

И. Н. КАНДИДАТОВА

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко используются в электронной и химической промышленности [1–3]. В частности, твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (Ln) со структурой перовскита (LnMO_3 , $\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4, 5]. Индаты, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолуминофорами [6, 7], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света. К их достоинствам, помимо возможности возбуждения излучением видимого либо ближнего УФ-диапазона, относится также стабильность во влажной атмосфере [7].

Цель настоящей работы – синтезировать твердые растворы двойных систем $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$, $\text{NdInO}_3 - \text{LaInO}_3$, $\text{SmInO}_3 - \text{LaInO}_3$, изучить тепловое расширение и провести термический анализ полученных твердых растворов.

Методика эксперимента. Индаты $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) ($x = 0, 0,1, 0,2, \dots, 1,0$) получали керамическим методом из оксидов индия In_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} , неодима Nd_2O_3 , самария Sm_2O_3 , лантана La_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х. ч.». Оксиды самария и лантана были предварительно прокалены при 1173 К в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры исследованных индатов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки Международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ, ДТГ) анализы проводили на дериватографе TGA / DSC1 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария) на воздухе до максимальной температуры 1000°C с использованием в качестве эталона Al_2O_3 (использовались платиновые тигли; скорость нагревания – 10°C/мин; навеска образца 100 мкг). Относительная погрешность определения массы 0,0001 %, относительная погрешность измерения температур 0,15 %.

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи кварцевого dilatометра (вертикально расположенный толкатель, материал толкателя – плавленый кварц) с индикатором микронным ИГМ (рычажно-зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм) в динамическом (скорость нагрева и охлаждения 3–5 К·мин⁻¹) режиме. Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи сопротивления.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные образцы были однофазными, в системах $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$, $\text{NdInO}_3 - \text{LaInO}_3$, $\text{SmInO}_3 - \text{LaInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ соответственно, обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения x ионов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) ионами La^{3+} , радиус которых больше радиуса остальных редкоземельных ионов, наблюдается постепенный рост параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Параметры кристаллической решетки для индивидуальных индатов LnInO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) хорошо согласуются с литературными данными [3].

В интервале температур 400–1120 К на температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) образцов $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) отсутствуют явно выраженные аномалии. Это указывает на отсутствие в этом интервале температур протекания каких-либо фазовых переходов. Методом наименьших квадратов для образцов индатов были рассчитаны средние линейные коэффициенты термического расширения (α) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Средние линейные коэффициенты термического расширения (α) образцов индатов $Ln_{1-x}La_xInO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$)

Соединение, $Ln_{1-x}La_xInO_3$	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$		
	$Ln = Pr$	$Ln = Nd$	$Ln = Sm$
0,0	8,40	8,89	9,65
0,1	—	—	9,74
0,2	8,86	9,23	9,71
0,3	—	8,86	—
0,4	8,96	—	9,88
0,5	—	8,81	8,96
0,6	9,18	—	9,29
0,7	—	8,65	—
0,8	8,89	—	9,18
1,0	9,19	10,48	10,53

Полученные результаты показывают, что средние коэффициенты линейного термического расширения (α) в зависимости от степени замещения отличаются незначительно и изменяются в интервале значений: $(8,40-9,19) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для системы $PrInO_3 - LaInO_3$, $(8,65-10,48) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для системы $NdInO_3 - LaInO_3$, $(8,96-10,53) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ для системы $SmInO_3 - LaInO_3$.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех исследованных индатов $Ln_{1-x}La_xInO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) отсутствуют тепловые эффекты. Однако на кривых ТГ, ДТГ наблюдается сравнительно незначительная потеря массы.

Общая потеря массы (Δm) при нагревании навески порошков индатов до 1273 К в зависимости от степени замещения x изменяется без определенной закономерности в интервале (0,1803–0,5813) мас.% для $Pr_{1-x}La_xInO_3$, (0,0064–0,1133) мас.% для $Nd_{1-x}La_xInO_3$ и (0,1409–0,2701) мас.% для $Sm_{1-x}La_xInO_3$ (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Общая потеря массы для индатов $Ln_{1-x}La_xInO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$)

Соединение, $Ln_{1-x}La_xInO_3$	$\Delta m, \text{мас.}\%$		
	$Ln = Pr$	$Ln = Nd$	$Ln = Sm$
0,0	0,2906	—	0,2701
0,1	0,2425	0,0980	—
0,2	0,3043	—	0,1536
0,3	0,2219	0,0064	0,1963
0,4	0,2808	—	0,1739
0,5	0,2061	0,1133	0,1409
0,6	0,3043	—	0,2085
0,7	0,5184	0,0428	0,1970
0,8	0,5813	—	0,2234
0,9	0,2376	—	—
1,0	0,1803	—	0,1793

Следует отметить, что на полученных кривых ТГ, ДТГ для индатов самария–лантана $Sm_{1-x}La_xInO_3$ наблюдается сравнительно резкая потеря массы в области температур 440–683 К, а для индатов празеодима–лантана $Pr_{1-x}La_xInO_3$ – в области температур 443–690 К.

Вероятно, природа незначительной потери массы в интервалах температур 443–690 и 440–683 К для индатов $Pr_{1-x}La_xInO_3$ и $Sm_{1-x}La_xInO_3$ одинакова, но в настоящей работе не выявлена.

Заключение. Установлено, что в системе индатов $LnInO_3 - LaInO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) образуется непрерывный ряд твердых растворов $Ln_{1-x}La_xInO_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры элементарной ячейки которых при увеличении степени замещения (x) ионов Ln^{3+} ионами La^{3+} постепенно увеличиваются.

В интервале температур 450–1050 К относительное удлинение $\Delta l/l_0$ образцов при повышении температуры увеличивается практически линейно, что указывает на отсутствие протекания в исследованных индатах каких-либо фазовых переходов в этом температурном интервале. Рассчитанные методом наименьших квадратов по температурным зависимостям относительного удлинения средние линейные коэффициенты теплового расширения (α) отличаются незначительно для различных степеней замещения (x).

Проведен комплексный термический анализ синтезированных образцов индатов $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). На кривых ДСК для всех исследованных образцов отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует об отсутствии в образцах фазовых переходов первого рода и хорошо согласуется с характером полученных дилатометрических зависимостей. На кривых ТГ, ДТГ наблюдается незначительная потеря массы.

Литература

1. Арсеньев П. А. и др. // Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / М.: Наука, 1983.
2. Федоров П. И., Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П. // Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: Наука, 1977.
3. Портной К. И., Тимофеева Н. И. // Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986.
4. Арсеньев П. А. // Химия твердого тела. Свердловск, 1979. Вып. 3. С. 131–134.
5. Писаренко В. Ф. // Соросовский образоват. журн. 1996. № 11. С. 111–116.
6. Bünzli J.-C. G. et al. // J. of rare earths. 2007. Vol. 25, Is. 5. P. 257–274.
7. Tang A. [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. 2011. Vol. 5, N. 10. P. 1031–1034.
8. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-009-0034.
9. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-025-1104.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-025-1106.

I. N. KANDIDATOVA

THERMAL EXPANSION AND THERMAL ANALYSIS OF $\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) SOLID SOLUTIONS

Summary

$\text{Ln}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) solid solutions were synthesized by ceramic method for the first time. It was found that all samples had the structure of orthorhombically distorted perovskite. Thermal elongation of synthesized samples was investigated in 400–1120 K temperature range. Complex thermal analysis up to 1273 K was carried out. Temperature dependences of relative elongation had no anomalies due to the phase transitions. On the DSC curves for all the samples investigated no thermal effects were observed.

УДК 547.772

Т. А. КОВАЛЬЧУК, С. Г. МИХАЛЁНОК

РЕАКЦИЯ 3-АРИЛ-1-(2R₁, 3R₂-ОКСИРАН-2-ИЛ)ПРОП-2-ЕНОВ С ТОЗИЛГИДРАЗИНОМ В ТГФ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Обзор литературы последних десятилетий, посвященной гетероциклическим соединениям, выявил группу арил- и гетарилзамещенных пиразолов и пиразолинов, проявляющих высокую биологическую активность [1–5].

В качестве субстратов для синтеза замещенных азолов были выбраны стери-локсиранилкетоны как полифункциональные соединения с выраженным хемо- и региоселективным поведением в реакциях с замещенными гидразинами [6, 7]. Предыдущие исследования реакции замещенных в оксирановом цикле субстратов с тозилгидразином в спирте выявили неоптимальность данных условий [8]. Смена растворителя на ТГФ и использование каталитических количеств соляной кислоты позволила осуществить реакцию 3-фенилоксиранилкетонов с тозилгидразином регионаправленно с участием оксиранилкетонного фрагмента и выделением в качестве основных продуктов 5-гидрокси-2-пиразолинов и пиразолов [9].

С целью изучения возможности приложения разработанной методики синтеза 5-гидрокси-2-пиразолинов к моноэпоксидам арилатифатических дивинилкетонов и исследования влияния степени замещенности оксиранового цикла на направление реакции и характер образующихся продуктов были проведены реакции моноэпоксидов **1a–o** с тозилгидразином в ТГФ в присутствии соляной кислоты. В качестве исходных субстратов были использованы α, β -ненасыщенные оксиранилкетоны с одной **1a–f** и двумя **1g–j, o**, а также без метильных групп **1k–n** в оксирановом цикле.