

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.6+546.654:4:732:742:562-31:713-31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ  
КОБАЛЬТО(НИКЕЛИТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$   
И  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$

© 2020 г. Б. К. Касенов<sup>а,\*</sup>, Ш. Б. Касенова<sup>а</sup>, Ж. И. Сагинтаева<sup>а</sup>, Е. Е. Куанышбеков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

\*e-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Калориметрическим методом в интервале 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости наноразмерных кобальто-купрато-манганита и никелито-купрато-манганита лантана и магния  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaLaMgNiCuMnO}_6$ . Установлено, что на кривой зависимости  $C_p^\circ \sim f(T)$   $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  при 398 К, а  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  при 523 К претерпевают фазовые превращения II рода. Независимым методом на основе характеристических температур Дебая с использованием уравнений Корефа и Нернста–Линдемана рассчитаны стандартные теплоемкости указанных соединений, значения которых удовлетворительно согласовались с опытными данными. Рассчитаны температурные зависимости функций  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$ .

**Ключевые слова:** кобальто-купрато-манганит, никелито-купрато-манганит, термодинамика, теплоемкость, электрофизика

**DOI:** 10.31857/S0044453720010136

Соединения на основе купратов, манганитов, кобальтитов и никелитов редкоземельных и щелочно-земельных металлов обладают такими уникальными физико-химическими свойствами как сверхпроводимость, гигантское и колоссальное магнетосопротивление и представляют интерес как материалы твердотельных оксидных источников питания, газовых сенсоров, термоэлектрических устройств, микро- и суперконденсаторов [1–6]. Определенный научный и практический интерес представляет исследование физико-химических свойств фаз, в которых оксиды Co(II), Ni(II), Cu(II) и Mn(III) образуют единую фазу, как кобальто-купрато-манганит и никелито-купрато-манганит.

Цель данной работы – исследование термодинамических свойств кобальто-купрато-манганита  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кобальто(никелито)-купрато-манганитов в пересчете на конечные формулы  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  проводили путем твердофазного взаимодействия стехиометрических количеств  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки “ос. ч.”), NiO, CoO,

CuO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  (квалификации “ч. д. а.”) при температурах 800–1200°C в течение 20 ч. Для получения равновесных фаз при низких температурах проводили низкотемпературный отжиг при 400°C в течение 10 ч. На вибрационной мельнице компании Retsch (Германия) марки “MM301” поликристаллические образцы новых соединений измельчали до наноразмерных (нанокластерных) частиц, размеры которых определяли с использованием атомно-силового микроскопа JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL” (Япония).

Рентгенофазовый анализ полученных новых нанобразцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Индексированием рентгенограмм соединений аналитическим методом [7] установлено, что синтезированные соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaMgCoCuMnO}_6 - a = 14.12 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 2814.87 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 703.72 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4.19 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaMgNiCuMnO}_6 - a = 14.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $V^\circ = 2973.56 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 743.39 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 4.22 \text{ г/см}^3$  [8]. На рис. 1 приведены атомно-силовая микроскопия полученных кобальто-купрато-манганита и никелито-купрато-манганита.

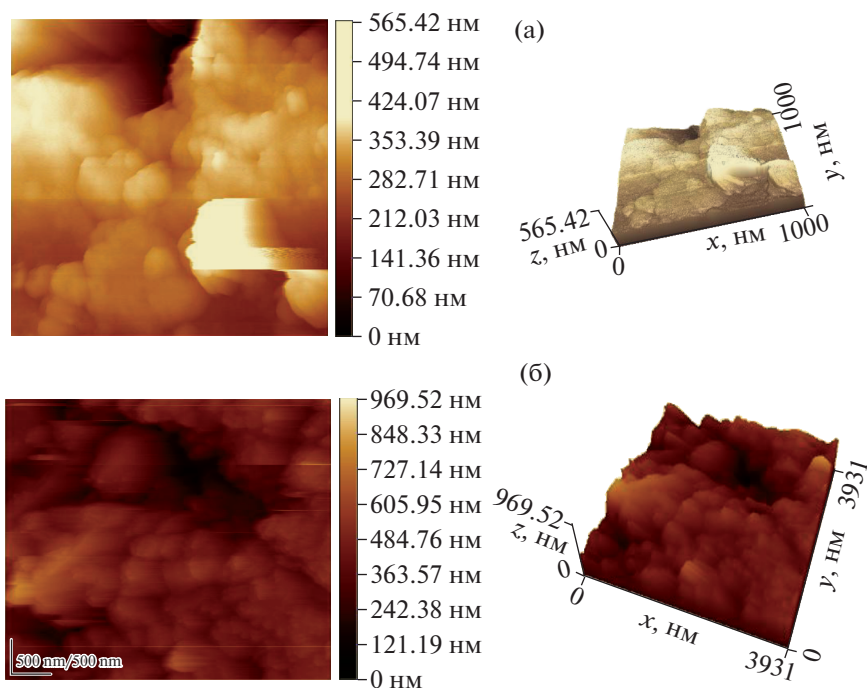


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  (а) и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  (б).

Калориметрическое измерение теплоемкости  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  проводили в интервале 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Методика проведения экспериментов подробно изложена в [9, 10], а также использована нами при проведении исследований аналогичных фаз [11–13]. Краткое описание методики калориметрических исследований заключается в следующем. Сначала проводили градуировку прибора с определением теплопроводности тепломера  $K_T$  путем проведения пяти параллельных экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Работу калориметра проверяли определением стандартной теплоемкости  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (76.0 Дж/(моль К)), значение которой хорошо согласуется с ее справочным данным (79.0 Дж/(моль К)) [14]. При каждой температуре через 25 К для усредненных значений удельной теплоемкости определяли среднеквадратичное отклонение ( $\delta$ ), а для усредненных величин мольных теплоемкостей рассчитывали случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ ) согласно [10]. Максимальная погрешность определения термодинамических величин, согласно паспортным данным калориметра, составляла  $\pm 10.0\%$ . Следует также отметить, что значение стандартной теплоемкости  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , определенное нами ранее на этом же калориметре (169.1 Дж/(моль К)), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [170.3 Дж/(моль К)], приве-

денной в справочнике [15]. Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях зависимостей  $C_p^\circ \sim f(T)$  использовали величины средних случайных погрешностей экспериментальных значений теплоемкостей.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и на рис. 2 приведены результаты калориметрических измерений теплоемкостей исследуемых соединений. Видно, что исследуемые соединения (как следует из кривой зависимости  $C_p^\circ \sim f(T)$ ) претерпевают фазовые переходы II рода:  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  – при 398 К,  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  – при 523 К, вероятно, связанные с изменениями физических и физико-химических свойств или с появлением особых характеристик. С учетом температур фазовых переходов выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости (табл. 2).

В связи с техническими возможностями прибора, стандартные энтропии исследуемых соединений рассчитаны с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [16] (табл. 3). Погрешность расчета энтропийных инкрементов ионов  $\sim 3.0\%$  [16]. Далее на основании опытных зависимостей  $C_p^\circ \sim f(T)$  и расчетных значений  $S^\circ(298.15)$  по известным соотношениям вычисля-

**Таблица 1.** Опытные значения теплоемкостей  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$ , [ $C_p \pm \bar{\delta}$ , Дж/(г К);  $C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$ , Дж/(моль К)]

$T, \text{ К}$	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$	$T, \text{ К}$	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \bar{\Delta}$
$\text{LaMgCoCuMnO}_6$					
298.15	$0.569 \pm 0.014$	$248 \pm 17$	498	$0.901 \pm 0.017$	$393 \pm 21$
323	$0.744 \pm 0.016$	$325 \pm 19$	523	$0.923 \pm 0.020$	$403 \pm 24$
348	$0.780 \pm 0.008$	$340 \pm 10$	548	$0.954 \pm 0.022$	$416 \pm 27$
373	$0.807 \pm 0.021$	$352 \pm 25$	573	$0.981 \pm 0.015$	$428 \pm 18$
398	$0.844 \pm 0.018$	$369 \pm 22$	598	$0.997 \pm 0.026$	$435 \pm 31$
423	$0.704 \pm 0.011$	$307 \pm 13$	623	$1.032 \pm 0.021$	$450 \pm 25$
448	$0.776 \pm 0.012$	$339 \pm 14$	648	$1.052 \pm 0.024$	$460 \pm 29$
473	$0.872 \pm 0.006$	$381 \pm 8$	673	$1.066 \pm 0.023$	$465 \pm 28$
$\text{LaMgNiCuMnO}_6$					
298.15	$0.506 \pm 0.008$	$222 \pm 10$	498	$0.960 \pm 0.007$	$419 \pm 9$
323	$0.592 \pm 0.011$	$258 \pm 13$	523	$0.991 \pm 0.015$	$432 \pm 19$
348	$0.658 \pm 0.011$	$287 \pm 13$	548	$0.943 \pm 0.014$	$411 \pm 17$
373	$0.712 \pm 0.010$	$311 \pm 12$	573	$0.856 \pm 0.022$	$374 \pm 27$
398	$0.790 \pm 0.014$	$345 \pm 17$	598	$0.990 \pm 0.008$	$432 \pm 10$
423	$0.823 \pm 0.011$	$359 \pm 13$	623	$1.044 \pm 0.005$	$456 \pm 6$
448	$0.869 \pm 0.012$	$379 \pm 15$	648	$1.058 \pm 0.019$	$462 \pm 23$
473	$0.933 \pm 0.012$	$407 \pm 14$	673	$1.068 \pm 0.013$	$466 \pm 16$

ли температурные зависимости термодинамических функций  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$  и  $\Phi^{\text{ex}}(T)$  (табл. 3). При расчете их погрешностей учитывали погрешности опытных значений теплоемкостей и погрешности расчета стандартной энтропии.

Для оценки достоверности опытных данных стандартные теплоемкости  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$ ,  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  также рассчитывали по Дебаю [17] с использованием дебаевских характеристических температур ( $Q_D$ , К) элементов, составляющих химическое соединение, и температур плавления ( $T_{\text{пл}}$ , К). Характеристические температуры элементов для исследуемого соединения определяли по формуле Корефа [17]:

$$Q'_D = Q_D \sqrt{T'_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где  $T'_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  – температуры плавления соединения и элемента. За  $T'_{\text{пл}}$  исследуемых соединений условно принимали максимальную температуру (1473 К), при которой соединение устойчиво. Затем находили изохорную теплоемкость соединений. Переход от изохорной теплоемкости к изобарной осуществляли по уравнению Нернста–Линдемана [17]:

$$C_p = C_V + 0.0051TC_p^2(T_{\text{пл}}). \quad (2)$$

Значения характеристических температур ( $Q_D$ , К), температур плавления и изохорные теплоемкости элементов заимствованы из [17]. Рассчитанные значения стандартных теплоемкостей  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$ ,  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$ , равные 240.9 и 232.1 Дж/(моль К), находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями  $C_p^\circ(298.15)$  (248.0 и 222.0 Дж/(моль К) соответственно).

**Таблица 2.** Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкостей  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  ( $C_p^\circ$ , Дж/(моль К) =  $a + bT + cT^{-2}$ )

$a$	$-b \times 10^{-3}$	$-c \times 10^5$	$\Delta T, \text{ К}$
$\text{LaMgCoCuMnO}_6$			
$1457 \pm 78$	$1779 \pm 96$	$603 \pm 32$	298.15–398
$1347 \pm 72$	$2458 \pm 132$		398–423
$640 \pm 34$	$85 \pm 5$	$531 \pm 29$	423–673
$\text{LaMgNiCuMnO}_6$			
$235 \pm 9$	$-472 \pm 19$	$136 \pm 5$	298.15–523
$1044 \pm 42$	$1170 \pm 47$		523–573
$3990 \pm 160$	$3504 \pm 141$	$5283 \pm 212$	573–673

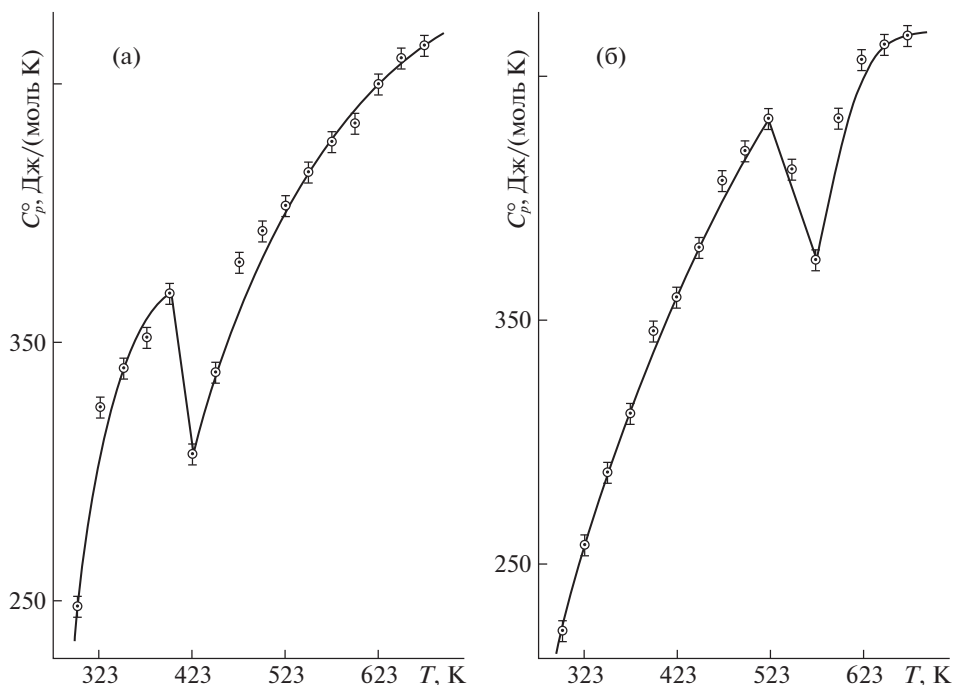


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  (а) и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  (б).

Таким образом, впервые экспериментальным путем в интервале 298.15–673 К исследованы изобарные теплоемкости кобальто-купрато-мангана

нитита  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$ , на кривых зависимостей  $C_p^\circ \sim f(T)$  выявлены температуры фазовых переходов

Таблица 3. Термодинамические характеристики  $\text{LaMgCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaMgNiCuMnO}_6$  [ $C_p^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Phi^{\text{xx}}(T)$ , Дж/(моль К);  $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$ , Дж/(моль)]

$T$ , К	$C_p^\circ(T) \pm \Delta$	$S^\circ(T) \pm \Delta$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta$	$\Phi^{\text{xx}}(T) \pm \Delta$
$\text{LaMgCoCuMnO}_6$				
298.15	$248 \pm 13$	$236 \pm 7$	—	$236 \pm 20$
300	$254 \pm 14$	$238 \pm 20$	$500 \pm 30$	$236 \pm 20$
350	$343 \pm 18$	$284 \pm 24$	$15800 \pm 800$	$239 \pm 20$
400	$369 \pm 20$	$332 \pm 28$	$33700 \pm 1800$	$248 \pm 21$
450	$339 \pm 18$	$371 \pm 31$	$50200 \pm 2700$	$260 \pm 22$
500	$385 \pm 21$	$409 \pm 34$	$68400 \pm 3700$	$273 \pm 23$
550	$418 \pm 22$	$448 \pm 37$	$88500 \pm 4800$	$287 \pm 24$
600	$441 \pm 24$	$485 \pm 41$	$110000 \pm 5900$	$302 \pm 25$
650	$459 \pm 25$	$521 \pm 44$	$132500 \pm 7100$	$317 \pm 27$
675	$466 \pm 25$	$539 \pm 45$	$144100 \pm 7700$	$325 \pm 27$
$\text{LaMgNiCuMnO}_6$				
298.15	$222 \pm 9$	$227 \pm 7$	—	$227 \pm 16$
300	$225 \pm 9$	$228 \pm 16$	$450 \pm 20$	$227 \pm 16$
350	$289 \pm 12$	$268 \pm 19$	$13400 \pm 500$	$230 \pm 16$
400	$339 \pm 14$	$310 \pm 22$	$29100 \pm 1200$	$237 \pm 17$
450	$380 \pm 15$	$352 \pm 25$	$47100 \pm 1900$	$248 \pm 17$
500	$417 \pm 17$	$394 \pm 28$	$67100 \pm 2700$	$260 \pm 18$
550	$401 \pm 16$	$435 \pm 30$	$88100 \pm 3500$	$274 \pm 19$
600	$421 \pm 17$	$469 \pm 33$	$107800 \pm 4300$	$289 \pm 20$
650	$463 \pm 19$	$504 \pm 35$	$130100 \pm 5200$	$304 \pm 21$
675	$466 \pm 19$	$522 \pm 37$	$141700 \pm 5700$	$312 \pm 22$

дов II рода, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкостей, рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций.

Работа выполнена согласно договору, заключенному между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. // Журн. Росс. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С. 10.
2. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 833.
3. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коришунов М.М. и др. // Там же. 2009. Т. 179. № 8. С. 837.
4. Ерин Ю. // Химия и химики. 2009. № 1. С. 16. <http://chemistryandchemists.narod.ru>
5. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 198 с.
6. Ващук В.В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: Дис. ... докт. хим. наук. Минск: Ин-т общ. и неорган. химии НАН Беларуси, 2000. 310 с.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 256 с.
8. Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. // Хим. журн. Казахстана. 2018. № 2(62). С. 106.
9. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
10. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск. Актюбинский завод "Эталон", 1986. 48 с.
11. Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Amerkhanova Sh.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.1134/S0036024415050180>
12. Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Amerkhanova Sh.K. et al. // High Temperature. 2016. V. 54. № 4. P. 514. <https://doi.org/10.1134/S0018151X16040106>
13. Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Amerkhanova Sh.K. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 2. P. 283. <https://doi.org/10.1134/S0036024417020157>
14. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10<sup>5</sup> Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
15. Термические константы веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
16. Кумок В.Н. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
17. Морачевский А.С., Сладков И.В. Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 137 с.