

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.6+66-971+546.72:76:711/.717:654.4

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НОВЫХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТОВ $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$
($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

© 2017 г. Б. К. Касенов*, Ш. Б. Касенова*, Ж. И. Сагинтаева*, М. О. Туртубаева**,
К. С. Какенов***, Г. А. Есенбаева***

*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

***Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Казахстан

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2016 г.

Методом динамической калориметрии в интервале температур 298.15–673 К на приборе ИТ-С-400 измерены теплоемкости наноразмерных ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Установлено, что на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ у $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) имеются λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II рода. С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). В интервале 298.15–675 К вычислены термодинамические функции $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

Ключевые слова: ферро-хромо-манганит, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.7868/S0044453717030116

Интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением их необычайных физических и химических свойств. Магнитные ферриты переходных металлов находят все большее применение в современных нанотехнологиях. Они широко используются в электронике, в материаловедении, в медицине. Такое широкое применение основано на способности магнитных наночастиц откликаться на воздействие внешнего магнитного поля [1, 2]. Следует отметить, что манганиты как материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, могут использоваться в качестве датчиков магнитного поля, считывающих головок для магнитной записи высокой плотности, датчиков перемещений и температур [3].

Определенный интерес вызывает сочетание манганитов, хромитов и ферритов в одном соединении в виде ферро-хромо-манганитов и особенно получение их наночастиц. В связи с этим цель данной работы – исследование термодинамических свойств новых наноразмерных ферро-хро-

мо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили по керамической технологии с учетом стехиометрических количеств La_2O_3 (марки “ос.ч.”), Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонаты щелочно-земельных элементов (квалификации “ч.д.а.”). Реагенты тщательно перемешивали, перетирали в агатовой ступке при комнатной температуре, затем смеси переносили в алундовые тигли и отжигали в печи SNOI при 800–1200°C в течение 20 ч. После каждого повышения температуры через 200°C от 800 до 1200°C смеси охлаждали до комнатной температуры, затем заново перемешивали и перетирали. Низкотемпературный отжиг для получения устойчивых модификаций при низкой температуре проводили при 400°C в течение 10 ч. Наноразмерные частицы синтезированного ферро-хромо-манганитов получали

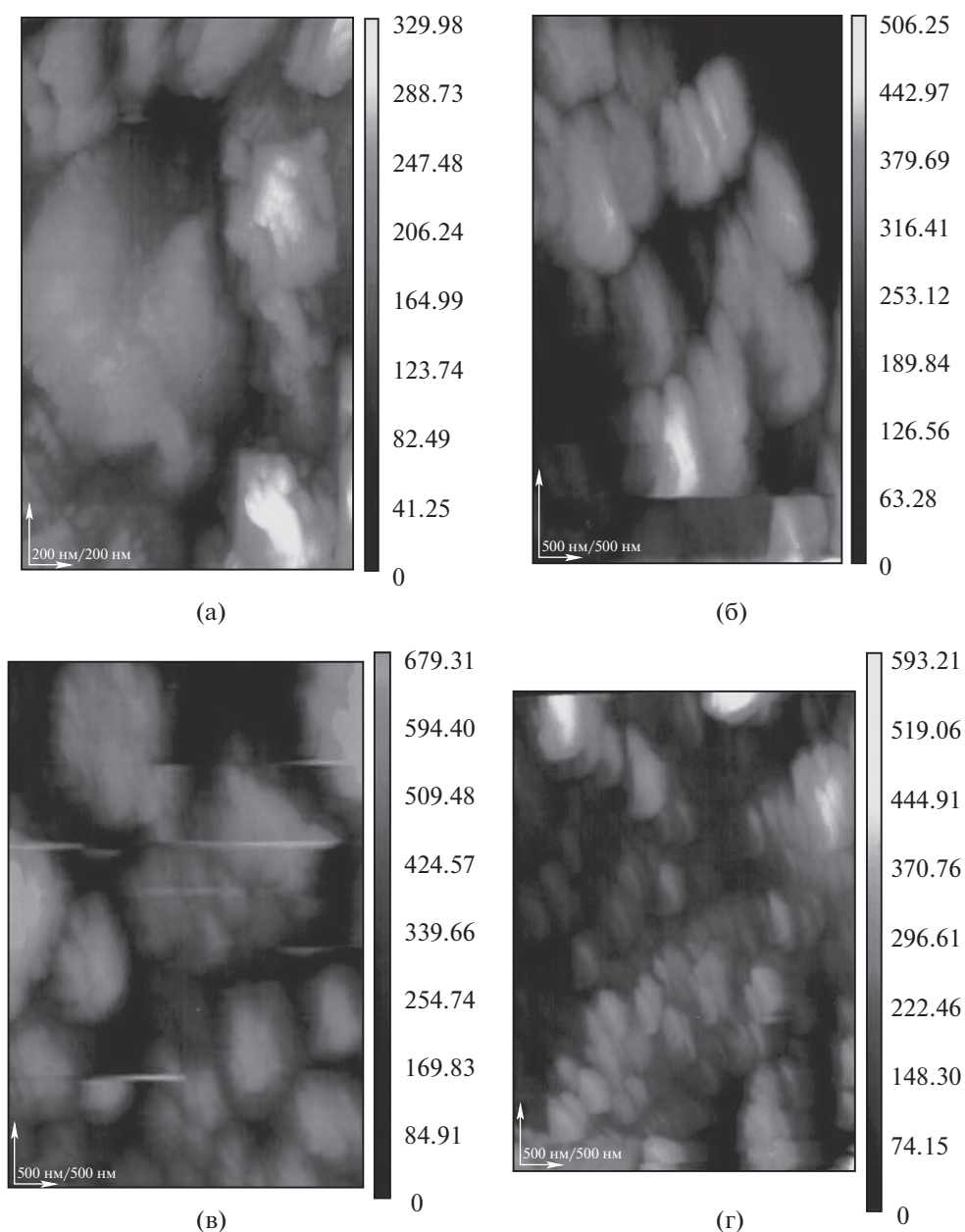


Рис. 1. Электронные микрофотографии наноразмерных (нанокластерных) ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$; M^{II} —Mg(a), Ca(б), Sr(в), и Ba(г).

измельчением на вибрационной мельнице компании Retsch (Германия) марки “MM301”.

Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL”. Получены наночастицы (нанокластеры) размерами 40–100 нм (рис. 1). Рентгенофазовый анализ наноразмерных частиц ферро-хромо-манганитов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Рентгенограммы наноразмерных частиц исследуемых соединений индицировали аналитическим методом [4]. Результаты

рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные наноразмерные (нанокластерные) частицы ферро-хромо-манганитов лантана и щелочно-земельных металлов кристаллизуются в кубической сингонии: $\text{LaMg}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ — $a = 20.160 \pm 0.034 \text{ \AA}$, $V^\circ = 8193.54 \pm 0.10 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 1024.19 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5.15$, $\rho_{\text{пикн}} = 5.12 \pm 0.06 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ — $a = 20.143 \pm 0.036 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^\circ = 8172.83 \pm 0.11 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 021.60 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5.16$, $\rho_{\text{пикн}} = 5.18 \pm$

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$), [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К); $C_p^\circ \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \overset{\circ}{\Delta}$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \overset{\circ}{\Delta}$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \overset{\circ}{\Delta}$
$\text{LaMg}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$			$\text{LaCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$			$\text{LaSr}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$		
298.15	0.5527 ± 0.0139	231 ± 16	448	0.7437 ± 0.0139	317 ± 17	573	0.5319 ± 0.0119	239 ± 15
323	0.5588 ± 0.0102	234 ± 12	473	0.6930 ± 0.0179	295 ± 21	598	0.4431 ± 0.0086	199 ± 11
348	0.5827 ± 0.0132	244 ± 15	498	0.6448 ± 0.0130	275 ± 15	623	0.5899 ± 0.0135	265 ± 17
373	0.6346 ± 0.0093	265 ± 11	523	0.6197 ± 0.0170	264 ± 20	648	0.6500 ± 0.0144	292 ± 18
398	0.6810 ± 0.0130	285 ± 15	548	0.5878 ± 0.0074	250 ± 9	673	0.7115 ± 0.0085	320 ± 11
423	0.8020 ± 0.0097	335 ± 11	573	0.5728 ± 0.0114	244 ± 14	$\text{LaBa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$		
448	0.7027 ± 0.0110	294 ± 13	598	0.5812 ± 0.0154	247 ± 18	298.15	0.5145 ± 0.0114	244 ± 15
473	0.6255 ± 0.0098	261 ± 11	623	0.6320 ± 0.0135	269 ± 16	323	0.5228 ± 0.0064	248 ± 9
498	0.5639 ± 0.0124	236 ± 14	648	0.7030 ± 0.0187	299 ± 22	348	0.5633 ± 0.0130	267 ± 17
523	0.5107 ± 0.0132	213 ± 15	673	0.8153 ± 0.0124	347 ± 15	373	0.6161 ± 0.0105	292 ± 14
548	0.4813 ± 0.0136	201 ± 16	$\text{LaSr}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$			398	0.7050 ± 0.0088	334 ± 12
573	0.4465 ± 0.0135	187 ± 16	298.15	0.5122 ± 0.0103	230 ± 13	423	0.8176 ± 0.0163	388 ± 22
598	0.5606 ± 0.0122	234 ± 14	323	0.5149 ± 0.0157	232 ± 20	448	0.6944 ± 0.0139	329 ± 18
623	0.6090 ± 0.0103	255 ± 12	348	0.5345 ± 0.0109	240 ± 14	473	0.6202 ± 0.0140	294 ± 19
648	0.6318 ± 0.0085	264 ± 10	373	0.5726 ± 0.0103	257 ± 13	498	0.5609 ± 0.0076	266 ± 10
673	0.6492 ± 0.0094	271 ± 11	398	0.6122 ± 0.0116	275 ± 14	523	0.5269 ± 0.0129	250 ± 17
$\text{LaCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$			423	0.6638 ± 0.0094	298 ± 12	548	0.5048 ± 0.0074	240 ± 10
298.15	0.5462 ± 0.0139	233 ± 16	448	0.7423 ± 0.0127	334 ± 16	573	0.4921 ± 0.0134	233 ± 18
323	0.5627 ± 0.0074	240 ± 9	473	0.7242 ± 0.0151	326 ± 19	598	0.5031 ± 0.0137	239 ± 18
348	0.6116 ± 0.0096	260 ± 11	498	0.6940 ± 0.0127	312 ± 16	623	0.5256 ± 0.0115	249 ± 15
373	0.6714 ± 0.0077	286 ± 9	523	0.6455 ± 0.0121	290 ± 15	648	0.5660 ± 0.0140	269 ± 18
398	0.7481 ± 0.0113	319 ± 13	548	0.5903 ± 0.0116	265 ± 15	673	0.6276 ± 0.0111	298 ± 15
423	0.8268 ± 0.0137	352 ± 16						

Таблица 2. Коэффициенты уравнений температурных зависимостей теплоемкостей ферро-хромо-манганитов (C_p° , Дж/(моль К) = $a + bT + cT^{-2}$)

M^{II}	a	$b \times 10^{-3}$	$c \times 10^5$	$\Delta T, \text{K}$
Mg	$-(1001 \pm 55)$	2634 ± 145	397 ± 22	298–423
	$-(375 \pm 21)$	509 ± 28	884 ± 49	423–573
	$-(3688 \pm 203)$	$-(3410 \pm 187)$	$-(5081 \pm 280)$	573–673
Ca	$-(725 \pm 39)$	2188 ± 118	271.5 ± 14.7	298–423
	$-(392 \pm 21)$	672 ± 36	822 ± 45	423–573
	$-(4466 \pm 242)$	5430 ± 294	5248 ± 284	573–673
Sr	$-(598 \pm 33)$	1791 ± 98	263.1 ± 14.0	298–448
	1904 ± 104	$-(2376 \pm 130)$	$-(1015 \pm 56)$	448–598
	7363 ± 403	$-(6906 \pm 378)$	$-(10850 \pm 594)$	598–673
Ba	$-(1254 \pm 70)$	3272 ± 182	468 ± 26	298–423
	$-(1160 \pm 65)$	1604 ± 89	1553 ± 87	423–573
	$-(3013 \pm 168)$	3717 ± 207	3668 ± 205	573–673

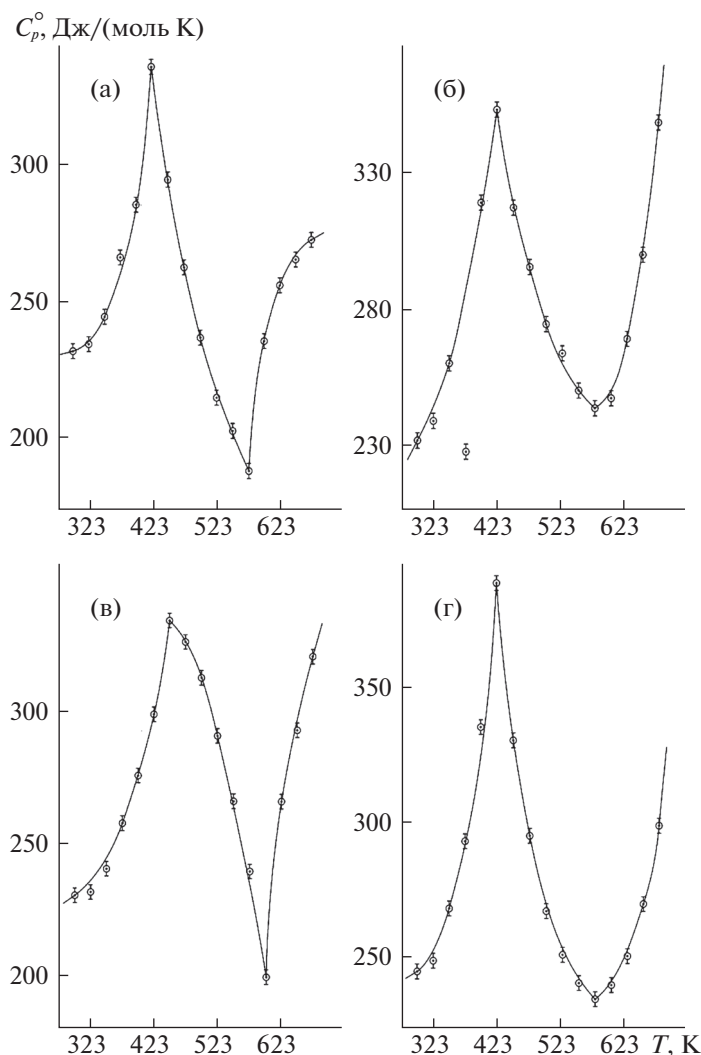


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости ферро-хромо-манганитов, а–г см. рис. 1.

$\pm 0.02 \text{ г/см}^3$; $\text{LaSr}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ — $a = 20.103 \pm 0.025 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^\circ = 8124.24 \pm 0.08 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 1015.53 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5.38$, $\rho_{\text{пикн}} = 5.37 \pm 0.02 \text{ г/см}^3$; $\text{LaBa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ — $a = 20.335 \pm 0.038 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^\circ = 8408.77 \pm 0.11 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 1051.10 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 5.60$, $\rho_{\text{пикн}} = 5.66 \pm 0.06 \text{ г/см}^3$.

Далее исследовали температурную зависимость теплоемкости и рассчитывали термодинамические функции наноразмерных ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ (M^{II} —Mg, Ca, Sr, Ba).

В интервале температур 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400 измеряли удельные, а затем рассчитывали молярные теплоемкости ферро-хромо-манганитов. Предел допустимой погрешности $\pm 10\%$ [5, 6]. Методика проведения исследова-

ний, градуировка и проверка работы калориметра аналогичны использованным в наших предыдущих исследованиях [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты калориметрических исследований.

Из данных табл. 1 и рис. 2 видно, что $\text{LaMg}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$, $\text{LaCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ и $\text{LaBa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ при 423 К, $\text{LaSr}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ при 448 К претерпевают λ -образные фазовые переходы II рода, которые могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, электропроводности и другими особенностями. С учетом выявленных температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$, которые представлены в табл. 2.

Таблица 3. Термодинамические функции ферро-хромоманганитов в интервале 298.15–675 К

T, K	$C_p^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$S^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)
$\text{LaMg}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$				
298.15	229 ± 13	212 ± 6	–	212 ± 10
300	230 ± 13	214 ± 18	460 ± 30	212 ± 18
325	231 ± 13	232 ± 20	6190 ± 30	213 ± 18
350	245 ± 14	250 ± 21	12120 ± 670	215 ± 18
375	269 ± 15	267 ± 23	18530 ± 1020	218 ± 19
400	301 ± 17	286 ± 24	25640 ± 1410	222 ± 19
425	338 ± 19	305 ± 26	33610 ± 1850	226 ± 19
450	291 ± 16	323 ± 27	41380 ± 2250	231 ± 20
475	259 ± 14	338 ± 29	48250 ± 2650	236 ± 20
500	234 ± 13	350 ± 30	54400 ± 2990	242 ± 21
525	214 ± 12	361 ± 31	59980 ± 3300	247 ± 21
550	198 ± 11	371 ± 32	65120 ± 3580	252 ± 21
575	186 ± 10	379 ± 32	69900 ± 3840	258 ± 22
600	231 ± 13	388 ± 33	75200 ± 4130	263 ± 22
625	256 ± 14	398 ± 34	81310 ± 4470	268 ± 23
650	269 ± 15	409 ± 35	87900 ± 4830	273 ± 23
675	271 ± 15	419 ± 36	94670 ± 5200	279 ± 24
$\text{LaCa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$				
298.15	232 ± 13	220 ± 7	–	220 ± 7
300	233 ± 13	222 ± 19	470 ± 30	220 ± 19
325	243 ± 13	241 ± 20	6390 ± 350	221 ± 19
350	262 ± 14	259 ± 22	12690 ± 690	223 ± 19
375	288 ± 16	278 ± 23	19600 ± 1060	226 ± 19
400	320 ± 17	298 ± 25	27150 ± 1470	230 ± 19
425	355 ± 19	318 ± 27	35570 ± 1930	234 ± 20
450	317 ± 17	337 ± 28	43870 ± 2380	240 ± 20
475	292 ± 16	354 ± 30	51470 ± 2790	245 ± 21
500	273 ± 15	368 ± 31	58520 ± 3170	251 ± 21
525	259 ± 14	381 ± 32	65170 ± 3530	257 ± 22
550	250 ± 14	393 ± 33	71530 ± 3870	263 ± 22
575	244 ± 13	404 ± 34	77680 ± 4210	269 ± 23
600	250 ± 14	414 ± 35	83820 ± 4540	275 ± 23
625	271 ± 15	425 ± 36	90300 ± 4900	280 ± 24
650	300 ± 17	436 ± 37	97490 ± 5280	286 ± 24
675	351 ± 19	448 ± 38	105680 ± 5720	291 ± 25

Таблица 3. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$S^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)
$\text{LaSr}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$				
298.15	229 ± 13	226 ± 7	—	226 ± 7
300	230 ± 13	227 ± 19	460 ± 30	226 ± 19
325	231 ± 13	245 ± 21	6200 ± 340	226 ± 19
350	242 ± 13	263 ± 22	12100 ± 660	228 ± 19
375	259 ± 14	280 ± 24	18350 ± 1000	231 ± 20
400	281 ± 15	298 ± 25	25090 ± 1370	235 ± 20
425	307 ± 17	315 ± 27	32440 ± 1780	239 ± 20
450	336 ± 18	334 ± 28	40470 ± 2220	244 ± 21
475	325 ± 18	352 ± 30	48730 ± 2670	249 ± 21
500	310 ± 17	368 ± 31	56680 ± 3100	255 ± 22
525	288 ± 16	383 ± 32	64170 ± 3510	260 ± 22
550	262 ± 14	395 ± 34	71050 ± 3900	266 ± 23
575	231 ± 13	406 ± 34	77210 ± 4230	272 ± 23
600	206 ± 11	413 ± 35	81230 ± 4450	278 ± 24
625	269 ± 15	423 ± 36	87220 ± 4780	283 ± 24
650	306 ± 17	434 ± 37	94470 ± 5170	289 ± 25
675	320 ± 18	446 ± 38	102340 ± 5600	295 ± 25
$\text{LaBa}_{0.5}\text{FeCrMnO}_{6.5}$				
298.15	232 ± 13	231 ± 7	—	231 ± 7
300	244 ± 14	232 ± 20	490 ± 30	231 ± 20
325	249 ± 14	252 ± 22	6600 ± 370	232 ± 20
350	269 ± 15	271 ± 23	13050 ± 730	234 ± 20
375	302 ± 17	291 ± 25	20170 ± 1120	237 ± 20
400	344 ± 19	312 ± 27	28220 ± 1570	241 ± 21
425	392 ± 22	334 ± 29	37400 ± 2080	246 ± 21
450	330 ± 18	354 ± 30	46280 ± 2580	251 ± 22
475	292 ± 16	371 ± 32	54020 ± 3010	257 ± 22
500	265 ± 15	385 ± 33	60950 ± 3400	263 ± 23
525	247 ± 14	397 ± 34	67330 ± 3750	269 ± 23
550	237 ± 13	409 ± 35	73360 ± 4090	275 ± 24
575	233 ± 13	419 ± 36	79220 ± 4420	281 ± 24
600	236 ± 13	429 ± 37	85060 ± 4740	287 ± 25
625	249 ± 14	439 ± 38	91090 ± 5080	293 ± 25
650	271 ± 15	449 ± 39	97560 ± 5440	299 ± 26
675	300 ± 17	460 ± 39	104680 ± 5840	305 ± 26

В связи с тем, что технические возможности калориметра не позволяют вычислить стандартные энтропии исследуемых соединений из опытных данных по теплоемкостям, их оценили методом ионных энтропийных инкрементов [9].

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетным значениям стандартных энтропий ферро-хромо-манганитов вычислили температурные зависимости их термодинамических функций, которые представлены в табл. 3.

Таким образом, впервые в интервале температур 298.15–673 К экспериментально исследованы изобарные теплоемкости ферро-хромо-манганитов $\text{LaM}_{0.5}^{\text{II}}\text{FeCrMnO}_{6.5}$ (M^{II} —Mg, Ca, Sr, Ba) и вычислены температурные зависимости их термодинамических функций.

Работа выполнена в рамках проекта “Разработка технологии получения наноразмерных ферро-хромо-манганитов щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов, обладающих перспективными электрофизическими свойствами”, входящего в НТП “Научно-технологическое обеспечение рационального использования минерально-сырьевых ресурсов и техногенных отходов черной и цветной металлургии с получением востребованной отечественной промышленностью продукции”, финансируемого согласно договора № 94 от 21 апреля 2016 г. между

Комитетом науки МОН РК и филиала РГП “НЦ КПМС РК” “Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балмасова О.В. Адсорбция жирных кислот из растворов органических растворителей на поверхности ферритов железа, марганца и меди: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Иваново, 2010. 127 с.
2. Tartaj P., Morales M.P. // Phys. D. App. Phys. 2003. V. 36. P. 182.
3. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. // Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 45. № 4. С. 10.
4. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
5. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение. 1986. 256 с.
6. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод “Эталон”, 1986. 48 с.
7. Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1617.
8. Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Амерханова Ш.К. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 915.
9. Кумок В.Н. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.