

УДК 546.881.5'817'33'662:544.228

А. В. Игнатов, Т. М. Саванкова, Е. Г. Дидоренко, А. Ю. Талыкова, Е. И. Гетьман, Л. В. Пасечник

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

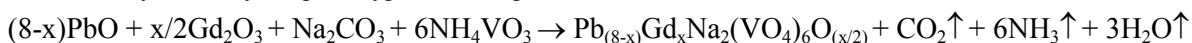
Твердые растворы $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и измерением электропроводности. Уточнена кристаллическая структура твердых растворов по Ритвельду. Установлено, что замещение свинца на гадолиний происходит в области до $x = 0,15$. Изучено влияние замещения на электропроводность, характер ее изменения свидетельствует о переходе от катионной проводимости к анионной с увеличением содержания гадолиния в структуре.

Ключевые слова: оксованадат свинца-натрия, гадолиний, апатит, рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда твердые растворы, проводимость.

Введение. Семейство апатитов включает в себя большое число разнообразных по составу и свойствам соединений, которые широко используются в качестве биоматериалов, твердых электролитов сенсоров, адсорбентов, лазерных, люминесцентных, оптических материалов, катализаторов реакций органического синтеза и т.д. [1–4]. Общая формула соединений данного семейства $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ (где $M - Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Eu^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}$ и др.; $Z - Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}$ и др.; $X - OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}, \square$ – вакансии и др.). Большинство соединений семейства апатитов кристаллизуется в гексагональной решетке (пространственная группа $P6_3/m$) и имеет склонность к замещению своих структурных единиц другими ионами, следствием чего является образование твердых растворов, свойства которых могут существенно отличаться от свойств незамещенных соединений [5]. Получение твердых растворов на основе различных соединений и исследование их свойств является одним из подходов создания новых функциональных материалов.

Целью данной работы является исследование замещения свинца на гадолиний в ванадате натрия свинца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ по схеме $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Gd^{3+} + O^{2-}$ и изучение влияния состава образующихся твердых растворов $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ на их электрофизические свойства.

Экспериментальная часть. Все образцы получали по методике твердофазного синтеза. Навески исходных веществ взяты в таком соотношении, чтобы предполагаемый состав образующихся твердых растворов соответствовал формуле $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ ($0 \leq x \leq 0,6$). Образование твердых растворов указанного состава происходит вследствие протекания химического взаимодействия, которое можно описать следующим суммарным уравнением реакции:



Смеси исходных веществ гомогенизировались в агатовой ступке и прокаливались при температуре 300 °С в течении 3 часов и 600 °С на протяжении 46 часов. После каждых 5–6 часов прокаливания при температуре 600 °С образцы исследовались методом рентгенофазового анализа. Прокаливание проводили до достижения постоянства фазового состава образцов, что являлось свидетельством завершения протекания реакции.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на ДРОН-3М дифрактометре (CuK_α -излучение, фильтр – Ni) в интервале 16°–54° (2 θ). Идентификация фазового состава осуществлялась с помощью программы Match (v. 1.5c) и рентгеновской базы данных pdf-2 (International Center Diffraction Data). Параметры элементарных ячеек рассчитывались методом наименьших квадратов по 16 однозначно индицируемым линиям, кремний использовался в качестве внешнего эталона.

Уточнение особенностей кристаллической структуры методом Ритвельда выполняли с использованием массива данных, полученного из порошковой рентгенограммы, снятой на ДРОН – 3М в интервале углов от 15° до 140° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0,05° и 3 секунды. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) с графическим интерфейсом WinPLOTR.

Оценку размера зерен, определение элементного состава и распределение элементов по поверхности частиц образца проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments).

Для определения удельной проводимости образцов порошки прессовались в таблетки диаметром 0,8 см под давлением 120 МПа и спекались при 600 °С на протяжении 70 ч. В качестве электродов использовалось серебро. Измерения удельного сопротивления проводили при нагревании образцов от 300 до 600 °С со скоростью 2 °/мин на измерителе параметров LCR DE-5000 при фиксированных частотах 100 Гц, 1, 10 и 100 кГц.

Результаты и их обсуждение. Согласно данным рентгенофазового анализа замещение свинца гадолинием в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ протекает в области составов до $x = 0,15$. На рентгенограммах образцов данной области присутствуют только рефлексы фазы $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ (рис. 1), в то время как в области $x \geq 0,20$ помимо рефлексов указанной фазы, присутствуют также рефлексы фазы GdVO_4 , относительная интенсивность которых возрастает с увеличением значения x .

Исследование образца состава $\text{Pb}_{7,85}\text{Gd}_{0,15}\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{0,075}$ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученный порошок является мелкодисперсным и характеризуется размерами агрегатов 3–5 мкм и зерен – 1 мкм, что наглядно продемонстрировано на микрофотографии образца (рис. 2). Также следует отметить, что химические элементы равномерно распределены по поверхности зерен и их содержание согласуется с теоретически рассчитанными значениями (табл. 1).

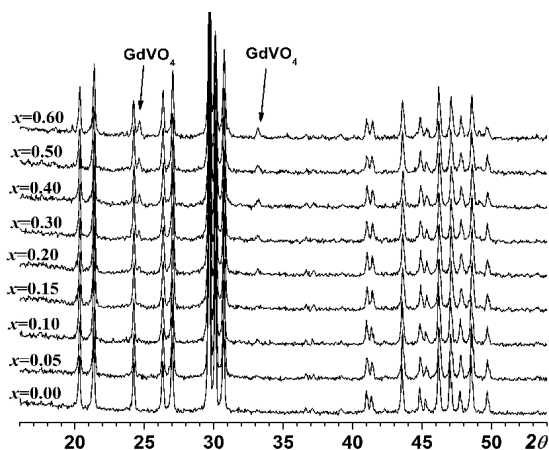


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$

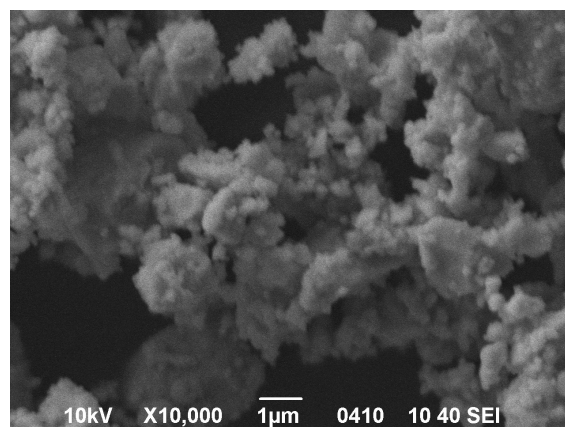


Рис. 2. Микрофотография образца состава $\text{Pb}_{7,85}\text{Gd}_{0,15}\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{0,075}$

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов состава $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ (масс. %)

X	Pb		Na		Gd		V		O	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
0	69,99	69,26	1,93	1,92	–	–	13,62	12,77	14,46	16,05
0,15	67,01	68,14	3,49	1,93	0,95	0,99	13,34	12,81	15,21	16,14

Значения параметров элементарной гексагональной ячейки образцов твердых растворов $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ однофазной области представлены в табл. 2, из которой видно, что в образцах, содержащих гадолиний, параметр a незначительно уменьшается, а параметр c не изменяется. Подобное поведение параметров не согласуется с величинами ионных радиусов Pb^{2+} (1,35 Å) и Gd^{3+} (1,107 Å) [6], поскольку вхождение меньших по размеру ионов гадолиния в структуру твердого раствора должно сопровождаться существенным уменьшением параметров элементарной ячейки структуры апатита. Для объяснения наблюдаемого несоответствия сопоставим значения параметров элементарных ячеек трех свинец-содержащих соединений со структурой апатита $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($a = 10,2242(3)$ Å, $c = 7,4537(3)$ Å) [7], $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ ($a = 10,060(2)$ Å, $c = 7,346(1)$ Å) [8] и $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{VO}_4)_6$ ($a = 10,111(2)$ Å, $c = 7,448(1)$ Å) [8]. Ванадаты натрия-свинца $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ и калия-свинца $\text{Pb}_8\text{K}_2(\text{VO}_4)_6$ можно рассматривать в качестве производных от гидроксованадата свинца $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$, в котором часть ионов Pb^{2+} замещена ионами щелочных металлов (соответственно, натрием и калием). Вхождение в структуру апатита меньших по размеру ионов Na^+ (1,24 Å) приводит к уменьшению параметров ячейки, в то время как вхождение в структуру больших по размеру ионов K^+ (1,55 Å) также сопровождается уменьшением параметров ячейки. Таким образом, замещение ионов свинца в гидроксованадате ионами щелочных металлов приводит к сильному сжатию элементарной ячейки структуры апатита, поэтому, протекающее в узком интервале составов замещение свинца на гадолиний в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, уже не сказывается на изменении параметров элементарной ячейки.

С кристаллохимической точки зрения, если не принимать во внимание атомы кислорода, в структуре апатита можно выделить четыре структурных положения: два M(1) и M(2) – в катионной подрешетке и два Z и X – в анионной подрешетке. Положение M(1) кратностью 4 имеет координационное окружение, состоящее из девяти атомов кислорода, каждый из которых, в свою очередь, входит в состав тетра-

Таблица 2

Состав, X	a (Å)	c (Å)
0	10,057(2)	7,327(2)
0,05	10,049(1)	7,328(1)
0,10	10,052(2)	7,329(2)
0,15	10,048(2)	7,326(2)

эдров ZO_4 . Положение $M(2)$ координировано шестью атомами кислорода, также входящих в состав тетраэдров, и атомом, заселяющим положение X структуры. Атомы, располагающиеся в положении $M(2)$ образуют треугольники, которые повернуты друг относительно друга на 60° вдоль направления, параллельного параметру c структуры. Эти треугольники формируют каналы, в которых располагаются атомы положения X структуры [9]. В структуре соединения $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ положение X вакантно, а канал заполнен стереохимически активными парами электронов ионов Pb^{2+} .

Результаты уточнения особенностей кристаллической структуры образцов с $x = 0$ и $0,15$ представлены в табл. 3 и 4. В соединении $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ ионы натрия преимущественно локализируются в позиции $M(1)$ структуры апатита. В структуре твердого раствора $Pb_{7,85}Gd_{0,15}Na_2(VO_4)_6O_{0,075}$ ионы гадолиния полностью локализируются в положении $M(1)$, что в свою очередь приводит к некоторому перераспределению ионов натрия между катионными позициями $M(1)$ и $M(2)$. Кроме того, положение X структуры частично заполняется ионами кислорода, появление которых обусловлено необходимостью компенсации гетеро-валентного замещения свинца гадолинием в катионной подрешетке.

Таблица 3

Заселенность катионных позиций в структуре $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ и факторы достоверности

Состав	Положение $M(1)$ (4f)			Положение $M(2)$ (6h)			Факторы достоверности				
	Pb	Na	Gd	Pb	Na	Gd	R_B	R_F	R_P	R_{WP}	χ^2
$X=0$	2,34(2)	1,66(2)	–	5,66(2)	0,34(2)	–	7,86	6,88	7,85	10,1	1,63
$X=0,15$	2,18(2)	1,21(2)	0,15(0)	5,21(2)	0,79(2)	0(0)	4,09	4,45	6,55	8,60	1,51

Таблица 4

Некоторые межатомные расстояния в структуре $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Состав	$\langle Pb(1)-O \rangle$	$\langle Pb(2)-O(1-3) \rangle$	$Pb(2)-O(4)$	$Pb(2)-Pb(2)$
$x=0$	2,75(1)	2,54(1)	–	4,405(7)
$x=0,15$	2,74(1)	2,57(1)	2,533(5)	4,387(7)

Исходя из значений координат атомов, полученных при уточнении кристаллической структуры с помощью алгоритма Ритвельда, были рассчитаны значения межатомных расстояний, которые выборочно представлены в табл. 4. Замещение свинца гадолинием практически не сказывается на изменении средних расстояний $\langle Pb(1)-O \rangle$ полиэдра $M(1)$ структуры апатита, в то время как средние расстояния $\langle Pb(2)-O(1-3) \rangle$ в полиэдре $M(2)$ несколько возрастают, что объясняется увеличением координационного числа с 6 до 7 за счет появления в каналах структуры ионов кислорода. Последние притягивают к себе противоположно заряженные ионы металлов, располагающихся в положении $M(2)$ структуры, вследствие чего расстояние $Pb(2)-Pb(2)$ уменьшается.

Ряд соединений семейства апатитов являются ионными проводниками, что обусловлено возможностью перемещения частиц по каналам структуры. В зависимости от того, какие частицы служат носителями тока, ионная проводимость может быть катионной, анионной или смешанной [10, 11]. Вид проводимости соединений семейства апатитов зависит от их химического состава, например, проводимость $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и $Ca_{9,5}Na_{0,5}(PO_4)_6(OH)_{1,5}$ – протонная, $Ca_{8,5}La_{1,5}(VO_4)_6O_{1,75}$ – анионная (O^{2-}), $Pb_8K_2(VO_4)_6$ – катионная (K^+) [12], $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – смешанная (e^- и OH^-) [13].

В качестве примера в табл. 5 представлены величины проводимости на частоте переменного тока 1 кГц образцов $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ однофазной области для различных температур.

Таблица 5

Проводимость ($См \cdot см^{-1}$) образцов $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ на частоте переменного тока 1 кГц

x	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
0	$0,035 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$26 \cdot 10^{-5}$
0,05	$0,020 \cdot 10^{-5}$	$0,068 \cdot 10^{-5}$	$0,23 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
0,10	$0,078 \cdot 10^{-5}$	$0,23 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-5}$
0,15	$0,082 \cdot 10^{-5}$	$0,28 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$18 \cdot 10^{-5}$

Как видно из таблицы величина проводимости при замещении свинца гадолинием во всем температурном интервале сначала (при $x = 0,05$) резко уменьшается, а затем с увеличением содержания гадолиния возрастает. Логарифмическая зависимость проводимости образцов от обратной температуры подчиняется уравнению Аррениуса, что позволяет определить энергию активации проводимости. В качестве примера на рис. 3 представлена такая зависимость для образцов состава $x = 0$ и $0,10$. Прямолинейный участок в интервале температур 300–450 °С описывает примесную проводимость, в то время как прямолинейный участок в области 500–600 °С характеризует собственную проводимость образцов. В интерва-

ле 450–500 °С, который характеризується високою енергією активації, происходит перемещение катионов натрия в каналы структуры, что первоначально обеспечивает катионную проводимость.

Подобное изменение в области собственной проводимости можно объяснить следующим образом: незамещенный ванадат натрия-свинца $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ характеризуется катионной проводимостью, которая обусловлена перемещением ионов натрия по каналам структуры [14–16]. При замещении согласно схеме $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$, каналы структуры апатита заполняются ионами кислорода, которые частично блокируют переход в каналы и перемещение по ним ионов натрия, что существенно снижает катионную проводимость уже при $x = 0,05$ и приводит к появлению анионной составляющей, величина которой возрастает с увеличением степени замещения свинца на гадолиний.

Таким образом, введение в структуру соединения $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ ионов гадолиния приводит к изменению вида проводимости с катионной на смешанную – катионно-анионную.

Выводы. Определены условия синтеза модифицированного гадолинием оксованадата натрия-свинца состава $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ со структурой апатита твердофазным методом (температура 600 °С, время прокаливания 46 ч). Методом рентгенофазового анализа установлено, что замещение свинца на гадолиний происходит в области до $x = 0,15$. Методом Ритвельда показано, что в твердом растворе атомы свинца преимущественно занимают места в семивершинниках, натрия – преимущественно в девятивершинниках, а гадолиния располагаются только в девятивершинниках. Атомы кислорода заселяют каналы структуры, что косвенно свидетельствует о переход от катионной проводимости к анионной с увеличением содержания гадолиния в структуре.

В дальнейшем необходимо уточнить природу проводимости модифицированного апатита прямым методом путем измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects / D. Grossin, S. Rollin-Martinet, C. Estournis et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – Vol. 6, No 2. – P. 577–585.
2. Luminescence of Ce^{3+} -activated chalcogenide apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}$ (Y = S, Se) / J. Zhang, H. Liang, R. Yu et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 114, No 1. – P. 242–246.
3. Yoshioka H. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions / H. Yoshioka, Y. Nojiri, S. Tanase // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179, No 38. – P. 2165–2169.
4. Conventional and microwave-assisted multicomponent reaction of alkyne, halide and sodium azide catalyzed by copper apatite as heterogeneous base and catalyst in water. / S. Kale, S. Kahandal, S. Disale, R. Jayaram // *Current Chemistry Letters*. – 2012. – Vol. 1. – P. 69–80.
5. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite / H. Benmoussa, M. Mikou, A. Bensaoud, et al. // *Mat. Res. Bull.* – 2000. – Vol. 35. – P. 369–375.
6. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
7. A structural analysis of lead hydroxyvanadinite / J. G. Eon, C. B. Boechar, A. M. Rossi et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 8. – P. 1845–1851.
8. Etude Structurale D'Orthovanadates D'Alcalins et de Plomb Cristallisant avec la Structure Apatite Lacunaire / M. Azrou, L. El Ammari, Y. Le Fur et al // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 141. – P. 373–377.
9. Брег У. Кристаллическая структура минералов / У. Брег, Г. Кларингбулл. – М.: Мир, 1967. – 390 с.
10. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика / Н. В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
11. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы в реальных кристаллах / Ф. Ф. Волькенштейн // *Успехи физических наук*. – 1946. – Т. XXVIII, вып. 4. – С. 389–437.
12. Gao W. Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux piles à combustibles it-sofcs. Université de Franche-Comté, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Thèse de doctorat, 18 septembre 2008. – P. 21–24.
13. Takahashi T. Electrical conductivity of some hydroxyapatites / T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto // *Electrochimica Acta*. – 1978. – Vol. 23. – P. 369–373.
14. Effect of Apatite Amendments on Plant Uptake of Lead from Contaminated Soil / V. Laperche, T. J. Logan, P. Gaddam, S. J. Triana // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – Vol. 31. – P. 2745–2753.

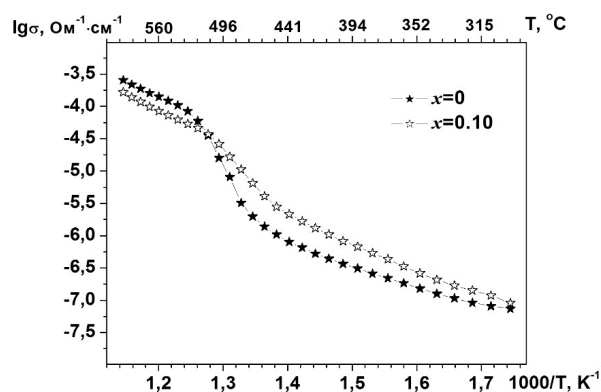


Рис. 3. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры образцов $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ на частоте переменного тока 1 кГц

15. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour, R. Ternare, D. Ben Hassen-Chehimi et al. // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43. – P. 2451–2456.
16. Laghzizil A. Cationic conductivity and structural studies in the $Pb_8K_{2-x}Na_x(PO_4)_6$ system / A. Laghzizil, P. Barboux, A. Bouhaouss // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 128. – P. 177–181.

Поступила в редакцію 18.04.2014 з.

РЕЗЮМЕ

Тверді розчини $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ досліджені методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та вимірюванням електропровідності. Уточнена кристалічна структура твердих розчинів за Ритвельдом. Встановлено, що заміщення свинцю на гадоліній відбувається в області до $x = 0,15$. Вивчено вплив заміщення на електропровідність, характер змін свідчить про перехід від катіонної провідності до аніонної зі збільшенням вмісту гадолінію в структурі.

Ключові слова: оксованадат свинцю-натрію, гадоліній, апатит, рентгенофазовий аналіз, метод Ритвельда, тверді розчини, провідність.

SUMMARY

Solid solutions $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ have been investigated by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and conductivity measurement methods. The crystal structure of solid solutions was refined by Rietveld method. It was established that substitution of lead for gadolinium occurs in the region up to $x = 0.15$. Dependence of a substitution degree on conductivity has been studied. The character of conductivity changing shows that the cationic conductivity is changed to the anionic one with raising of gadolinium content in the solid solution.

Keywords: lead-sodium oksovanadate, gadolinium, X-ray powder diffraction, apatite, Rietveld method solid solutions, conductivity.