

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ЦИНКАТО-МАНГАНИТОВ $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$)

Б.К. Касенов, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, Е.Е. Куанышбеков, М.О. Туртубаева

Булат Кунурович Касенов *, Шуга Булатовна Касенова, Женисгуль Имангалиевна Сагинтаева, Ерболат Ермекович Куанышбеков
Лаборатория термохимических процессов, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, ул. Ермекова, 63, Караганда, Казахстан, 100009
E-mail: kasenov1946@mail.ru *, kasenovashuga@mail.ru, kai_sagintaeva@mail.ru, mr.ero1986@mail.ru

Меруерт Оразгалиевна Туртубаева
Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, ул. Ломова, 64, Павлодар, Казахстан, 140008
E-mail: azat-2000@bk.ru

*Методом керамической технологии из оксидов Nd (III), Zn (II), Mn (III) и карбонатов щелочноземельных металлов магния и кальция синтезированы цинкато-манганиты состава $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$). Рентгенофазовый анализ соединений проведен на дифрактометре ДРОН-2,0. Установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки $NdMg_2ZnMnO_6 - a=13,927\pm 0,035 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2701,36\pm 0,11 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.лч.}} = 675,34\pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг}} = 4,20$, $\rho_{\text{пикн}} = 4,19\pm 0,01 \text{ г/см}^3$; $NdCa_2ZnMnO_6 - a=13,910\pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2691,45\pm 0,10 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.лч.}} = 672,86\pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рентг}} = 4,04$, $\rho_{\text{пикн}} = 4,01\pm 0,08 \text{ г/см}^3$. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400 исследованы температурные зависимости теплоемкости цинкато-манганитов $NdMg_2ZnMnO_6$ и $NdCa_2ZnMnO_6$. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. В результате калориметрических исследований теплоемкости в интервале 298,15-673 К у соединений на кривой температурной зависимости теплоемкости обнаружены фазовые переходы II – рода при температурах 373, 548 К – $NdMg_2ZnMnO_6$, 448, 573 К – $NdCa_2ZnMnO_6$. Указанные фазовые переходы, вероятно, обусловлены эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости, появлением точек Кюри, Нееля и др. На основе экспериментальных данных выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости цинкато-манганитов с учетом температур фазовых переходов. Методом ионных инкрементов рассчитаны стандартные энтропии исследуемых соединений. Рассчитаны значения $C^*_p(T)$ и термодинамических функций $H^*(T)-H^*(298,15)$, $S^*(T)$ и $\Phi_{xx}(T)$.*

Ключевые слова: цинкато-манганит, динамическая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

SYNTHESIS AND STUDY OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NEW ZINCATE-MANGANITES $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$)

B.K. Kasenov, Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, E.E. Kuanyshbekov, M.O. Turtubaeva

Bulat K. Kasenov*, Shuga B. Kasenova, Zhenisgul I. Sagintaeva, Erbolat E. Kuanyshbekov
Laboratory of Thermochemical Processes, Abishev Chemical- Metallurgical Institute, Yermekov st., 63, Karaganda, 100009, Kazakhstan
E-mail: kasenov1946@mail.ru*, kasenovashuga@mail.ru, kai_sagintaeva@mail.ru, mr.ero1986@mail.ru
Meruert O. Turtubaeva
Toraigyrov Pavlodar State University, Lomov st., 64, Pavlodar, 140008, Kazakhstan
E-mail: azat-2000@bk.ru

*Zincate-manganites with the composition $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$) were synthesized using ceramic technology from oxides of Nd (III), Zn (II), Mn (III) and carbonates of alkaline-earth metals - magnesium and calcium. X-ray patterns of the prepared substances were measured on a DRON-2.0 diffractometer. We established that they crystallize in the cubic system with the following unit cell parameters: $NdMg_2ZnMnO_6 - a = 13.927 \pm 0.035 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2701.36 \pm 0.11 \text{ \AA}^3$, $V^0_{el.cell.} = 675.34 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{X-ray} = 4.20$, $\rho_{пычн.} = 4.19 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$; $NdCa_2ZnMnO_6 - a = 13.910 \pm 0.030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2691.45 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$, $V^0_{el.cell.} = 672.86 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{X-ray} = 4.04$, $\rho_{пычн.} = 4.01 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$. The temperature dependence of the heat capacity of $NdMg_2ZnMnO_6$ and $NdCa_2ZnMnO_6$ was studied by dynamic calorimetry in the range of 298.15-673 K on the IT-S-400 calorimeter. Five parallel experiments were performed at each temperature point with 25 K step. The results were averaged and analyzed using mathematical statistics. As a result of calorimetric studies of the heat capacity, within the temperature range of 298.15-673 K, we discovered on the curves of the temperature dependence of heat capacity the phase transitions of the II kind at the following temperatures: 373, 548 K – $NdMg_2ZnMnO_6$, 448, 573 K – $NdCa_2ZnMnO_6$. These phase transitions were probably due to Schottky effects - the transition from semiconductivity to metallic conductivity, and variations in capacity, dielectric permittivity, the occurrence of Curie or Neel points. The equations of the temperature dependence of the heat capacity were derived on the basis of the experimental values with account the temperatures of the phase transitions. By the ion increment method, we calculated the standard entropies of the compounds investigated. We calculated the temperature dependences of $C^*p(T)$ and thermodynamic functions $H^*(T) - H^*(298.15)$, $S^*(T)$ and $\Phi_{xx}(T)$.*

Key words: zincate-manganites, dynamic calorimetry, heat capacity, thermodynamic functions

Для цитирования:

Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Туртубаева М.О. Синтез и исследование термодинамических свойств новых цинкато-манганитов $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 16–20

For citation:

Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Turtubaeva M.O. Synthesis and study of thermodynamic properties of new zincate-manganites $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 16–20

ВВЕДЕНИЕ

Допированные манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают уникальными характеристиками, такими как эффекты гигантского и колоссального магнитосопротивления, и могут использоваться в датчиках магнитного поля, считывающих головках для магнитной записи высокой плотности, создания нового поколения устройств хранения и записи информации и т.д. [1, 2]. Наряду с этим, соединения на основе марганца имеют большое значение для получения ферросплавов, широко применяющихся в металлургии [3].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является синтез и исследование термодинамических свойств новых цинкато-манганитов состава $NdM_2^{II}ZnMnO_6$ ($M^{II} - Mg, Ca$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подвергаемые калориметрическому исследованию цинкато-манганиты синтезированы нами методом керамической технологии из оксидов Nd_2O_3 квалификации «ос.ч.», Mn_2O_3 , ZnO – «ч.д.а.»

и карбонатов Mg, Ca – «ч.д.а.». Синтез соединений проводили в печи «SNOL» в интервале температур 800-1200 °С в течение 20 ч с остановкой при 800 °С, 1000 °С и 1200 °С, при интенсивном перемешивании, с последующим перетиранием после отжига при указанных температурах и охлаждения при комнатной температуре. Низкотемпературный отжиг для получения равновесных составов проведен при 400 °С в течение 20 ч. Рентгенофазовый анализ исследуемых фаз проведен на установке ДРОН-2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индексирование рентгенограмм фаз и определение их плотностей определяли аналогично $LaM_2^IZnMnO_5$ [4].

На основании индексирования установлено, что полученные соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решеток: $NdMg_2ZnMnO_6 - a = 13,927 \pm 0,035 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2701,36 \pm 0,11 \text{ \AA}^3$, $V^0_{эл.яч.} = 675,34 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{рент} = 4,20$, $\rho_{пикн} = 4,19 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$; $NdCa_2ZnMnO_6 - a = 13,910 \pm 0,030 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2691,45 \pm 0,10 \text{ \AA}^3$, $V^0_{эл.яч.} = 672,86 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{рент} = 4,04$, $\rho_{пикн} = 4,01 \pm 0,08 \text{ г/см}^3$.

Исследование изобарной теплоемкости цинкато-манганитов $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$ и $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$ проводили в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400, аналогично [5,6]. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10\%$. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T . Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^\circ(298,15) \text{ Al}_2\text{O}_3$ [76 ± 4 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79 ± 2 Дж/моль·К]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ).

В табл. 1 и на рисунке приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкостей цинкато-манганитов $\text{NdM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$),

$[C_{p \pm \bar{\delta}}, \text{ Дж/г} \cdot \text{К}; C_p^\circ \pm \Delta, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}]$

Table 1. Experimental values of the heat capacities of zincate-manganites $\text{NdM}_2^{\text{II}}\text{ZnMnO}_6$ ($M^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$),

$[C_{p \pm \bar{\delta}}, \text{ Дж/г} \cdot \text{К}; C_p^\circ \pm \Delta, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}]$

T, K	$C_{p \pm \bar{\delta}}$	$C_{p \pm \bar{\delta}}$
$\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$		$\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$
298,15	0,56±0,01	0,64±0,01
323	0,70±0,01	0,74±0,02
348	0,79±0,01	0,82±0,02
373	0,84±0,01	0,87±0,01
398	0,79±0,01	0,91±0,01
423	0,74±0,01	0,94±0,02
448	0,79±0,01	0,96±0,01
473	0,82±0,02	0,91±0,02
498	0,85±0,01	0,88±0,02
523	0,88±0,01	0,86±0,02
548	0,90±0,02	0,91±0,02
573	0,86±0,01	0,97±0,03
598	0,82±0,02	0,91±0,01
623	0,87±0,03	0,86±0,01
648	0,91±0,01	0,93±0,02
673	0,93±0,01	1,02±0,02

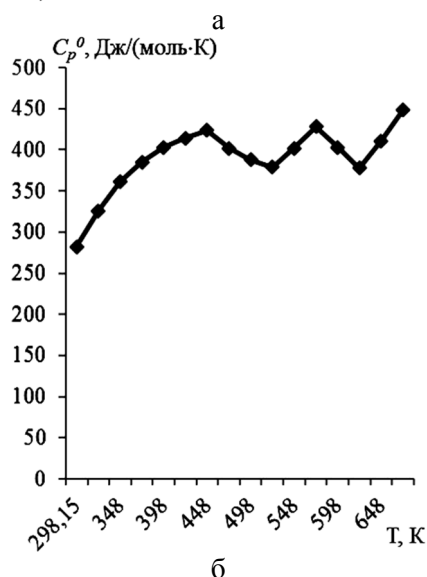
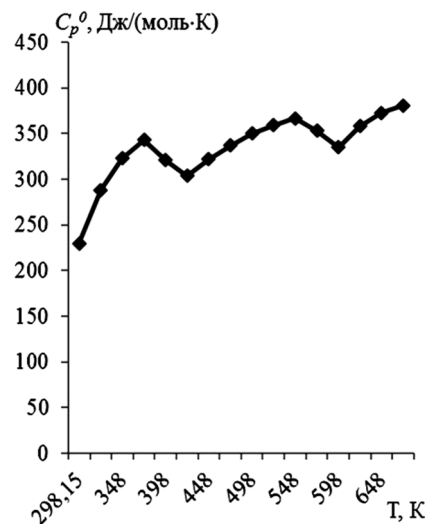


Рис. Температурная зависимость теплоемкости цинкато-манганитов а – $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$, б – $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$

Fig. The temperature dependence of the heat capacity of zincate-manganites а – $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$, б – $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, установлено, что на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ у $\text{NdMg}_2\text{ZnMnO}_6$ при 373, 548 К и $\text{NdCa}_2\text{ZnMnO}_6$ при 448, 573 К имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода. Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов, диэлектрической проницаемости, электросопротивления синтезированных цинкато-манганитов и др.

С учетом выявленных температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$ цинкато-манганитов, которые представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплоемкостей
 Table 2. Coefficients of the equations of temperature dependences of heat capacities

Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
a	$-b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
NdMg ₂ ZnMnO ₆ (I – 298-373, II – 373-423, III – 423-548, IV – 548-598, V – 598-673)			
1520±80	1930±100	630±30	I
630±30	760±40	-	II
590±30	170±10	370±20	III
720±40	650±30	-	IV
2450±120	1990±100	3320±170	V
NdCa ₂ ZnMnO ₆ (I – 298-448, II – 448-523, III – 523-573, IV – 573-623, V – 623-673)			
810±40	480±30	340±20	I
-(500±30)	-(1040±60)	-(930±50)	II
-(140±10)	-(980±50)	-	III
1010±50	1010±50	-	IV
-(510±30)	-(1420±80)	-	V

Таблица 3

Термодинамические функции цинкато-манганитов в интервале 298,15-675 К [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, Дж/моль]
 Table 3. Thermodynamic functions of zincate-manganites in the range of 298.15-675 K [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, J/(mol·K); $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, J/mol]

T, K	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$	$S^\circ(T) \pm \Delta$	$H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15) \pm \Delta$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$
NdMg ₂ ZnMnO ₆				
298,15	223±11	220±7	-	220±7
300	236±12	222±18	470±20	236±12
350	325±16	266±21	14800±800	325±16
400	322±16	311±25	31500±1600	322±16
450	324±16	348±28	47200±2400	324±16
500	350±18	383±31	64100±3200	350±18
550	368±19	417±34	82000±4100	368±19
600	333±17	448±36	100000±5000	333±17
650	374±19	476±38	117500±5900	374±19
675	381±19	491±39	126900±6400	381±19

ЛИТЕРАТУРА

- Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов. *Журн. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева*. 2000. Т. XLV. № 4. С. 10-16.
- Игамбердиев Х.Т., Юлдашев Ш.У., Kang T.W., Пеленович В.О., Рахимова Ш.М., Ахмедов Т.Х. Тепловые свойства поликристаллических пленок ZnO, легированного марганцем. *ФТТ*. 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1835-1838.

NdCa₂ZnMnO₆

298,15	278±15	251±8	-	251±8
300	286±16	253±21	600±30	251±21
350	363±20	304±26	17000±900	255±22
400	404±22	355±30	36200±2000	264±22
450	425±23	404±34	57000±3100	277±24
500	387±21	446±38	77100±4200	292±25
550	405±22	483±41	96500±5300	307±26
600	401±22	519±44	117300±6400	323±27
650	416±23	550±47	136900±7500	340±29
675	452±25	567±48	147800±8100	348±29

Из-за технических возможностей калориметра ИТ-С-400, которые не позволяют вычислить $S^\circ(298,15)$ из опытных данных по $C_p^\circ(T)$ исследуемых соединений, их оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов, аналогично [5,6].

По известным соотношениям из опытных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетного значения $S^\circ(298,15)$ шагом через 50 К вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, которые представлены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые методом керамической технологии получены новые соединения – цинкато-манганиты состава NdM₂^{II}ZnMnO₆ (M^{II} – Mg, Ca), определены типы их сингонии, параметры решеток и в интервале температур 298,15-673 К экспериментально исследованы их изобарные теплоемкости. Установлены температуры их фазовых переходов II-рода, с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и вычислены функции $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования 2126/ГФ4 «Физико-химические основы получения ряда новых полифункциональных соединений из оксидов s-, d- и f-элементов», финансируемого согласно договора ГФ № 165 от 03.03.2017 г. между Комитетом науки МОН РК и филиала РГП «НЦ КИМС РК» «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева».

REFERENCES

- Tretyakov Y.D., Brylyov O.A. New generations of inorganic functional materials. *Zhurn. Ross. Khim. Obsch. named D.I. Mendeleev*. 2000. V. XLV. N 4. P. 10-16 (in Russian).
- Igamberdiev Kh.T., Yuldashev Sh.U., Kang T.W., Pelenovich V.O., Rakhimova Sh.M., Akhmedov T.H. Thermal properties of polycrystalline ZnO films doped with manganese. *FTT*. 2012. V. 54. N 10. P. 1835-1838 (in Russian).

3. Байсанов С.О., Толымбеков М.Ж., Привалов О.Е., Осипова Л.В. Состояние ферросплавного производства Казахстана и перспективы его развития. *Сталь*. 2008. № 8. С. 47-51.
4. Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е. Синтез и рентгенографическое исследование цинкато-манганитов $\text{LaM}^{\text{I}}_2\text{ZnMnO}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$). *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. № 3. С. 28-30.
5. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е., Ермагамбетов К.Т. Термодинамические свойства цинкато-манганитов состава $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 4. С. 517-521. DOI: 10.7868/S0044453716040117.
6. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Касенов К.С., Есенбаева Г.А. Теплоемкость и термодинамические функции новых наноразмерных ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}^{\text{II}}0.5\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 3. С. 410-416. DOI: 10.7868/S0044453717030116.
3. Baiysanov S.O., Tolymbekov M.Zh., Privalov O.E., Osipova L.V. The state of ferroalloy production in Kazakhstan and prospects for its development. *Stal*. 2008. N 8. P. 47-51. (in Russian).
4. Kasenov B.K., Turtubayeva M.O., Kasenova Sh.B., Sagintayeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E. Synthesis and X-ray diffraction study of zincato-manganites $\text{LaM}^{\text{I}}_2\text{ZnMnO}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$). *Vse Mater. Encyclopedic reference*. 2016. N 3. P. 28-30 (in Russian).
5. Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintayeva Zh.I., Seysenova A.A., Turtubayeva M.O., Kuanyshbekov E.E., Ermagambetov K.T. Thermodynamic properties of zincate-manganites of $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) composition. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 4. P. 739-743.
6. Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintayeva Zh.I., Turtubayeva M.O., Kakenov K.S., Esenbaeva G.A. Heat Capacities and Thermodynamic Functions of New Nanosized Ferro-chromo-manganites $\text{LaM}^{\text{II}}0.5\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$). *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 3. P. 430-436.

*Поступила в редакцию 25.09.2017
Принята к опубликованию 11.01.2018*

*Received 25.09.2017
Accepted 11.01.2018*