Как следствие, часть атомов Ti, находящихся вблизи межслойного пространства, становится окруженной лишь пятью атомами кислорода. 1/3 катионов Nd^{+3} перемещается из пространства в блоке нанослоев перовскита на позиции кислородных вакансий, а 2/3 остаются в нанослоях. В первом приближении можно считать, что половина атомов кислорода, занимающих анионные позиции межслойного пространства наноструктуры $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, замещается беспорядочно распределенными 2/3 Nd^{+3} и 1/3 O^{-2} вакансий.

Третий продукт распада – Nd_2TiO_5 – относится к структурному типу куспидина $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH},\text{F})_2$, где – вакансия [19]. Удвоив число атомов в формуле Nd_2TiO_5 , можно представить это соединение более наглядной формулой $\text{Nd}_4(\text{Ti}_2\text{O}_8)_2\text{O}_2$. Вместо групп Si_2O_7 в структуре Nd_2TiO_5 имеются отдельные цепи состыкованных вершинами тригональных бипирамид TiO_5 . Атомы неодима с соседними атомами кислорода образуют октаэдры.

Одним из продуктов реакции (3) должен быть Na_2O , хотя этот простой оксид не регистрируется на дифрактограммах. Отсутствие его рефлексов может быть связано с тем, что на воздухе оксид натрия активно реагирует с CO_2 и образует карбонат натрия, распознать который среди других продуктов распада практически невозможно вследствие относительно малой интенсивности его рефлексов. Кроме того, как карбонат, так и оксид натрия более летучи при высоких температурах, чем остальные компоненты реакционной смеси.

Исследование термической устойчивости оксида $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ показывает, что соединение стабильно до температуры 1100°C (рис.4). На дифрактограмме $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, прокаленного при 1200°C, обнаруживаются рефлексы фаз Nd_2TiO_5 , $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$. Последние две фазы являются различными кристаллическими модификациями соединения с молекулярной формулой $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$: одна из них имеет тетрагональную структуру, другая искажена до орторомбической. При температуре 1300°C помимо рефлексов вышеупомянутых титанатов наблюдаются дифракционные пики $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. К 1400°C пропадают рефлексы фаз Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, остаются лишь $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и следы исходного соединения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Более продолжительный отжиг образца при 1400°C приводит к окончательному распаду $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, о чем свидетельствует исчезновение пика

при малом угле $2\theta=6,32^\circ$, характерного для наноструктурированных слоистых перовскитоподобных соединений.

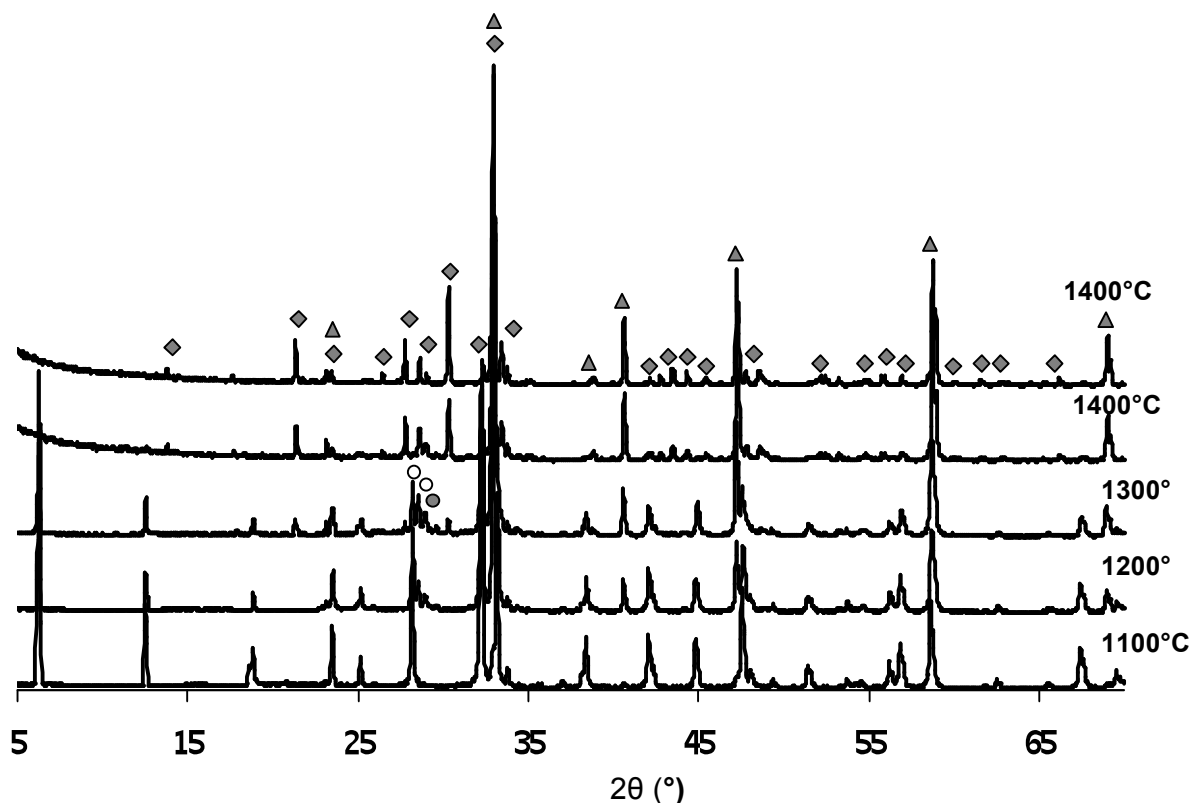
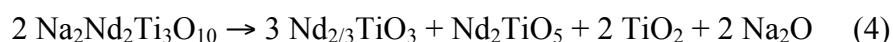


Рис.4. Дифрактограммы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в температурном интервале $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$.
 \triangle - $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$; \circ - Nd_2TiO_5 ; \bullet - $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$; \blacklozenge - $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

На основании результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что продуктами разложения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ являются Nd_2TiO_5 и $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$. Исходя из стехиометрических соображений, наряду с установленными продуктами реакции в системе можно предположить присутствие TiO_2 в модификации рутила, который не регистрируется рентгенографически. Возможно, это связано с тем, что при закалке от температур выше 1100°C частицы TiO_2 малых размеров с большой площадью поверхности переходят из жидкоподобного состояния, возникающего при $T=2/3T_{\text{пл}}$ [20] ($T_{\text{пл},\text{TiO}_2} = 1870^\circ\text{C}$), в аморфное состояние. Поэтому уравнение распада можно записать таким образом:



При температуре 1400°C рефлексов фазы Nd_2TiO_5 не наблюдается, зато присутствует $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Этот факт позволяет сделать предположение о том, что сам $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ напрямую не является продуктом распада $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, но образуется по реакции:



Структурные превращения для реакций (4) и (5) представлены на рис.5а,б.

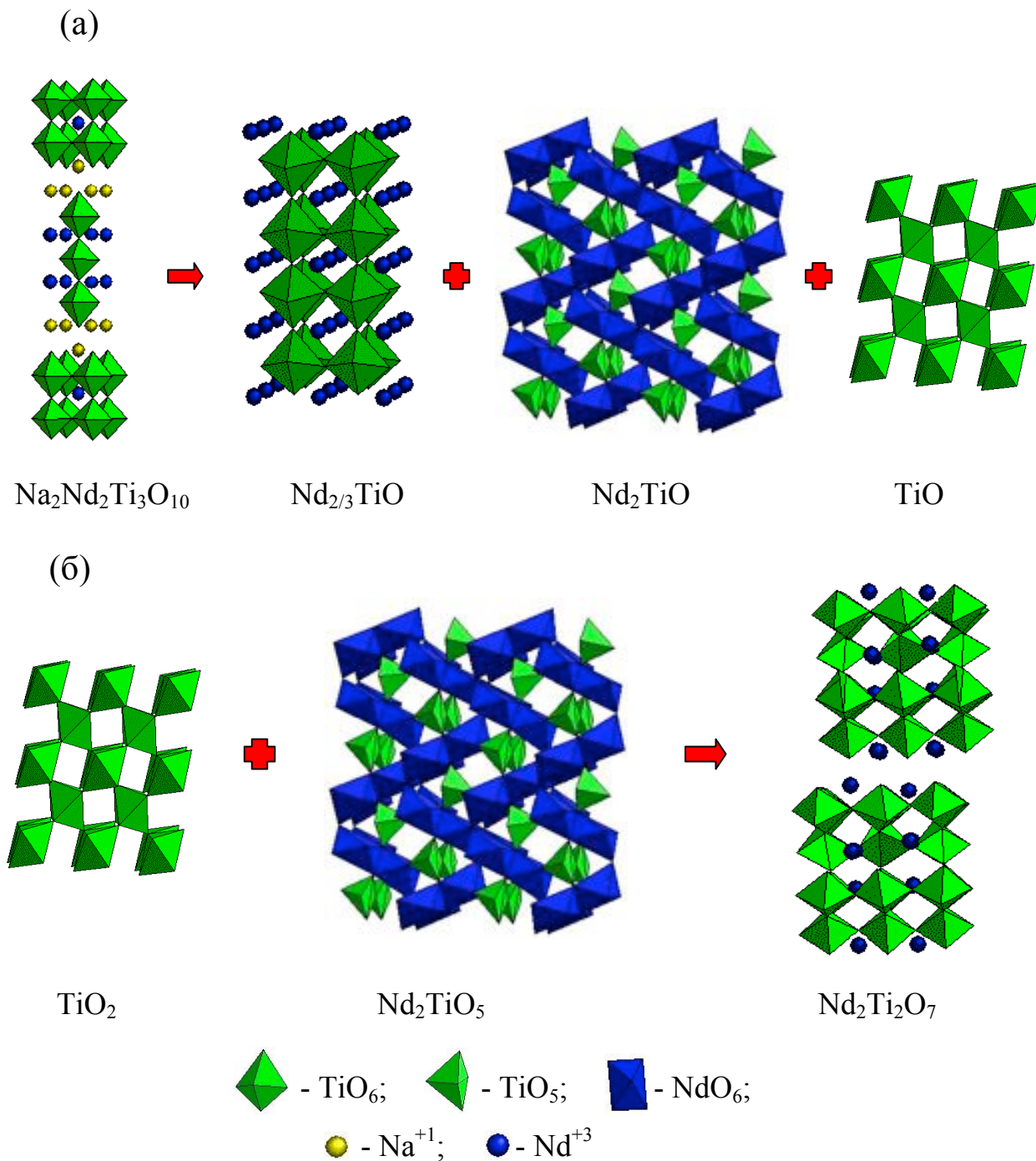


Рис.5. Структурно-химическое уравнение реакции разложения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (а), а также реакции образования $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из продуктов разложения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (б).

До 1300°C на дифрактограммах помимо $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ заметно наличие фазы $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, выше этой температуры стабильна только форма $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$. Таким образом, $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ является интермедиатом при переходе к трехмерному катионодефицитному соединению $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$:



Если $\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ все еще сохраняет черты слоистой перовскитоподобной наноструктуры, то $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$ имеет наноструктуру перовскита, в которой 1/3 позиций катионов Nd^{+3} вакантна [21].

В процессе разложения $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с повышением температуры наблюдается тенденция к распаду фаз, имеющих менее искаженную структуру, и стабилизация структур более низкой симметрии. Так, в интервале 1300–1400°C Nd_2TiO_5 превращается в $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, структура которого образована бесконечными слоями чрезвычайно искаженных октаэдров TiO_6 [22].

Микрофотографии поликристаллических образцов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (рис.6а,б) свидетельствуют о том, что их частицы имеют различную морфологию. Образцы NaNdTiO_4 содержит частицы вытянутой формы, размер которых не превышает 1 мкм, в то время как частицы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ имеют неправильную форму, и их размер составляет 3,5 мкм.

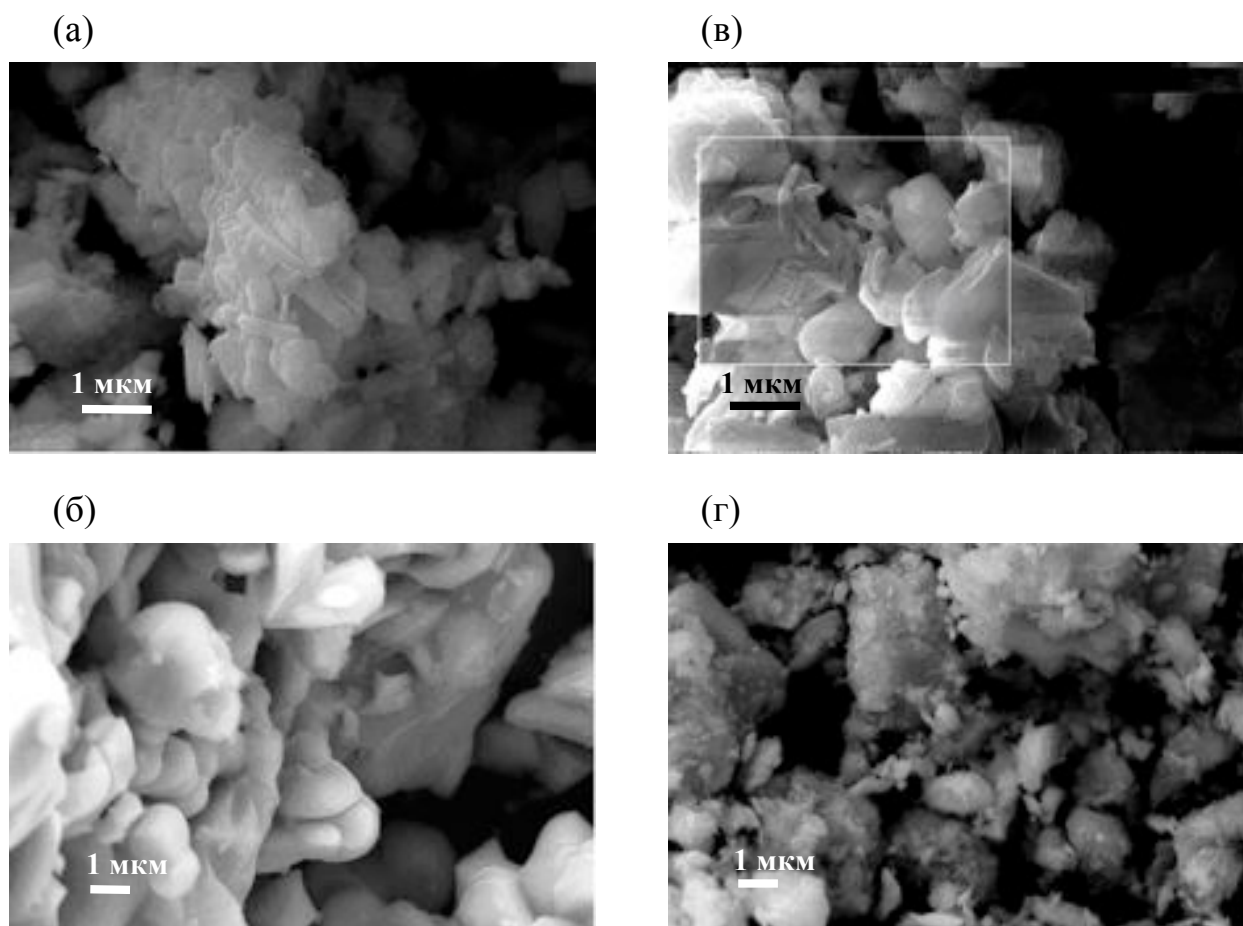


Рис.6. Электронные микрофотографии исходных образцов NaNdTiO_4 (а), $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (б) и разложившихся NaNdTiO_4 (в), $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (г).

По микрофотографиям разложившихся соединений (рис.6в,г) можно судить о многофазности образцов: очевидна неоднородность форм и размеров отдельных поликристаллов.

Устойчивость соединений со слоистым типом структуры может быть объяснена при рассмотрении структурных особенностей сложных оксидов. С кристаллохимических позиций причина различного термического поведения оксидов слоистой структуры заключается в различной степени анизотропии наноструктуры и химической связи. При фазовых превращениях происходят изменение координационного окружения катионов Nd^{+3} (КЧ = 9, 12, 6) и Ti^{+4} (КЧ = 6, 5) и значительные искажения их координационных полиэдров. КЧ исходных соединений и продуктов разложения представлены в таблице 1.

Табл.1. Симметрия, параметры элементарной ячейки и координационные числа катионов исходных соединений и продуктов разложения.

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм	Координационные числа катионов	
			Nd^{+3}	Ti^{+4}
NaNdTiO_4	P 4/nmm (тетрагональная)	a=b=0,37506 c=1,2824	9	6
$\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$	I 4/mmm (тетрагональная)	a=b=0,38182 c=2,8369	12	6
Nd_2TiO_5	P nam (орторомбическая)	a=1,072 b=1,1361 c=0,384	6	5
$\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$	I 4/mmm (тетрагональная)	a=b=0,38334 c=2,4363	12	6
$\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$	P mmm (орторомбическая)	a=0,38335 b=0,3852 c=0,77413	12	6
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	P 21 (моноклинная)	a=0,7677 b=0,5456 c=2,6013	12	6

При формировании слоистой наноструктуры искажаются полиэдры путем одновременного удлинения и укорочения аксиальных (вдоль оси c) связей $\text{Ti}-\text{O}$. Так, в наноструктуре NaNdTiO_4 катионы Ti^{+4} , находясь в октаэдрическом окружении анионов кислорода, несколько смещены от центров октаэдров по оси c и помимо четырех одинаковых экваториальных связей образуют две аксиальные связи разной длины: одна немного короче (0,1738 нм), другая значительно длиннее (0,2541 нм). В структуре NaNdTiO_4 один нанослой каменной соли заселен только ионами Na, другой – только ионами Nd. Искажение октаэдров вызвано именно тем, что в результате упорядочения катионов Na и Nd заряд между нанослоями перовскита не полностью скомпенсирован, поэтому катионы Ti^{+4} сдвинуты по направлению к нанослою, содержащему Na. В структуре оксида $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ тройные нанослои перовскита, состоящие из октаэдров TiO_6 , в отличие от однослойных структур

разделены только двойным нанослоем NaO. Три октаэдра, расположенные по оси *c* и образующие тройной нанослой, искажены в разной степени. Деформация крайних октаэдров носит тот же характер, что и в однослойных соединениях, но центральный октаэдр деформирован незначительно и вместе с катионами Nd напоминает фрагмент структуры перовскита, а это устойчивое образование.

В слоистой структуре атомы Ti остаются в 6-координированном состоянии, как в перовските, в то время как окружение атомов Nd может претерпевать существенное изменение, и это влечет за собой неустойчивость структуры. В соединении с тройным нанослоем перовскита – $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ – атомы Nd имеют КЧ = 12, что для больших катионов энергетически более выгодно, в то время как в оксиде NaNdTiO_4 атомы Nd находятся в 9-координированном состоянии.

Различия в длине мостиковой связи Na–O, соединяющей различные нанослои (рис.7), при одинаковом координационном окружении катионов Na^+ (КЧ = 9) в соединениях с $n=1$ и $n=3$ также приводит к большей устойчивости слоистой структуры $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Так, в соединении $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ имеет место более сильное взаимодействие между нанослоями перовскита и катионами Na^+ в блоке каменной соли, и длина связи составляет 0,228 нм, в то время как для NaNdTiO_4 эта величина равна 0,233 нм [23].

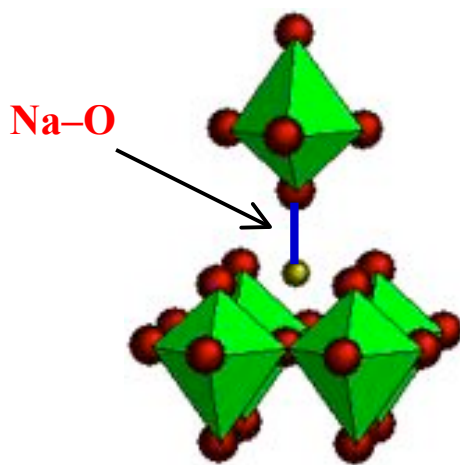


Рис.7. Фрагмент структур NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

Полученные экспериментальные данные о термической устойчивости наноструктурированных слоистых оксидов NaNdTiO_4 и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ свидетельствуют о том, что при определенных термодинамических условиях структура полностью упорядоченных соединений становится неустойчивой и разлагается преимущественно на структурно родственные фазы. Так, исследованные в данной работе фазы Раддлесдена-Поппера состава NaNdTiO_4 с одним нанослоем перовскита под действием высоких температур превращаются в $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ с утроенной толщиной перовскитового нанослоя, а фазы $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, в

свою очередь, при дальнейшем повышении температуры переходят в структурный тип дефицитного перовскита $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$.

Таким образом, при высокой температуре наноструктурированные слоистые титанаты NaNdTiO_4 (с одним нанослоем перовскита) и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (с тремя нанослоями перовскита) стремятся перейти в более устойчивую структуру либо перовскита, либо в слоистую структуру, но с большим числом перовскитовых нанослоев. Этот экспериментальный факт доказывает более узкие пределы термической устойчивости искусственно синтезированных катионоупорядоченных слоистых наноструктур по сравнению со структурой перовскитой.

Данное исследование показывает, что при высокой температуре наноструктурированные слоистые титанаты NaNdTiO_4 (с одним нанослоем перовскита) и $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (с тремя нанослоями перовскита) стремятся перейти в более устойчивую структуру либо перовскита, либо в слоистую структуру, но с большим числом перовскитовых нанослоев. Этот экспериментальный факт доказывает повышение термической устойчивости искусственно синтезированных катионоупорядоченных слоистых наноструктур по мере увеличения числа нанослоев.

Список литературы

- [1] Pradhan D.K., Samantaray B.K., Choudhary R.N.P., Thakur A.K. Complex impedance studies on a layered perovskite ceramic oxide NaNdTiO_4 . // *Materials Science and Engineering*. 2005. V. B 116. P. 7-13.
- [2] Toda K., Kameo Y., Kurita S., Sato M. Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds NaLnTiO_4 (Ln = rare earth). // *J. of Alloys and Compounds*. 1996. V. 234. P. 19-25.
- [3] Bednorz J.G., Müller K.A.Z., Takashige M. Superconductivity in Alkaline Earth-Substituted $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. // *Science*. 1987. V. 236. P. 73-75.
- [4] Moritomo Y., Asamitsu A., Kuwahara H., Tokura Y. Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure. // *Nature*. 1996. V. 380. P. 141-144.
- [5] Sato M., Toda K., Shimizu K., Itoh S., Hatamachi T., Kodama T., Photocatalytic Water Splitting on Ni-Intercalated Ruddlesden-Popper Tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$. // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. P. 5161-5166.
- [6] Machida M., Miyazaki K., Matsushima S., Araic M. Photocatalytic properties of layered perovskite tantalates, MLnTa_2O_7 (M ~ Cs, Rb, Na, and H; Ln ~ La, Pr, Nd, and Sm). // *Chemistry of Materials*. 2003. V. 13. P. 1433-1437.

- [7] Tai Y.-W., Chen J.-S., Yang Ch.-C., Wan B.-Z. Preparation of nano-gold on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting. // *Catalysis Today*. 2004. V. 97. P. 95-101.
- [8] Zhang L., Zhang W., Zhu J., Lu L., Yang X., Wang X. Rapid synthesis of ultrafine $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy$) series and its photoactivity. // *J. of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178. P. 761-768.
- [9] Gopalakrishnan J., Sivakumar T., Ramesha K., Thangadurai V., Subbanna G. N. Transformations of Ruddlesden-Popper Oxides to New Layered Perovskite Oxides by Metathesis Reactions. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V.122. P.6237-6241.
- [10] Shaak R.E., Mallouk T.E. Topochemical Synthesis of Three-Dimensional Perovskites from Lamellar Precursors. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V.122. P.2798-2803.
- [11] Ruddlesden S.N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type. // *Acta Crystallographica*. 1957. V. 10. P. 538-539.
- [12] Richard M., Brohan L., Tournoux M. Synthesis, Characterization, and Acid Exchange of the Layered Perovskites: $A_2Nd_2Ti_3O_{10}$ ($A = Na, K$). // *J. of Solid State Chemistry*. 1994. V. 112. P. 345-354.
- [13] Blasse G. Crystallographic data of sodium lanthanide titanates ($NaLnTiO_4$). // *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968. V. 30. P. 656-658.
- [14] Blasse G., Van Den Heuvel G.P.M. Vibrational spectra and structural considerations of compounds $NaLnTiO_4$. // *J. of Solid State Chemistry*. 1974. V. 10. P. 206-210.
- [15] Zhu W.J., Feng H.H., Hor P.H. Synthesis and characterization of layered titanium oxides $NaRTiO_4$ ($R = La, Nd$ and Gd). // *Materials Research Bulletin*. 1996. V. 31. P. 107-111.
- [16] И.А. Зверева, О.И. Силуков, А.В. Маркелов, А.Б. Миссюль, М.В. Числов, И.А. Родионов, Д.-Ш. Лиу. Процесс образования сложного оксида $NaNdTiO_4$. // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. № 6. С. 984-991.
- [17] И.А. Зверева, А.М. Санкович, А.Б. Миссюль, В.Л. Уголков. Механизм образования перовскитоподобного слоистого оксида $Na_2Nd_2Ti_3O_{10}$. // *Физика и химия стекла*. 2010. Т. 36. №2 (в печати).
- [18] Dulieu B., Bullo J., Wery J., Richard M., Brohan L. Dispersive photoconductivity in the layered perovskite $Nd_2Ti_3O_9$. // *Physical Review*. 1996. V. 53. P. 10641-10650.
- [19] Joubert O., Magrez A., Chesnaud A., Caldes M.T., Jayaraman V., Piffard Y., Brohan L. Structural and transport properties of a new class of oxide ion conductors: $Nd_4[Ga_{2(1-x)}M_{2x}O_{7+x-1-x}]O_2$ ($M = Ti, Ge$). // *Solid State Sciences*. 2002. V. 4. P. 1413-1418.
- [20] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М. Химия. 1978. 360 с.

- [21] Muller-Buschbaum Hk., Scheunemann K. Zur kenntnis von Nd_2TiO_5 . // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1973. V. 35. P. 1091-1098.
- [22] Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Grivel J.-C., Kesler V.G. Electronic structure of layered titanate $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. // Surface Science. 2008. V. 602. P. 3095-3099.
- [23] Byeon S.-H., Park K. Structure and Ionic Conductivity of NaLnTiO_4 ; Comparison with those of $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (Ln = La, Nd, Sm, and Gd). // J. of Solid State Chemistry. 1996. V. 121. P. 430-436.