

Ш.Б. КАСЕНОВА¹, Ж.И. САГИНТАЕВА¹, Б.К. КАСЕНОВ^{1*}, Н.С. БЕКТУРГАНОВ²,
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, *kasenov1946@mail.ru

²АО Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КУПРАТО-МАНГАНИТА НЕОДИМА И СТРОНЦИЯ NdSr₂CuMnO₆

Методом динамической калориметрии в интервале 298.15-673 К исследована теплоемкость новых нано-структурированных частиц купрато-манганита NdSr₂CuMnO₆, полученного методом керамической технологии в интервале 800-1200°C из оксидов неодима, меди (II), марганца (III) и карбоната стронция. Наноструктурированные частицы данного купрато-манганита получены на вибрационной мельнице MM301 (компания Retsch, Германия) и их размеры определены на электронном микроскопе TESCAN. На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ в указанном интервале температур обнаружен λ -образный эффект при 373 К, относящийся, вероятно, к фазовому переходу II - рода. Определена фундаментальная константа – стандартная теплоемкость NdSr₂CuMnO₆, равная 248±16 Дж/(моль·К). Приближенным методом оценена его стандартная энтропия, равная 276±8 Дж/(моль·К). На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p \sim f(T)$ и вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого купрато-манганита неодима и стронция.

Ключевые слова: теплоемкость, купрато-манганит, термодинамические функции, неодим, стронций, наночастицы

Введение. Получение высокотемпературных сверхпроводников с заданными характеристиками на основе купратов редкоземельных элементов до сих пор остается одной из актуальных проблем.

Сверхпроводящие купраты редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов обладают широким спектром практически важных свойств, предопределяющих их использование для магнитной левитации и экранирования, в датчиках магнитных полей, медицине, в энергосберегающих и экологически чистых технологиях, в микроэлектронике и в устройствах ограничения предельно допустимых токов промышленной энергетики [1].

В литературе имеется ряд работ о неодим-бариевых купратах [2-5]. Исследована термодинамика твердых растворов системы Nd-Ba-Cu-O [4].

Данная работа посвящена калориметрическому исследованию теплоемкости наноструктурированных частиц купрато-манганита NdSr₂CuMnO₆ и расчету температурных зависимостей его термодинамических функций.

Синтез, рентгенографические и спектроскопические характеристики подвергнутого калориметрическому исследованию купрато-манганита NdSr₂CuMnO₆ подробно описаны в [6].

Экспериментальная часть. Исследова-

ние теплоемкости проводили на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К. Методика работы на калориметре, его градуировка и обработка полученных результатов подробно изложены в [7, 8].

При каждой температуре согласно [8, 9] для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$), а для усредненных значений молярных теплоемкостей – случайную составляющую погрешности (Δ).

В связи с тем, что технические возможности калориметра не позволяют определить значение стандартной энтропии $S^\circ(298,15)$ исследуемого соединения из опытных данных, ее оценили на основании системы энтропийных инкрементов Кумока [10]. Погрешность значений $S^\circ(298,15)$ купрато-манганита определяли из погрешностей энтропийных ионных инкрементов, входящих в его состав ($\pm 3\%$). Далее на основании данных по $S^\circ(298,15)$ и $C_p^0(T)$ вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{**}(T)$ (табл.2).

Обсуждение результатов. В таблице 1 и на рисунке представлены данные по измерению теплоемкости.

Таблица 1 - Экспериментальные значения теплоемкости наноструктурированной частицы купрато-манганита $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
298.15	0,4641±0,0149	248±22	498	0,3330±0,0110	178±16
323	0,5084±0,0158	271±16	523	0,3643±0,0104	195±15
348	0,5446±0,0140	291±21	548	0,4158±0,0121	222±18
373	0,5898±0,057	315±23	573	0,4509±0,0089	241±13
398	0,5398± 0,0125	288±18	598	0,4818±0,0111	257±17
423	0,5192±0,0101	277±15	623	0,5121±0,0120	273±18
448	0,4630±0,0101	247±15	648	0,5309±0,0148	284±22
473	0,4190±0,0126	224±19	673	0,5703±0,0136	305±20

Из приведенных результатов видно, что на кривой $C_p^0 \sim f(T)$ $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$ при 373К наблюдается λ -образный пик, вероятно связанный с фазовым переходом II – рода. Известно [11], что к фазовым переходам II-рода относятся явления упорядочения (образование сверхструктуры), магнитные упорядочения с образованием ферромагнетика (точка Кюри) или антиферромагнетика (точка Нееля), электрические переходы, эффекты Шоттки и другие.

С учетом выявленной температуры фазового перехода исследуемого купрато-манганита рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$, [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0 = - (19 \pm 1,34) + (895 \pm 63) \cdot 10^{-3} T, \quad (298-373 \text{ К}) \quad (1)$$

$$C_p^0 = (2304 \pm 163) - (3499 \pm 248) \cdot 10^{-3} T - (952 \pm 67) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (373-498 \text{ К}) \quad (2)$$

$$C_p^0 = (205 \pm 14) + (286 \pm 20) \cdot 10^{-3} T - (420 \pm 30) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (498-673 \text{ К}). \quad (3)$$

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$

использовали величину средней случайной погрешности.

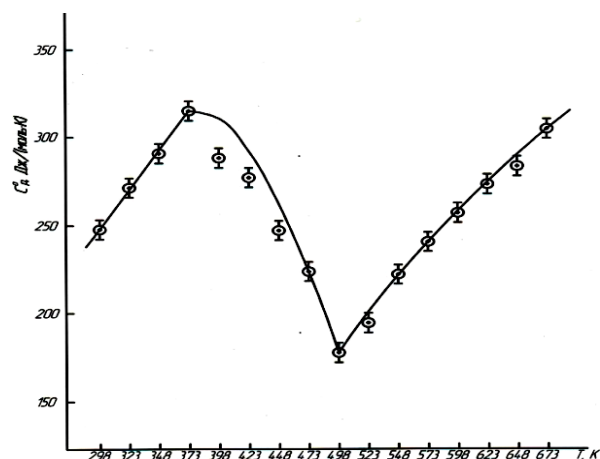


Рисунок - Температурная зависимость теплоемкости $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$

Далее на основании данных по $S^0(298,15)$ и $C_p^0(T)$ вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (таблица 2).

Таблица 2 - Температурные зависимости $C_p^0(T)$ и термодинамических функций наноструктурированного купрато-манганита $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$ [$C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль]

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$	$S^0(T) \pm \Delta$	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$
298.15	228±16	276±8	-	276±8
300	250±18	277±28	500±40	276±20
325	272±19	298±30	7020±500	277±21
350	294±21	319±32	14090±1000	279±23
375	317±22	340±34	21730±1540	282±24
400	310±22	360±36	29580±2100	286±26

425	290±21	379±38	37100±2630	291±27
450	260±18	394±40	43990±3120	297±28
475	220±16	407±41	50000±3540	302±29
500	174±12	418±42	54940±3890	308±30
525	203±14	427±43	59730±4230	313±30
550	223±16	437±44	65050±4610	319±31
575	242±17	447±45	70880±5020	324±32
600	260±18	458±46	77150±5470	329±32
625	276±20	469±47	83850±5940	335±33
650	291±21	480±48	90950±6450	340±34
675	306±22	491±50	98410±6980	345±35

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$).

Выводы. Впервые калориметрическим методом в интервале $\Delta T=298,15-673$ К исследована теплоемкость наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$.

На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ был обнаружен λ - образный эффект, который указывает на наличие особых свойств.

Рассчитаны уравнения зависимостей $C_p \sim f(T)$ наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$. Вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T)$ - $H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{**}(T)$ исследуемого купрато-манганита $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$.

Полученные данные представляют интерес для физико-химического обоснования направленного синтеза купрато-манганитов редкоземельных и щелочноземельных металлов, для выявления природы λ -эффектов у аналогичных соединений, а новые термодинамические константы служат исходными информационными массивами для включения их в фундаментальные справочники и банки данных по термодинамическим константам.

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 Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан с Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева № 551 от 15.04.13 г.)

ЛИТЕРАТУРА

1 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические

принципы получения металлооксидных сверхпроводников //Успехи химии. - 2000.- Т. 69. № 1. - С. 3–40

2 Гудилин Е.А. Направленный синтез сверхпроводящих керамических материалов на основе РЗЭ-барьерных купратов: диссерт. докт. хим. наук: 02.00.21: – М., 2003. – 443 с.

3 Мацкевич Н.И., Наумов В.Н., Трофименко Е.А., Третьяков Ю.Д., Dennis K.W. Оптимизация безрастворной технологии высокотемпературных сверхпроводников.// Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. - № 9. - С.567-573.

4 Мацкевич Н.И., Трофименко Е.А., Третьяков Ю.Д. Термохимия реакций распада твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ //Химия в интересах устойчивого развития. - 2002. - №6. - С.709-710.

5 Диденко К.В., Перышков Д.В., Гудилин Е.А. Особенности локальной структуры квазикубических РЗЭ-барьерных купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{CuO}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}^{57})_3\text{O}_z$ ($x=0.006$) //Доклады РАН. - 2002. - Т.387. №3. - С.343-348.

6 Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Рентгенография и спектроскопия новых наноструктурированных частиц купрато-манганитов $\text{LaMg}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaCa}_2\text{CuMnO}_6$ //Комплексное использование минерального сырья. - 2013. - №2. - С.62-68.

7 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. - Л.:Машиностроение, 1986. - 256 с.

8 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. - Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. - 48 с.

9 Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. - М.:МГУ, 1970.- 221 с.

10 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик: //Прямые и обратные задачи химической термодинамики. сб. науч. тр. - Новосибирск: Наука, 1987. - С. 108-123.

11 Касенов Б.К., Пашинкин А.С. Экспериментальные методы химической термодинамики. - Алматы: Ғылым, 2003. – 100 с.

REFERENCES

- 1 Tret'yakov Ju.D., Gudilin E.A. *Uspekhi khimii*, **2000**, 69, 1, 3–40 (in Russ.)
- 2 Gudilin E.A. *Napravlenyj sintez sverkhprovodyashchikh keramicheskikh materialov na osnove RZE-barievyykh kupratov: dissert. dokt. khim. nauk: 02.00.21, M*, **2003**, 443 (in Russ.)
- 3 Matskevich N. I., Naumov V. N., Trofimenko E.A., Tret'yakov Yu.D., Dennis K.W. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya* **2001**, 9, 567-573 (in Russ.)
- 4 Matskevich N. I., Trofimenko E.A., Tret'yakov Yu.D. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*, **2002**, 6, 709-710 (in Russ.)
- 5 Didenko K.V., Peryshkov D. V., Gudlin E.A. *Doklady RAN*, **2002**, 387, 3, 343-348 (in Russ.)
- 6 Kasenova Sh. B., Sagintayev Zh.I., Kasenov B. K., Kuanyshbekov E.E., Seysenova A.A., Smagulova D. I. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*, **2013**, 2, 62-68 (in Russ.)
- 7 Platonov E.S., Buravoj S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S. *Teplofizicheskie izmereniya i pribory. L.: Mashinostroenie*, **1986**, 256 (in Russ.)
- 8 *Tekhnicheskoe opisanie i instruktsii po ehkspluatatsii IT-S-400. Aktyubinsk plant Ehtalon*, **1986**, 48. (in Russ.)
- 9 Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. *M: Matematicheskaya obrabotka ehksperimental'nykh dannykh. Moscow State University*, **1970**, 221 (in Russ.)
- 10 Kumok V. N. *Problema soglasovaniya metodov otsenki termodinamicheskikh kharakteristik. Pryamye i obratnye zadachi khimicheskoy termodinamiki. Novosibirsk: Nauka*, **1987**, 108-123 (in Russ.)
- 11 Kassenov B. K. Pashinkin A.S. *Ehksperimental'nye metody khimicheskoy termodinamiki. Almaty. Gylm*, **2003**, 100 (in Russ.)

Түйіндеме

Керамикалық технология әдісімен 800-1200°C аралықта лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары және стронций карбонатынан алынған жаңа нанокұрылымды NdSr₂CuMnO₆ купрато-манганиттің динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К аралықта жылу сыйымдылығы зерттелді. Берілген купрато-манганиттің нанокұрылымды бөлшектері MM301 (компания Retsch, Германия) вибрациялық диірменде алынып, олардың өлшемдері TESCAN электронды микроскопында анықталды. $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисығында берілген температуралық аралықта 373 К –де екінші текті фазалық ауысуға жататын λ – тәрізді эффектілер байқалды. Іргелі тұрақты –NdSr₂CuMnO₆ стандартты жылусыйымдылығы 248±16 Дж/(моль·К) анықталды. Жуықталған әдіспен қосылыстың 276±8 Дж/(моль·К) тең болатын стандартты энтропиясы бағаланды. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып, $C_p \sim f(T)$ тәуелділікті суреттейтін теңдеулер қорылылып шығарылды. Зерттеліп отырған лантан және стронций купрато-манганитінің $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температураға тәуелділіктері есептелінді.

Түйін сөздер: жылу сыйымдылық, купрато-манганит, термодинамикалық функциялар, неодим, стронций

Summary

Thermal capacity of the new nanostructured particles of cuprate-manganite NdSr₂CuMnO₆ obtained by a method of ceramic technology within an interval 800-1200° C from oxides of neodymium, copper (II), manganese (III) and a strontium carbonate was investigated by the method of dynamic calorimetry in the range of 298,15-673 K. The nanostructured particles of this cuprate-manganite were received on a vibration mill of MM301 (company Retsch, Germany) and their sizes were determined on an electronic microscope TESCAN. On the curve dependence of $C_p \sim f(T)$ in the specified interval of temperatures it is found λ - shaped effect at 398 K, relating probably to phase transition of II - type. The fundamental constant – the standard thermal capacity of NdSr₂CuMnO₆ equal to 248±16 of J / (mol·K) was determinated. Its standard entropy equal to 276±8 of J / (mol·K) was estimated by the approximate method. On the basis of the experimental data the equations describing dependences of $C_p \sim f(T)$ were derived and temperature dependences of the thermodynamic functions $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ of studied cuprate-manganite of neodymium and strontium were calculated.

Keywords: thermal capacity, cuprate-manganite, thermodynamic functions, neodymium, strontium, nanoparticles

Поступила 02. 08. 2013.