УДК 621.386.8+546.654:56:711/.717

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Ш.Б. КАСЕНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Б.К. КАСЕНОВ, Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА, Д.И. СМАГУЛОВА*

«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», г. Караганда
*kasenov1946@mail.ru

РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ НОВЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $LaMg_2CuMnO_6$ и $LaCa_2CuMnO_6$

Высокотемпературным твердофазным взаимодействием оксидов лантана, меди (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы купрато-манганиты состава $LaMg_2CuMnO_6$, $LaCa_2CuMnO_6$. С использованием вибрационной мельницы получены их наноструктурированные частицы, размеры которых определены на электронном микроскопе: $LaMg_2CuMnO_6$ –143,185; 50,444; 97,475; 44,765; 52,138; 121,641; 78,970; 54,862; 57,488; 48,911; 58,675; 52,752; 56,057; 59,346; 34,250; 46,562; 40,065; 45,847; 59,880; 85,197; 102,014; 57,275; 30,916; 79,732; 46,818; 51,677; 45,696; 32,919 нм; $LaCa_2CuMnO_6$ – 111,815; 38,946; 49,518; 41,210; 37,845; 91,708; 74,732; 48,436; 108,943; 87,846; 52,252; 56,301; 58,432; 32,775; 34,086; 68,849; 37,038; 57,091; 47,719; 42,973; 69,536; 55,365; 47,219; 50,357; 35,360; 32,679; 74,577; 56,404; 54,754; 29,618 нм. Индицированием рентгенограмм купрато-манганитов установлено, что они все кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $LaMg_2CuMnO_6$ – a = 15,523±0,033Å, Z = 6, V^0 = 3740,48±0,10 $Å^3$, $V^0_{эл.яч.}$ = 623,41±0,03$Å^3$, $\rho_{рент.}$ = 5,81, $\rho_{пикн.}$ = 5,75±0,06 г/см^3; $LaCa_2CuMnO_6$ – a = 15,422±0,058 Å, Z = 4, V^0 = 3667,94±0,174 $Å^3$, $V^0_{эл.яч.}$ = 916,48±0,04 г/см^3, $\rho_{рент.}$ = 3,77, $\rho_{пикн.}$ = 3,72±0,05 г/см^3. Приведены данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов.

Ключевые слова: высокотемпературный твердофазный синтез, рентгенография, сингония, спектроскопия, купрато-манганит, наноструктуры

Введение. Соединения на основе купратов и манганитов редкоземельных элементов, допированные оксидами щелочноземельных металлов обладают уникальными свойствами, как сверхпроводимостью, так колоссальным магнитным сопротивлением [1-3]. Перспективным также на наш взгляд является получение наноструктурированных частиц соединений, в состав которых входят как купраты, так и манганиты редкоземельных и щелочноземельных металлов.

Получению и исследованию свойств нанокристаллов в последнее время уделяется большое внимание. Это связано, в частности, с тем, что наноразмерные частицы имеют комплекс новых свойств по сравнению со своими макроразмерными химическими аналогами [4-6].

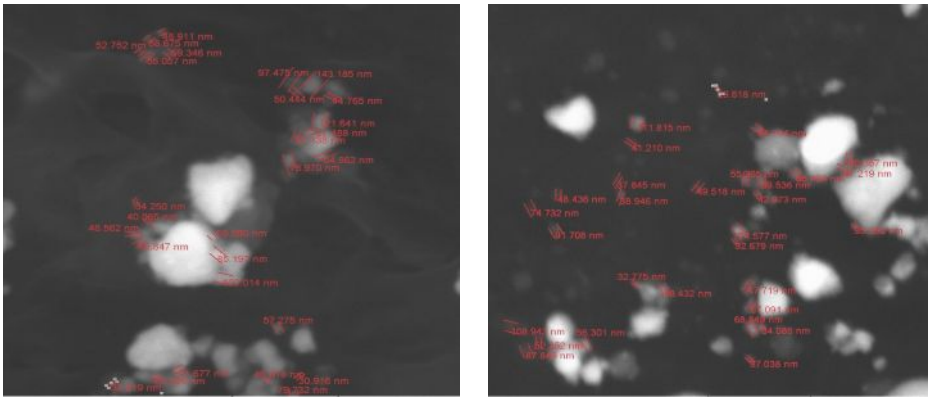
Наряду со сказанным наноразмерные системы по сравнению с массивными образцами отличаются следующими особенностями, в частности: механическими – повышение твердости в сочетании с высокой пластичностью; электрическими – полупроводниковым характером проводимости малых частиц; магнитными – экстремальным характером зависимости магнитных свойств от размера частиц с переходом в область супермагнетизма; тепловыми – снижением температур плавления, спекания, полиморфных превращений; оптическими – изменением

спектров излучения и поглощения; химическими – повышением реакционной способности [7].

В настоящей работе авторы приводят данные о синтезе, рентгенографических и спектроскопических исследованиях новых наноструктурированных частиц купрато-манганитов состава $LaM^{II}_2CuMnO_6$, где M^{II} – Mg, Ca.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Синтез проводили по керамической технологии с учетом стехиометрических количеств оксидов лантана (марки «о.с.ч.»), меди (II), марганца (III), карбонатов щелочноземельных металлов квалификации «ч.д.а.». Обезвоженные при 500^0C стехиометрические количества вышеуказанных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке и были перенесены в алундовые тигли, которые выдерживали в печи «SNOL» при 800-1200^0C в течение 20 часов. Перед каждым повышением температуры при 800, 1000 и 1200^0C смеси охлаждались, тщательно перемешивались и перетирались. Для получения равновесных и устойчивых при низких температурах фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400^0C в течение 20 ч.

Наноразмерные частицы купрато-манганитов получали измельчением их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия) аналогично [8]. Размеры наночастиц определяли на электронном микроскопе TESCAN, позволяющем фиксировать размеры частиц до 3 нм. На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии наночастиц полученных купрато-манганитов.



$LaMg_2CuMnO_6$ $LaCa_2CuMnO_6$

Рисунок 1 - Электронные микрофотографии

Из данных микрофотографии определено, что исследуемые купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц: $LaMg_2CuMnO_6$ – 143,185; 50,444; 97,475; 44,765; 52,138; 121,641; 78,970; 54,862; 57,488; 48,911; 58,675; 52,752; 56,057; 59,346; 34,250; 46,562; 40,065; 45,847; 59,880; 85,197; 102,014; 57,275; 30,916; 79,732; 46,818; 51,677; 45,696; 32,919 нм; $LaCa_2CuMnO_6$ – 111,815; 38,946; 49,518; 41,210; 37,845; 91,708; 74,732; 48,436; 108,943; 87,846; 52,252; 56,301; 58,432; 32,775; 34,086; 68,849; 37,038; 57,091; 47,719; 42,973; 69,536; 55,365; 47,219; 50,357; 35,360; 32,679; 74,577; 56,404; 54,754; 29,618 нм.

Рентгенофазовый анализ наноразмерных частиц купрато-манганитов проводили на дифрактометре ДРОН – 2,0 (CuK_α – излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000имп/с, τ = 5с, $2\theta=10^0$-90^0). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-балльной шкале. Пикнометрическую плотность соединений определяли по методике [9]. В качестве индифферентной жидкости был выбран толуол. Рентгенограммы наноразмерных частиц соединений индицировали аналитическим методом [10], результаты представлены ниже в таблице.

Таблица - Индицирование рентгенограмм наноструктурированных частиц купрато-манганитов

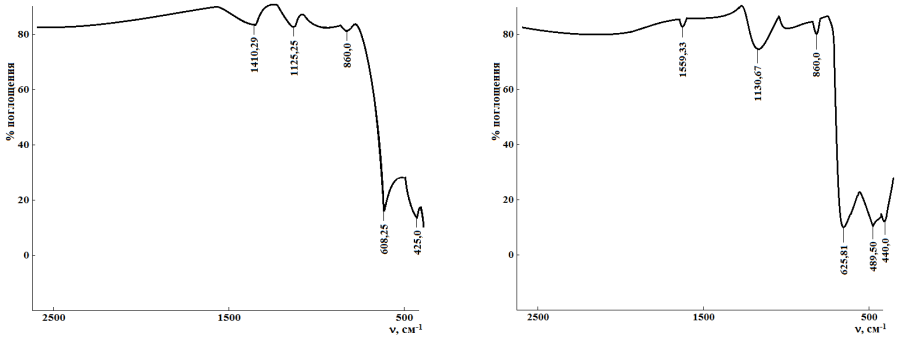
J/J_0	d,Å	$10^4/d^2$эксп.	hkl	$10^4/d^2$выч.
$LaMg_2CuMnO_6$				
19	3,8823	663,5	400	663,5
8	2,8750	1210	520	1203
100	2,7424	1330	440	1327
13	2,5149	1581	611;532	1576
13	2,5000	1600	532;611	1576
7	2,4315	1691	540	1750
10	2,3195	1859	630	1866
22	2,1023	2263	721	2239
40	1,9372	2665	800	2654
10	1,7279	3349	841;900	3359
41	1,5843	3984	665;940	4022
10	1,4960	4468	666	4479
12	1,4863	4527	10.3.0.	4520
11	1,3701	5327	10.5.2.	5349
13	1,3619	5391	11.3.0.	5391
6	1,2932	5980	12.0.0.	5972
12	1,2279	6632	12.4.0.	6635
13	1,2217	6700	12.4.1;12.3.3	6676;6718
$LaCa_2CuMnO_6$				
7	4,5681	479,2	311	460,8
10	3,8624	670,3	400	670,3
13	2,8507	1231	520	1215
100	2,7286	1343	440	1341
11	2,5206	1574	611	1592
18	2,3998	1736	621	1718
10	2,3146	1867	630	1885

15	2,2287	2013	444	2011
32	1,9269	2693	800	2681
5	1,7289	3345	840	3351
13	1,6939	3485	911	3477
36	1,5763	4025	844	4022
10	1,3644	5327	880	5362
4	1,2885	6023	12.0.0.	6033

На основании индицирования установлено, что исследуемые наноструктурированные купрато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии, со следующими параметрами решетки: $LaMg_2CuMnO_6$ – a = 15,523±0,033Å, Z = 6, V^0 = 3740,48±0,10 $Å^3$, $V^0_{эл.яч.}$ = 623,41±0,03$Å^3$, $\rho_{рент.}$ = 5,81, $\rho_{пикн.}$ = 5,75±0,06 г/$см^3$; $LaCa_2CuMnO_6$ – a = 15,422±0,058 Å, Z = 4, V^0 = 3667,94±0,174 $Å^3$, $V^0_{эл.яч.}$ = 916,48±0,04 г/$см^3$, $\rho_{рент.}$ = 3,77, $\rho_{пикн.}$ = 3,72±0,05 г/$см^3$.

Корректность результатов индицирования подтверждена удовлетворительным согласием опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновских и пикнометрических плотностей. Исследуемые соединения кристаллизуются в структурном типе перовскита *Pm3m,* где ионы La^{3+}, M^{2+}(Mg^{2+}, Ca^{2+}) находятся в центрах элементарных ячеек и имеют координационное число (к.ч.) по кислороду 12, а в узлах элементарных ячеек находятся ионы Cu^{2+} и Mn^{3+}, к.ч., которых равно 6. Данная интерпретация проведена согласно [11].

ИК – спектры соединений были сняты на ИК – спектрометре «AVATAR-360». На рисунке 2 приведены данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов.



$LaMg_2CuMnO_6$ $LaCa_2CuMnO_6$

Рисунок 2 - ИК – спектры купрато-манганитов лантана и щелочноземельных металлов

$LaMg_2CuMnO_6$. Полосу поглощения при 425$см^1$ можно отнести к деформационному колебанию δ (Mg-O), δ (La-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 608,25$см^{-1}$ – к колебанию $\nu_1(MnO_6)$, гармонической частоте WeCuO, полосу погло-

щения при 860,0см$^{-1}$ – к гармонической частоте W_eMnO, полосу поглощения при 1125,25см$^{-1}$ – к изменению симметрии группы CuO_3, а 1410,29см$^{-1}$ – к изменению симметрии группы MnO_3.

$LaCa_2CuMnO_6$. Полосы поглощения при 440,0 и 489,50см$^{-1}$ можно отнести к колебаниям δ(Ca-O), δ(La-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полосу поглощения при 625,81см$^{-1}$– к колебанию $\nu_1(MnO_6)$, гармонической частоте W_eCuO, полосу поглощения при 865см$^{-1}$ к гармонической частоте группы W_eMnO, полосу поглощения при 1130,67см$^{-1}$ – к изменению симметрии группы CuO_3, а 1559,33см$^{-1}$ – к изменению симметрии группы MnO_3. Интерпретация ИК – спектров исследуемых соединений проведена согласно [12].

Выводы. Таким образом, впервые синтезированы наноструктурированные частицы купрато-манганитов $LaM^{II}_2CuMnO_6$ (M^{II} – Mg, Ca), определены размеры их частиц. Методом рентгенографии установлены типы их сингонии и параметры решеток, а также проведено ИК – спектроскопическое исследование соединений.

Данная работа выполнена в рамках этапов грантового финансирования проекта «Новые наноструктурированные купрато-манганиты лантана, неодима и щелочноземельных металлов – перспективные материалы для микро - и оптоэлектроники» (Договор КН МОН РК с ХМИ им. Ж.Абишева)

ЛИТЕРАТУРА

1 Итоги науки и техники. Химия твердого тела// М.: ВИНИТИ - 1988. - Т.6. - 144 с.

2 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии - 2000. - Т. 69. № 1. - С.3-38.

3 Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнитосопротивлением // Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева - 2001. - Т.45. № 5-6. - С.32-41.

4 Губин С. П., Кокшаров Ю. А. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии - 2005. - Т. 74. № 6. - С. 539 – 569

5 Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии - 2002. - Т. 72. Вып. 4. - С. 532 – 549.

6 Лякишев Н. П., Алымов М. И. Получение и физико-химические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: ЭЛИЗ, 2007. - 148 с.

7 Шабанова Т.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. - М.: ИКЦ Академкнига, 2007. - 309 с.

8 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С.и др. Синтез и рентгенографическое исследование новых наноструктурированных манганито-ферритов $NdM^{II}_{1,5}MnFeO_6$(M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba) //Журнал неорганической химии. - 2013. - Т.58. № 5. - С. 646

9 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. - М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.

10 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. - М.:МГУ, 1969. - 232с.

11 Вест А. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1988. - Ч. 1. - 588 с.

12 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. – 536 с.

REFERENCES

1 *Itogi nauki i tehniki. Himiyja tverdogo tela, M.: VINITI,* **1988**, *6.* 144 (in Russ.).

2 Tret'jakov Ju.D., Gudilin E.A. *Uspehi himii,* **2000**, *69, 1,*.3-38. (in Russ.).

3 Mukovskij Ja.M. *Zhurnal Rossijskogo him. obshhestva im. D.I. Mendeleeva*, **2001,** *45. 5-6,* 32-41. (in Russ.).

4 Gubin S. P., Koksharov Ju. A. *Uspehi himii* , **2005**, *74. 6,* 539 – 569 (in Russ.).

5 Rusanov A. I. *Zhurnal obshhej himii,* **2002,** *72. 4*, 532 – 549. (in Russ.).

6 Lyakishev N. P., Alymov M.I. *Poluchenie i fiziko-himicheskie svojstva ob"emnyh nanokristallicheskih materialov. M.:ELIZ,* **2007,** 148 p. (in Russ.).

7 Shabanova T.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Himija i tehnologiya nanodispersnyh oksidov. M.:IKTs Akademkniga*, **2007**, 309 p. (in Russ.).

8 Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S.i dr. *Zhurnal neorganicheskoj himii,* **2013**, *58. 5.* 646 (in Russ.).

9 Kivilis S.S. *Tekhnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdykh tel. M.: Standartgiz*, 1**959,** 191 p. (in Russ.).

10 Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyj analiz. M.:MGU*, **1969,** 232 p. (in Russ.).

11 Vest A. *Himija tverdogo tela. M.:Mir,* **1988,**. *1.* 588 p. (in Russ.).

12 Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskih i koordinacionnyh soedinenij. *M.:Mir*, **1991,** 536 p. (in Russ.).

Түйіндеме

Лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары мен сілтілі-жер металдар карбонаттарының жоғарытемпературада қатты фазада әрекеттесуімен $LaMg_2CuMnO_6$, $LaCa_2CuMnO_6$ құрамды купрато-манганиттері синтезделініп алынды. Вибрациялық диірменді қолдана отырып, олардың наноқұрылымды бөлшектері алынып, электронды микроскопта олардың өлшемдері анықталды. Рентгенограммаларды индицирлеу арқылы купрато-манганиттердің тор көрсеткіштер келесідей кубтық сингонияда кристалданады: $LaMg_2CuMnO_6$ – a = 15,523±0,033Å, Z = 6, V^0 = 3740,48±0,10 Å^3, $V^0_{эл.ұя.}$ = 623,41±0,03Å^3, $\rho_{рент.}$ = 5,81, $\rho_{пикн.}$ = 5,75±0,06 г/см^3; $LaCa_2CuMnO_6$ – a = 15,422±0,058 Å, Z = 4, V^0 = 3667,94±0,174 Å^3, $V^0_{эл.ұяч.}$ = 916,48±0,04 г/см^3, $\rho_{рент.}$ = 3,77, $\rho_{пикн.}$ = 3,72±0,05 г/см^3. Купрато-манганиттердің ИҚ-спектрскопиялық зерттеулер мәліметтері келтірілген.

Түйін сөздер: жоғары температуралы қатты фазалы синтез, рентгенография, сингония, спектроскопия, купрато-манганит

Summary

Cuprate manganites with composition $LaM^{II}_2CuMnO_6$ (M^{II} - Mg, Ca) were synthesized by high temperature solid phase interaction of lanthanum oxides, copper (II), manganese (III) and alkali metals carbonates Their nanostructured particles were obtained with the use of a vibration mill. The particles dimensions are determined by an electron microscope. It is established by cuprate manganites radiographs indexing that all of them are crystallized in the cubic system with the following lattice parameters: $LaMg_2CuMnO_6$ - a = 15,523 ± 0,033 Å, Z = 6, V^0 = 3740,48 ± 0,10 Å^3, $V^0_{el.yach.}$ = 623,41 ± 0,03 Å^3, $\rho_{rent.}$ = 5.81, $\rho_{pikn.}$ = 5,75 ± 0,06 g/cm^3; $LaCa_2CuMnO_6$ - a = 15,422 ± 0,058 Å, Z = 4, V^0 = 3667,94 ± 0,174 Å^3, $V^0_{el.yach.}$ = 916,48 ± 0,04 g/cm^3, $\rho_{rent.}$ = 3.77, $\rho_{pikn.}$ = 3,72 ± 0,05 g/cm^3. The data of IR spectroscopic studies of the cuprate-manganites are presented.

Keywords: high-temperature solid phase synthesis, roentgenography, crystal system, spectroscopy, cuprate manganite, nanostructure

Поступила 13. 05. 2013.