

Зулхаир Аймухаметович Мансуров – доктор химических наук, профессор, научный руководитель в РГП на ПХВ «Институт проблем горения»; e-mail: Zmansurov@kaznu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8956-216X>.

Зинетула Инсепов – доктор технических наук, профессор Nazarbayev University; e-mail: zinsepov@nu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8079-6293>.

Бахытжан Тастанович Лесбаев – кандидат химических наук, главный научный сотрудник в РГП на ПХВ «Институт проблем горения»; e-mail: Lesbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0309-1935>.

Арайлым Өтегенқызы Әкімбек* – магистр естественных наук, научный сотрудник в РГП на ПХВ «Институт проблем горения»; e-mail: arajlym.akimbekova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-6059>.

Information about the authors

Sandugash Tanirbergenova – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Deputy Director General for Science at the RSE REM «The institute of combusting problems»; e-mail: sandu2201@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6377-0913>.

Zulkhair Mansurov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific Supervisor at the RSE REM «The institute of combusting problems»; e-mail: Zmansurov@kaznu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8956-216X>.

Zinetula Insepov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Nazarbayev University; e-mail: zinsepov@nu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8079-6293>.

Bakhytzhan Lesbayev – Candidate of Chemical Sciences, Chief Researcher at the RSE REM «The institute of combusting problems»; e-mail: Lesbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0309-1935>.

Arailym Akimbek* – Master of Natural Sciences, researcher at the at the RSE REM «The institute of combusting problems»; e-mail: arajlym.akimbekova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-6059>.

Редакцияға енуі 07.08.2025

Өңдеуден кейін түсуі 29.09.2025

Жариялауға қабылданды 30.09.2025

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-3\(19\)-66](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-3(19)-66)

МРНТИ 31.17.15; 31.15.17; 31.15.17; 31.15.25



Б.Қ. Қасенов^{1*}, Ш.Б. Қасенова¹, Ж.И. Сағынтаева¹, Е.Е. Қуанышбеков¹, М.А. Исабаева²

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты,
100009, Қазақстан Республикасы, Қарағанды қ., Ермеков к-сі, 63

²Торайғыров университеті,
140008, Қазақстан Республикасы, Павлодар қ., Ломов к-сі, 64

*e-mail: kasenov1946@mail.ru

LaLi₂CuVMnO_{7.5} КУПРАТ-ВАНАДАТ-МАНГАНИТИНІҢ СИНТЕЗІ, РЕНТГЕНОГРАФИЯСЫ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Аңдатпа: Мақалада купрат-ванадат-манганит $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ қосылысының синтезі, рентгенографиялық және термодинамикалық зерттеулерінің нәтижелері ұсынылған. Керамикалық технологияны қолдана отырып, жаңа $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганиті синтезделді. Құрылымдық талдау рентгендік дифракция (РФА) әдісімен жүргізілді. Рентгенограммаларды индицирлеу аналитикалық әдіспен орындалды. Пикнометриялық тығыздықтар 1 (бір) мл көлемді шыны пикнометрлерде 3 (үш) рет анықталып, деректердің орташа мәндері есептелді. Нәтижелер $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ қосылысының тор параметрлері: $a=14,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $Z=4$; $V^0=2747,18 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$; $V^{\text{эл.ұш.}}=686,87 \pm 0,87 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,27$ және $\rho_{\text{пикн.}}=4,26 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$ кубтық сингонияда кристалданатынын көрсетеді. ИТ-С-400 сериялық калориметрінде 298.15–673 К аралығында $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелді. Құралдың калибрлеуі жылуөткізгіштің жылу өткізгіштігін анықтау негізінде жүзеге асырылды. Осы мақсатта мыс үлгісімен және бос ампуламен эксперименттер жүргізілді. Өр температурада (25 К сайын) бес параллель тәжірибе орындалып, нәтижелері математикалық статистика әдістерімен орташа есептеліп өңделді. Құрылғы жұмысы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тың жылу сыйымдылығын анықтау арқылы тексерілді.

Тәжірибелік деректер негізінде температураға тәуелділікті сипаттайтын теңдеулер анықталды. Анықталғандай, $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ 348 K температурада λ -тәрізді әсерге ұшырайды, бұл, шамамен, II-текті фазалық ауысуға қатысты болуы мүмкін. Есептік әдіспен зерттелген купрат-ванадат-манганитінің $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$ термодинамикалық функцияларының мәндері бағаланды. Зерттеу нәтижелері осы қосылыстың электрофизикалық қасиеттерін әрі қарай зерттеу үшін маңызды болып табылады, сондай-ақ құнды физика-химиялық қасиеттерді болжау және $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ зертханалық тәжірибелік үлгісін паспорттау үшін қызығушылық тудырады.

Түйін сөздер: Купрат-ванадат-манганит, қатты фазалық синтез, рентгенография, термодинамика, жылу сыйымдылық.

Кіріспе

Қазіргі уақытта перовскитке ұқсас манганиттер өздерінің айрықша қасиеттерінің, атап айтқанда, орасан зор магниттік кедергісі, алып диэлектрлік өтімділігі және алып магнитострикциясының арқасында ең келелі функционалдық материалдардың бірі болып табылады. Бұл материалдар практикалық қолдануға айтарлықтай әлеуетке ие және магниттік датчиктерде, магниторезистивті ақпаратты оқуға арналған бастар мен магниторезистивті жедел жадыда, сондай-ақ басқа да құрылғыларда қолданылуы мүмкін [1-11].

Жұмыста $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ манганит үлгілері қарастырылған, олардағы ванадий мөлшері формулалық бірліктер бойынша 0,1-ден 0,9-ға дейін жетеді және 1473 K температурада $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па қалдық қысымында вакуумда синтезделген. Марганецті ванадиймен алмастырған кезде орторомбиялық кристалдық құрылым сақталатыны анықталды, ал магниттік құрылым ванадий концентрациясы 0,4-тен төмен болғанда көлбеу антиферромагниттік тәртіптен, $x=0,9$ кезінде коллинеарлық антиферромагниттік тәртіпке ауысады, аралықта спиндік шыны күйі арқылы өтеді. 1,9 Тл өрісіндегі меншікті магниттелу ванадий мөлшерінің өсуіне қарай 40-тан $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ дейін азаяды.

Керамикалық $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_3$ перовскитке ұқсас манганит үлгілері синтезделді [13]. Бірінші құрам ромбоэдрлік кристалдық құрылымға, ал екінші және үшінші құрамдар орторомбиялық құрылымға ие. Барлық үлгілер SrV_2O_5 қоспасын қамтиды, оның мөлшері стронций мен ванадийдің үлесін арттыру кезінде ондық бөлшектерден 2,5 массалық % дейін өседі. Стронций мен ванадий мөлшерін арттырған сайын 80 K кезіндегі меншікті магниттелу 71,8-ден 49,2 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ дейін азаяды, ал Кюри температурасы 326 K-дан 340 K-ге дейін артады. Ферромагниттен парамагнитке ауысу температуралық аралығының кеңеюі байқалады, бұл үлгілердің біртектілігінің төмендеуін көрсетеді. Бірінші екі құрамның манганиттері 120-300 K температура диапазонында металл тәрізді өткізгіштікке ие. Стронций мен ванадий мөлшері ең жоғары манганит ($\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{0.90}\text{V}_{0.10}\text{O}_3$) жартылай өткізгіш қасиеттерін көрсетеді.

[14] жұмыста жаңа $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{3-\delta}$ манганиттерінің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Өртүрлі құрылымдық модификациялардың концентрациялық шектерінің бар екендігі анықталған.

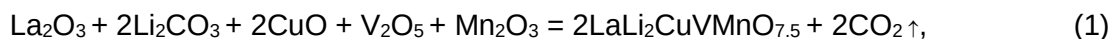
Жоғарыдағы әдебиеттерде ванадийдің магниттік құрылымға әсері айқын көрсетілген; бұл оның химиялық құрам арқылы магниттік тәртіпті басқарудағы әлеуетін растайды. Осыған байланысты, жаңа материалдарда да осындай реттеу мүмкіндігінің өзектілігі арта түседі.

Аталған жұмыстың мақсаты $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитін синтездеп, оның рентгенографиялық және термодинамикалық қасиеттерін зерттеуге бағытталған, бұл болашақта электрофизикалық сипаттамаларын кешенді талдауға негіз бола алады.

Зерттеу әдістері

$\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің синтезі керамикалық технология бойынша жүзеге асырылды. Синтез үшін «айрықша таза» маркалы лантан (III) оксиді, мыс (II), ванадий (V), марганец (III) оксидтері және «талдау үшін таза» маркалы литий карбонаты қолданылды.

Заттар адсорбциялық ылғалды жою үшін алдын ала 300 °C температурада күйдірілді. Содан кейін осы заттардың стехиометриялық мөлшері (реакция теңдеуі (1) төмендегідей 15 грамм мақсатты қосылысқа бастапқы заттар: $m(\text{La}_2\text{O}_3)=5.5259 \text{ г}$; $m(\text{Li}_2\text{CO}_3)=2.5064 \text{ г}$; $m(\text{CuO})=5.5259 \text{ г}$; $m(\text{V}_2\text{O}_5)=2.5064 \text{ г}$) мұқият араластырылып, $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрато-ванадато-манганитінің құрамын алу үшін ағат келіде ұсақталды.



Алынған қоспа 600 °C-та қыздырылған алунд тигеліне салынып, «SNOL» муфель пешінде 5 сағат бойы сол температурада күйдірілді. Кейін қоспа бөлме температурасына

дейін эксикаторда салқындатылып, араластыру және ұсақтау процестері қайталанды. Одан кейін қоспа 700°C температурада 10 сағат бойы термиялық өңдеуден өткізіліп, бөлме температурасына дейін эксикаторда салқындатып, араластыру және ұсақтау жүргізілді. Бұл процестер 800°C температурада 15 сағат бойы және 1000°C температурада 15 сағат бойы қайталанды. Қайта араластыру және ұсақтау операцияларынан кейін төмен температуралық тепе-теңдік фазасына жету үшін қоспа 400 °C температурада 10 сағат бойы төмен температуралық күйдіру процесінен өтті. $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитін нақты алу тәсілі [15] келтірілген.

Алынған фазаларға рентгенофазалық талдау ДРОН-2.0 қондырғысында жүргізілді. Түсіру шарттары: $\text{CuK}\alpha$ – сәулелену, $U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, айналу жылдамдығы – секундына 100 импульс, уақыт тұрақтысы $t = 5$ сек, 2θ бұрышының аралығы 10-нан 90°-қа дейін. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы жүз балдық шкала бойынша бағаланды.

Кристаллографиялық индекстер деп элементар ұяшықтың a , b және c қабырғаларын берілген жазықтықтар жүйесімен бөлетін бөліктер санына тең болатын үш бүтін санды (hkl) түсінеді. Индекстер (hkl), d_{hkl} мәні және тор периоды a , b , c арасында математикалық тәуелділік бар. Әрбір сингония үшін бұл тәуелділік өз теңдеуімен сипатталуы мүмкін. Кубтық кристалдар үшін, мұнда $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, квадратикалық формула келесі түрде жазылады (2), [16]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2)$$

мұндағы a – кристалл торының параметрі, d – жазықтықаралық қашықтық.

Кристалдық қосылыстың химиялық формуласын құрылымдағы атомдар санының қатынасымен, бүтін коэффициенттерді қолданып көрсетуге болады. Осыған байланысты формулалық бірліктер саны (Z) стехиометриялық коэффициенттерді қаншаға көбейту қажеттігін көрсетеді, бұл белгілі бір элементтің атомдарының бір элементар ұяшыққа сәйкес келетін санын анықтау үшін қажет. Элементар ұяшық параметрлерін анықтай отырып, формулалық бірліктер санын есептеуге болады (3) [16].

$$Z = \frac{V \cdot \rho_{\text{эксп.}}}{1,66 \cdot M}, \quad (3)$$

мұндағы V – ұяшықтың көлемі, M – молекулалық масса.

Кубтық сингония үшін зерттеліп отырған фазаның кристалл торының көлемі (V^0) формула (4) бойынша анықталды:

$$V^0 = a^3. \quad (4)$$

Синтезделген ванадат-купрат-манганитінің элементар ұяшықтарының теориялық көлемдері олардың құрамына кіретін оксидтердің элементар ұяшықтарының көлемдері бойынша сенімді әдеби деректерді [17], [18] пайдалана отырып, схема (5) арқылы есептелді:

$$V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5} = 0,5V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{La}_2\text{O}_3 + V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{Li}_2\text{O} + V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{CuO} + 0,5V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{V}_2\text{O}_5 + 0,5V_{\text{эл.ұяш.}}^0 \text{Mn}_2\text{O}_3, \quad (5)$$

Зерттелген қосылыстардың рентгендік (есептелген) тығыздығы ($\rho_{\text{рент.}}$) теңдеу (3) негізінде формула (6) бойынша анықталды:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{1,66 \cdot M \cdot Z}{V^0}, \quad (6)$$

мұндағы M – қосылыстың молекулалық салмағы, Z – ұяшықтағы формулалық бірліктер саны.

Рентгенограммаларды индицирлеу аналитикалық әдіспен жүргізілді [19]. Индицирлеу нәтижелері 1-ші кестеде көрсетілген.

Рентгенограмманы дұрыс индицирлеуді тексеру үшін жазықтықаралық қашықтықтардың мәндерін және оларға сәйкес келетін hkl мәндерін есептеу қажет. Индицирлеу және есептеудің сапалық критерийі эксперименттік және есептелген жазықтықаралық қашықтықтар мәндерінің ($d_{\text{эксп.}}$, $d_{\text{есеп}}$) сәйкес келу дәрежесі болып табылады. Бұдан басқа, ұяшық параметрлері дұрыс анықталған жағдайда формулалық бірліктер саны бүтін санға жақын болады. Эксперименттік және есептелген тығыздық мәндерінің арасында жақсы сәйкестік болуы тиіс [20].

Пикнометриялық тығыздықтар белгілі әдістеме бойынша [21] көлемі 1 мл шыны пикнометрлерде анықталды. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол қолданылды, өйткені ол бұл қосылыстарды жақсы сіңіріп алады, оларға қатысты химиялық инертті және оның тығыздығы температураның өзгеруіне тұрақтылық көрсетеді.

Қосылыстардың тығыздығы (7, 8) формулалар бойынша есептелді [21]:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1, \quad (7)$$

$$\rho = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (8)$$

мұндағы M_0 – бос пикнометрдің массасы, г; M_1 – пикнометрдің суымен бірге массасы, г; M_2 – пикнометрдің толуолмен бірге массасы, г; M_3 пикнометрдің зерттелген затпен бірге массасы, г; M_4 – пикнометрдің толуолмен және затпен бірге массасы, г; ρ_1 – судың берілген ауа температурасына сәйкес тығыздығы, г/см³ (анықтамалық мән); ρ_2 – толуолдың тығыздығы, г/см³.

Қосылыстардың тығыздығы үш рет өлшеніп, нәтижелер орташа мән ретінде есептелді.

Синтезделген $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің жылу сыйымдылығы 298,15 – 673 К температуралық диапазонында сериялық ИТ-С-400 калориметрінде зерттелді. Зерттеулер үлгіні орташа жылдамдығы шамамен 0,1 К/с болатын біртіндеп қыздыру режимінде жүргізілді. Үлгі мен орта арасындағы температура айырмашылығы 3-30 К шегінде сақталды. Мұндай жағдайларда температураның кешігу уақыттары жылуөлшегішпен өлшенді.

Айта кету керек, температура айырмашылығы жылу ағынының мәнімен анықталады. Құралдың өлшеу схемасы температура деңгейін 25°C сайын бекітілген нүктелерде өлшеуді қамтамасыз етеді. Құралды қолдану шектемесі көлемдік жылу сыйымдылығымен ($C_p = 10 \cdot 10^6$ Дж/К·м³) анықталды. Жылуөлшегіш ол жылу ағынын түрлендіргіш, ол ағынды өлшеуге, үлгі бетінің температурасын теңестіруге, жылулық блокта калибрлеуді жүргізуге және өлшеу қателіктерін ескеруге мүмкіндік береді.

Барлық температура диапазонында эксперименттік мәліметтерді өңдеу үшін өлшеу ұзақтығы шамамен 2,5 сағатты құрады. Құралдың төлқұжат деректері бойынша рұқсат етілген қателік шегі $\pm 10\%$ құрайды [22].

Құралдың калибрлеуі жылуөлшегіштің жылу өткізгіштігін (Кт) анықтау негізінде жүзеге асырылды [22, 23]. Осы мақсатта мыс үлгісімен және бос ампуламен эксперименттер жүргізілді. Әр температурада (25 К сайын) бес параллель тәжірибе орындалып, нәтижелері математикалық статистика әдістерімен орташа есептеліп өңделді.

Құрылғы жұмысы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тың («талдау үшін таза» дәрежелі, ТУ 6.09-426-75) жылу сыйымдылығын анықтау арқылы тексерілді.

Өлшемдердің дәлдігін қамтамасыз ету үшін $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тың жылу сыйымдылығы бойынша біздің нәтижелерімізді жаңа әдеби деректермен [24] (2-кесте) салыстыру ұсынылады.

Әр температурада анықталған меншікті жылу сыйымдылық мәндерінен мольдік жылу сыйымдылықтар есептелді. Меншікті жылу сыйымдылық мәндері үшін орташа квадраттық ауытқулар ($\bar{\delta}$) есептелсе, ал мольдік жылу сыйымдылықтар үшін қателіктің кездейсоқ құрамдас бөліктері ($\bar{\Delta}$) есептелді. 3-кестеде калориметриялық зерттеулердің нәтижелері берілген.

Калориметрдің техникалық мүмкіндіктерінің шектеулілігіне байланысты, зерттелетін купрат-ванадат-манганиттің стандартты энтропиясы $S^\circ(298,15)$ иондық энтропиялық инкремент жүйелерін [25] пайдалана отырып есептелді. Содан кейін, жылу сыйымдылықтары бойынша эксперименттік деректер және стандартты энтропияның есептелген мәндері негізінде купрат-ванадат-манганиттің $C_p(T)$, термодинамикалық функцияларының $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $\Phi^x(T)$ (келтірілген термодинамикалық потенциал) температураға тәуелділіктері (9-11) теңдеулер бойынша есептелді (4-кесте).

$$S^\circ(T) = S^\circ(298,15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (9)$$

$$H^0(T) - H^0(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^0 dT \quad (10)$$

$\Phi^{xx}(T)$ функциясы $S^0(T)$ және $H^0(T) - H^0(298,15)$ сүйене отырып есептелінеді

$$\Phi^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15)}{T} \quad (11)$$

Нәтижелер мен талқылау

Рентгенограммаларды индицирлеу аналитикалық әдіспен жүргізілді [19]. Индицирлеу нәтижелері 1-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганиитінің рентгенограммасын индицирлеу

I/I_0	$d/\text{\AA}$	$10^4/d^2$ тәжіриб.	hkl	$10^4/d^2$ есепт.
1	2	3	4	5
50	3,40	865,05	533	865,05
100	3,20	976,56	700	985,8
16	3,07	1061	720	1066
38	2,97	1134	642	1127
50	2,96	1141	722	1147
16	2,72	1352	733	1348
18	2,55	1538	662	1529
28	2,52	1575	752	1569
46	2,48	1626	900	1630
24	2,33	1842	931	1831
26	2,03	2427	11.0.0	2434
30	2,01	2475	11.1.1	2474
26	1,95	2630	11.3.1	2635
20	1,92	2713	11.3.2	2696

Индицирлеу нәтижесінде сингония түрі мен кристалл торының параметрлері анықталды: $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ кубтық сингонияда кристалданады, тор параметрлері: $a=14,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $Z=4$; $V^0=2747,18 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$; $V^{\circ}_{\text{эл.ұяш.}}=686,87 \pm 0,87 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,27$ және $\rho_{\text{пикн.}}=4,26 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$ (12).

Қосылыстың тығыздығын анықтау нәтижелері:

1-өлшем: $t_{\text{бөлме}}=28^{\circ}\text{C}$, $\rho_1=0,99626 \text{ г/см}^3$, $\rho_2=0,8692 \text{ г/см}^3$,

$m_0 = 2.9063, m_1 = 3.7382, m_2 = 3.6321, m_3 = 4.2113, m_4 = 4.6711, \rho_{\text{пикн.}}=4,2643 \text{ г/см}^3$.

2-өлшем: $t_{\text{бөлме}}=26^{\circ}\text{C}$, $\rho_1=0,99681 \text{ г/см}^3$, $\rho_2=0,8788 \text{ г/см}^3$,

$m_0 = 2.9059, m_1 = 3.7256, m_2 = 3.6286, m_3 = 4.2993, m_4 = 4.7341, \rho_{\text{пикн.}}=4,2535 \text{ г/см}^3$.

3-өлшем: $t_{\text{бөлме}}=26^{\circ}\text{C}$, $\rho_1=0,99681 \text{ г/см}^3$, $\rho_2=0,8761 \text{ г/см}^3$,

$m_0 = 2.9059, m_1 = 3.7316, m_2 = 3.6316, m_3 = 4.3201, m_4 = 4.7552, \rho_{\text{пикн.}}=4,2635 \text{ г/см}^3$

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{4,1643 + 4,2535 + 4,2635}{3} = 4,2604 \text{ г/см}^3 \quad (12)$$

Кесте 2 – Калориметр жұмысының дұрыстығын тексеру үшін пайдаланылған $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тың жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәндерінің әдебиет деректерімен [24] салыстыруы

T, K	$C_p(T)$, Дж/(моль·К)		T, K	$C_p(T)$, Дж/(моль·К)	
	Біздің деректер	[24] деректер		Біздің деректер	[24] деректер
180	44,50	43,83	400	94,12	95,21
230	64,86	61,18	450	100,26	101,8
250	70,37	67,08	500	105,47	106,1
280	77,07	74,82	550	110,09	109,7
300	76,31	79,41	600	114,29	112,5
350	86,49	88,86	650	118,20	114,9

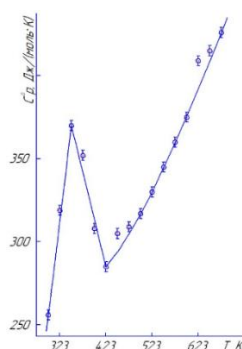
Кесте 2-де келтірілген деректер бойынша 173-673 K диапазонында $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тың жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі бойынша біздің зерттеулеріміздің нәтижелері ИТ-С-400 калориметрінің жұмыс дәлдігі шегінде [24]-тің нәтижелерімен қанағаттанарлықтай сәйкес келеді.

Жоғарыда аталған сериялық ИТ-С-400 калориметрінде $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің жылу сыйымдылығы 298,15 – 673 К температуралық диапазонында зерттелді. $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің жылу сыйымдылығының эксперименттік мәндері төменде 3-кестеде келтірілген. Меншікті жылу сыйымдылық мәндері үшін орташа квадраттық ауытқулар ($\bar{\delta}$) есептелсе, ал мольдік жылу сыйымдылықтар үшін қателіктің кездейсоқ құрамдас бөліктері ($\overset{\circ}{\Delta}$) есептелді.

Кесте 3 – $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің жылу сыйымдылығының эксперименттік мәндері [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(К·г); $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
298.15	0,5797±0,0118	256±15	498	0,7175±0,0085	317±10
323	0,7214±0,0078	319±10	523	0,7467±0,0125	330±15
348	0,8378±0,0074	370±9	548	0,7801±0,0137	345±17
373	0,7959±0,0105	352±13	573	0,8139±0,0128	360±16
398	0,6963±0,0084	308±10	598	0,8483±0,0147	375±18
423	0,6441±0,0090	285±11	623	0,9246±0,0112	409±14
448	0,6887±0,0106	305±13	648	0,9388±0,0125	415±15
473	0,6996±0,0054	309±7	673	0,9634±0,0158	426±19

Температураға тәуелділік қисығында (сурет 1) жылу сыйымдылықтың λ -тәрізді әсері 348 К кезінде анықталды, бұл II-текті фазалық ауысуға жатады.



Сурет 1 – $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганиті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі

Бұл фазалық ауысу, шамасы, жартылай өткізгіштіктен металл өткізгіштікке ауысумен, сондай-ақ сыйымдылық өзгерістерімен, диэлектрлік өтімділіктің өзгеруімен (сегнетоэлектрлік ауысулар: Кюри нүктелері, Неель нүктелері) және басқа да құбылыстармен байланысты болуы мүмкін.

Фазалық ауысу температурасы ескеріле отырып, $C_p^0 \sim f(T)$ [Дж/(моль·К)] тәуелділіктерін сипаттайтын теңдеулер алынды (12-14):

$$C_p = -(423,73 \pm 16,44) + (2282,2 \pm 88,55) \cdot 10^{-3} T, \quad (298-348 \text{ K}), \quad (12)$$

$$C_p = (767,89 \pm 29,79) - (1142,0 \pm 44,31) \cdot 10^{-3} T, \quad (348-423 \text{ K}), \quad (13)$$

$$C_p = -(170,33 \pm 6,61) + (823,39 \pm 31,95) \cdot 10^{-3} T + (191,21 \pm 7,42) \cdot 10^{-5} T^2, \quad (423-673 \text{ K}). \quad (14)$$

Жылу сыйымдылықтары бойынша эксперименттік деректер және стандартты энтропияның есептелген мәндері негізінде купрат-ванадат-манганиттің $C_p^0(T)$, термодинамикалық функцияларының $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ температураға тәуелділіктері (9-11) теңдеулер бойынша есептелді (4-кесте)

Кесте 4 – $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ купрат-ванадат-манганитінің термодинамикалық функцияларының температураға тәуелділіктері [$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^\circ(T)-H^\circ(298.15)$, Дж/моль]

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(298.15)$	$\Phi^{xx}(T)$
298.15	256±10	267±8	-	267±18
300	261±10	269±19	520±20	267±18
325	318±12	292±20	7750±300	268±18
350	375±15	318±22	16420±640	271±19
375	340±13	342±24	25260±980	275±19
400	311±12	363±25	33400±1300	280±19
425	285±11	380±26	40440±1569	285±20
450	295±11	397±27	47690±1850	291±20
475	306±12	413±28	55190±2140	297±20
500	318±12	429±30	62980±2440	303±21
525	331±13	445±31	71090±2760	310±21
550	346±13	461±32	79550±3090	316±22
575	361±14	476±33	88380±3430	323±22
600	377±15	492±34	97600±3790	329±23
625	393±15	508±35	107230±4160	336±23
650	410±16	524±36	117270±4550	343±24
675	427±17	529±37	127740±4960	350±24

Қорытынды

Осылайша, алғаш рет 298,15-673 К аралығында $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігі зерттелді. Тәжірибелік деректер негізінде олардың температурадан тәуелділіктерін сипаттайтын теңдеулер алынды. 348 К кезінде $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ материалының II-текті фазалық ауысуға жататын λ-тәрізді әсері анықталды. Есептеу әдісі арқылы зерттеліп отырған купрат-ванадат-манганиттің термодинамикалық функцияларының $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$ мәндері бағаланды. Алынған нәтижелер құнды физика-химиялық қасиеттерді болжау және $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ зертханалық тәжірибелік үлгісінің төлқұжатын дайындау үшін қызығушылық тудырады.

Әдебиеттер тізімі

1. TCR and MR room-temperature enhancing mechanism of $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ceramics for uncooling infrared bolometers and magnetic sensor devices / X. Guan et al // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47, № 13. – P. 18931. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.235>.
2. Comparative study of $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0$ and 0.05) nanoparticles: Effect of A-cation size and calcination temperature / N.D. Sharma, et al // *Ceram. Int.* – 2019. – V.45, № 11. – P. 13637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.004>.
3. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur et al // *Nature*. – 2004. – V.429. – P. 392. <https://doi.org/10.1038/nature02572>.
4. Shivakumara C. Synthesis, structural and ferromagnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) phases by solution combustion method / C. Shivakumara // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – V.32, № 4. – P.443. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0065-1>.
5. Shaikh M.W. Metallic and semi-conducting resistivity behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x= 0.05, 0.1$) manganites / M.W. Shaikh // *J Theor Appl Phys* – 2015. – V.9 – P. 45-58 <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0159-z>.
6. Phase transmutations, hyperfine and magnetic interactions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x= 0.05, 0.10, 0.20$; $\delta=0, 0.10-0.15$) / D.I. Pchelina et al // *J. Phys. Chem.Sol.* – 2021. – V. 159. – P. 110268. <https://doi.org/10.26201/ISSP.2020/FKS-2.330>.
7. Magnetotransport in granular $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ manganite with nano-sized particles / V. Markovich et al // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41. – P. 185001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185001>.
8. Ying Y. Magnetic properties and Griffiths singularity in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / Y. Ying // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2011. – V. 323, № 1. – P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.036>.
9. Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / J. Deisenhofer et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95, № 25. – P. 257202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.257202>.

10. Determination of the region of existence of ferromagnetic nanostructures in the paraphase of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ by the EPR method / R.M. Eremina et al // JETP Lett. – 2007. – V. 85, № 1. – P. 51. <https://doi.org/10.1134/S0021364007010109>.
11. Size and Magnetic Characteristics of YFeO_3 Nanocrystals / Ya. Mittova et al // Inorg. Mater. – 2021. – V. 57, № 13. – P. 1340. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030116>.
12. Crystal structure and magnetic state of the $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ perovskites / A.E. Teplykh et al // Physics of the Solid State. – 2000. – V. 42, № 12. – P. 2241-2249. <https://doi.org/10.1134/1.1332146>.
13. Структурные и электромагнитные характеристики манганитов лантан-стронциевой системы с замещением марганца ванадием / З.Р. Датская и др. // Экологический Вестник научных центров ЧЭС. – 2020. – Т. 17, № 4. – С. 25-32. <https://doi.org/10.31429/vestnik-17-4-25-32>.
14. Кристаллическая структура, равновесие дефектов и электрофизические свойства ванадий замещенных оксидов на основе манганита стронция / Е.И. Константинова и др. // III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам». – Новосибирск, 2019. – С. 207.
15. Пат. KZ U № 10288 МПК C01F17/100 (2006.01). Способ получения двойных купрато-ванадато-манганитов лантана и щелочных металлов / Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Туртубаева М.О. опубли. 14.03 2025, Бюл. № 11. – 3 с.
16. Князев А.В. Основы рентгенофазового анализа / А.В. Князев, Е.В. Сулейманов // Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского. – Н. Новгород, 2005. – 23 с.
17. Вест А. Химия твердого тела. – Москва: Мир, 1988. – Ч. 1. – 588 с.
18. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. – Москва: Химия, 1974. – 496 с.
19. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – Москва: МГУ, 1976. – 2-е изд. – 256 с.
20. Мони́на Л.Н. Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ. – Тюмень: Тюменский гос. ун-т, 2016. – 120 с.
21. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – Москва: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
22. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
23. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов и др. – Ленинград: Машиностроение, 1986. – 256 с.
24. Бодряков В.Ю. Корреляционные характеристики температурного коэффициента объемного расширения и теплоемкости корунда // Стекло и керамика. – 2015. – № 2. – С. 30.
25. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108.

References

1. TCR and MR room-temperature enhancing mechanism of $\text{La}_{0.7}\text{K}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ceramics for uncooling infrared bolometers and magnetic sensor devices / X. Guan et al // Ceram. Int. – 2021. – V. 47, № 13. – P. 18931. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.235>. (In English).
2. Comparative study of $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.0$ and 0.05) nanoparticles: Effect of Agitation size and calcination temperature / N.D. Sharma, et al // Ceram. Int. – 2019. – V.45, № 11. – P. 13637. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.004>. (In English).
3. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields / N. Hur et al // Nature. – 2004. – V.429. – P. 392. <https://doi.org/10.1038/nature02572>. (In English).
4. Shivakumara C. Synthesis, structural and ferromagnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.25$) phases by solution combustion method / C. Shivakumara // Bull. Mater. Sci. – 2009. – V.32, № 4. – P.443. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0065-1>. (In English).
5. Shaikh M.W. Metallic and semi-conducting resistivity behaviour of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.05, 0.1$) manganites / M.W. Shaikh // J Theor Appl Phys – 2015. – V.9 – P. 45-58 <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0159-z>. (In English).
6. Phase transitions, hyperfine and magnetic interactions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$; $\delta=0, 0.10-0.15$) / D.I. Pchelina et al // J. Phys. Chem.Sol. – 2021. – V. 159. – P. 110268. <https://doi.org/10.26201/ISSP.2020/FKS-2.330>.

7. Magnetotransport in granular LaMnO_3 + manganite with nano-sized particles / V. Markovich et al // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – P. 185001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185001>. (In English).
8. Ying Y. Magnetic properties and Griffiths singularity in $\text{La}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ / Y. Ying // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – V. 323, № 1. – P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.08.036>.
9. Observation of a Griffiths Phase in Paramagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / J. Deisenhofer et al // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95, № 25. – R. 257202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.257202>. (In English).
10. Determination of the region of existence of ferromagnetic nanostructures in the paraphase of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ by the EPR method / R.M. Eremina et al // JETP Lett. – 2007. – V. 85, № 1. – R. 51. <https://doi.org/10.1134/S0021364007010109>. (In English).
11. Size and Magnetic Characteristics of YFeO_3 Nanocrystals / Ya. Mittova et al // Inorg. Mater. – 2021. – V. 57, № 13. – P. 1340. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030116>. (In English).
12. Crystal structure and magnetic state of the $\text{LaMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ perovskites / A.E. Teplykh et al // Physics of the Solid State. – 2000. – V. 42, № 12. – R. 2241-2249. <https://doi.org/10.1134/1.1332146>. (In English).
13. Strukturnye i elektromagnitnye harakteristiki manganitov lantan-stroncijevoj sistemy s zameshcheniem marganca vanadiem / Z.R. Datskaya i dr. // Ekologicheskij Vestnik nauchnyh centrov ChES. – 2020. – T. 17, № 4. – S. 25-32. <https://doi.org/10.31429/vestnik-17-4-25-32>. (In Russian).
14. Kristallicheskaya struktura, ravnovesie defektov i elektrofizicheskie svoystva vanadij zameshchennyh oksidov na osnove manganita stronciya / E.I. Konstantinova i dr. // III Vserossiyskaya konferenciya «Goryachie tochki himii tverdogo tela: ot novyh idej k novym materialam». – Novosibirsk, 2019. – S. 207. (In Russian).
15. Pat. KZ U № 10288 MPK S01F17/100 (2006.01). Sposob polucheniya dvoynyh kuprato-vanadato-manganitov lantana i shchelochnyh metallov / Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Turtubaeva M.O. opubl. 14.03 2025, Byul. № 11. – 3 s. (In Russian).
16. Knyazev A.V. Osnovy rentgenofazovogo analiza / A.V. Knyazev, E.V. Sulejmanov // Nizhegorodskij gos. un-t im. N.I. Lobachevskogo. – N. Novgorod, 2005. 23 s. (In Russian).
17. Vest A. Himiya tverdogo tela. – Moskva: Mir, 1988. – Ch. 1. – 588 s. (In Russian).
18. Penkalya T. Ocherki kristallohimii. – Moskva: Himiya, 1974. – 496 s. (In Russian).
19. Kovba L.M. Rentgenofazovyj analiz / L.M. Kovba, V.K. Trunov. – Moskva: MGU, 1976. – 2-e izd. – 256 s. (In Russian).
20. Monina L.N. Rentgenografiya. Kachestvennyj rentgenofazovyj analiz. – Tyumen': Tyumenskij gos. un-t, 2016. 120 s. (In Russian).
21. Kivilis S.S. Tekhnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdyh tel. – Moskva: Standartgiz, 1959. – 191 s. (In Russian).
22. Tekhnicheskoe opisanie i instrukcii po ekspluatatsii IT-S-400. – Aktyubinsk: Aktyubinskij zavod «Etalon», 1986. – 48 s. (In Russian).
23. Teplofizicheskie izmereniya i pribory / E.S. Platonov i dr.. – Leningrad: Mashinostroenie, 1986. – 256 s. (In Russian).
24. Bodryakov V.Yu. Korrelyacionnye harakteristiki temperaturnogo koefficienta ob'emnogo rasshireniya i teploemkosti korunda / V.Yu. Bodryakov // Steklo i keramika. – 2015. – № 2. – S. 30. (In Russian).
25. Kumok V.N. Problema soglasovaniya metodov ocenki termodinamicheskikh harakteristik / V.N. Kumok // V sb.: Pryamyje i obratnye zadachi himicheskoy termodinamiki. – Novosibirsk: Nauka, 1987. – S. 108. (In Russian).

Қаржыландыру туралы ақпарат

Бұл зерттеу «Минералдық және техногендік шикізатты өндіру мен кешенді қайта өңдеудің инновациялық ресурс үнемдеу технологияларын құру» атты О.1301 ФТБ BR23991563 мақсатты қаржыландыру бағдарламасы аясында жүзеге асырылды. Жоба тақырыбы: «s-элементтер қатарындағы оксидтермен және $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ асқын өткізгішімен легирленген жаңа жартылай өткізгіштік купрат-ванадат-манганиттерді алу технологиясының физикалық-химиялық негіздері». Зерттеу жұмыстары 2024-2026 жылдар аралығында жүргізіледі.

Б.К. Касенов^{1*}, Ш.Б. Касенова¹, Ж.И. Сагинтаева¹, Е.Е. Куанышбеков¹, М.А. Исабаева²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова, 63

²Торайгыров университет,
140008, Республика Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64

*e-mail: kasenov1946@mail.ru

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА КУПРАТО-ВАНАДАТО-МАНГАНИТА $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$

В статье представлены результаты синтеза, рентгенографического и термодинамического исследования соединения купрато-ванадато-манганита $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$. Используя керамическую технологию, синтезировали новый купрато-ванадато-манганит $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$. Анализ структуры был проведен методом рентгеновской дифракции (РФА). Индицирование рентгенограмм проводили аналитическим методом. Пикнометрические плотности определяли в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл. по 3 раза и данные усреднялись. Результаты показывают, что $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ кристаллизуется в кубической сингонии с параметрами решетки: $a=14,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $Z=4$; $V^0=2747,18 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{эл.яч.}}=686,87 \pm 0,87 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,27$ и $\rho_{\text{пикн.}}=4,26 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$. На серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298.15-673 К исследована температурная зависимость теплоемкости $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$. Калибровка прибора осуществлялась на основе определения теплопроводности теплоизмерителя. Для этой цели были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. При каждой температуре (с шагом 25 К) выполнялось пять параллельных экспериментов, результаты которых обрабатывались методом математической статистики путем вычисления среднего значения. Работу устройства проверяли через определение теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие зависимости от температуры. Установлено, что $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ при 348 К претерпевает λ – образный эффект, вероятно, относящегося к фазовому переходу II- рода. Расчетным методом оценены значения термодинамических функций $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$ исследуемого купрато-ванадато-манганита. Результаты исследования являются важными для дальнейших исследований электрофизических свойств данного соединения, так же представляют интерес для прогнозирования ценных физико-химических свойств и паспортизации лабораторного опытного образца $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$.

Ключевые слова: Купрато-ванадато-манганит, твердофазный синтез, рентгенография, термодинамика, теплоемкость.

В.К. Kasenov^{1*}, Sh.B. Kasenova¹, Zh.I. Sagintaeva¹, E.E. Kuanyshbekov¹, M.A. Isabaeva²

¹Abishev Chemical-Metallurgical Institute,
100009, Republic of Kazakhstan, Karaganda, Yermekov str., 63

²Toraigyrov University,
140008, Republic of Kazakhstan, Pavlodar, Lomov str., 64

*e-mail: kasenov1946@mail.ru

SYNTHESIS, RADIOGRAPHY AND THERMODYNAMICS CUPRATE-VANADATO-MANGANITE $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$

The article presents the results of synthesis, radiographic and thermodynamic studies of the cuprate-vanadato-manganite compound $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$. Using ceramic technology, a new cuprate-vanadato-manganite $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ was synthesized. The structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The X-ray images were indicated by the analytical method. Pycnometric densities were determined in glass pycnometers with a volume of 1 ml. 3 times and the data were averaged. The results show that $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ crystallizes in cubic syngony with lattice parameters: $a=14,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $Z=4$; $V^0=2747,18 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$; $V^0_{\text{un. cell.}}=686,87 \pm 0,87 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray.}}=4,27$ and $\rho_{\text{picn.}}=4,26 \pm 0,005 \text{ g/sm}^3$. The temperature dependence of the heat capacity of $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ was studied using a serial IT-C-400 calorimeter in the range of 298.15-673 K. The calibration of the device was carried out based on determining the thermal conductivity of the heat meter. For this purpose, experiments were conducted using a copper sample and an empty ampoule. At each temperature (in increments of 25 K), five parallel experiments were performed, and the results were processed using methods of mathematical statistics by calculating the mean value. The performance of the device was verified by determining the heat capacity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Based on experimental data, equations describing the temperature dependence were derived. It was established that $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$ undergoes a λ -shaped effect at 348 K, which is likely related to a second-order phase transition. Using a calculation method, the values of the thermodynamic functions $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$ for the studied cuprate-vanadate-manganite were evaluated. The research results are important for further studies of the electrophysical properties of this

compound and are also of interest for predicting valuable physicochemical properties and the certification of the laboratory prototype of $\text{LaLi}_2\text{CuVMnO}_{7.5}$.

Key words: Cuprate-vanadato-manganite, solid-phase synthesis, radiography, thermodynamics, heat capacity.

Авторлар жөнінде мәлімет

Болат Қоңырұлы Касенов* – химия ғылымдарының докторы, профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының меңгерушісі, Қарағанды қ., Қазақстан; e-mail: kasenov1946@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>.

Шұға Болатқызы Касенова – химия ғылымдарының докторы, профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының бас ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан; e-mail: kasenovashuga@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-7478>.

Жеңісгүл Иманғалиқызы Сағынтаева – химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан; e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8655-356X>.

Ерболат Ермеқұлы Қуанышбеков – техника ғылымдарының магистрі Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты термохимиялық процестер зертханасының аға ғылыми қызметкері, Қарағанды қ., Қазақстан; e-mail: mr.ero1986@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9172-9566>.

Манар Амангелдіқызы Исабаева – химия ғылымдарының кандидаты, КЕАҚ «Торайғыров университеті» химия және химиялық технология кафедрасының профессоры, Павлодар, Қазақстан; e-mail: isabaeva.manar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8119-3865>.

Сведения об авторах

Булат Кунурович Касенов* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан; e-mail: kasenov1946@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>.

Шуга Булатовна Касенова – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан; e-mail: kasenovashuga@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-7478>.

Женисгуль Иманғалиевна Сагінтаева – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан; e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8655-356X>.

Ерболат Ермекович Куанышбеков – магистр технических наук, старший научный сотрудник лаборатории термохимических процессов Химико-металлургического института им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан; e-mail: mr.ero1986@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9172-9566>.

Манар Амангельдиевна Исабаева – кандидат химических наук, профессор кафедры химии и химических технологии НАО «Торайғыров университет», Павлодар, Казахстан; e-mail: isabaeva.manar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8119-3865>.

Information about authors

Bulat Kunurovich Kasenov* – Doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: kasenov1946@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>.

Shuga Bulatovna Kasenova – Doctor of chemical sciences, professor, chief researcher of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: kasenovashuga@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-7478>.

Zhenisgul Imangaliyevna Sagintaeva – candidate of chemical sciences, associate professor, leading researcher of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: kai_sagintaeva@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8655-356X>.

Erbolat Ermekovich Kuanyshbekov – Master of engineering, senior research fellow of the laboratory of thermochemical processes of Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: mr.ero1986@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9172-9566>.

Manar Amangeldiyevna Isabayeva – Candidate of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology of NAO «Toraigrov University», Pavlodar, Kazakhstan; e-mail: isabaeva.manar@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8119-3865>.

Редакцияға енуі 04.06.2025

Өңдеуден кейін түсуі 27.08.2025

Жариялауға қабылданды 28.08.2025