

УДК 541.123.2

СИЛИКАТ ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Е. И. Гетьман, Е. В. Борисова, С. Н. Лобода, А. В. Игнатов, Ю. В. Канюка

Твердофазным методом был синтезирован силикат лантана и европия со структурой апатита состава $La_3Eu_6(SiO_4)_6O(OH)$. Двойной силикат лантана и европия был изучен методом рентгенофазового и рентгеноструктурного (алгоритм Ритвельда) анализа, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии.

Ключевые слова: структура апатита, силикат лантана и европия, алгоритм Ритвельда.

Введение. Соединения со структурой апатита могут применяться в качестве биоматериалов [1, 2], люминофоров и лазерных материалов [3, 4], матриц для поглощения актиноидов [5] и во многих других случаях. В последние годы внимание исследователей привлекают силикаты редкоземельных элементов с такой структурой, как перспективные материалы для топливных элементов, которые являются высокоэффективными и экологически чистыми источниками электрической энергии [6]. Твердые электролиты на их основе обладают анионной проводимостью по кислороду, который обеспечивается перемещением анионов кислорода по каналам структуры апатита. Основное внимание уделяется соединениям состава $Ln_x(SiO_4)_6O_{(1,5x-12)}$, модифицированным атомами Al, Fe [7].

В то же время, вследствие близости радиусов и сходства электронного строения атомов редкоземельных элементов, можно ожидать существования соединений или твердых растворов, содержащих в своем составе, по крайней мере, два редкоземельных элемента, что может существенно расширить круг этих перспективных материалов. Поэтому целью настоящей работы стало получение двойного силиката лантана и европия со структурой апатита.

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов для синтеза использовали: La_2O_3 – ЛаО-СС, Eu_2O_3 – Ев-ИС5-17, SiO_2 – «о.с.ч.». Взвешивание образцов проводили на электронных весах с точностью до 0,0002 г.

Навеску шихты гомогенизировали в агатовой ступке в течение 30 минут, затем прокаливали в алундовых тиглях при 800 °С (16 ч), 1100 °С (120 ч) и 1200 °С (27 ч) до постоянного фазового состава с промежуточными перетираниями спека.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 ($CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла 1-2 °/мин. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовался массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы снятой 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.

Полуколичественный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 1,28 %, что допустимо для этого метода анализа в подобных системах, например, в работе [8].

ИК спектры в интервале 4000-400 cm^{-1} получали на таблетках на Фурье-спектрометре Spectrum BX фирмы «Perkin-Elmer». Исследование порошков проводили в матрице из KBr (3 и 300 мг соответственно).

Результаты и их обсуждение. Так как силикаты лантана со структурой апатита в настоящее время в наибольшей степени изучены, лантан и был избран в качестве одного из редкоземельных элементов. Кроме того, его оксид обычно при хранении на воздухе переходит в гидроксид, твердофазная реакция с которым происходит более интенсивно, чем с оксидом. Европий достаточно удален в периодической системе от лантана. Поэтому выбор его обусловлен с одной стороны возможностью идентифицировать его рентгенографически от лантана, с другой стороны различие их ионных радиусов еще недостаточно велико, чтобы препятствовать изоморфному замещению.

По данным рентгенофазового анализа при 1100 °С в образцах преобладает фаза со структурой апатита, но даже увеличение времени прокаливания до 120 ч не приводит к получению однофазного образца – на рентгенограммах присутствуют линии $La_2Si_2O_7$. И только после прокаливания при 1200 °С линии примесей не обнаруживаются.

Полуколичественный химический анализ на электронном микроскопе проводился на 7 шлифах (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, имеется удовлетворительное соответствие экспериментальных и вычисленных величин. Из результатов химического анализа с учетом баланса зарядов следует, что в структуре апатита имеются вакансии и формулу соединения можно представить $La_3Eu_6(SiO_4)_6O_{1,5}$, либо $La_3Eu_6(SiO_4)_6O(OH)$.

Уточнение кристаллической структуры проводилось с использованием в качестве исходной модели данных для структуры гидроксиапатита кальция [9]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заполнение позиций (G) для $La_3Eu_6(SiO_4)_6O_{1,5}$ (пространственная группа $P6_3/m$) приведены в табл. 2. Факторы достоверности: $R_P = 5,19$; $R_F = 8,69$; $R_{wp} = 6,60$; Bragg R-factor = 8,3; $\chi^2 = 1,09$.

Таблица 1
Результаты элементного анализа (%массе)

Элемент	La	Eu	Si	O
найдено	22,16	46,36	9,09	20,50
вычислено	21,78	47,64	8,81	21,72

Таблица 2
Координаты, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заполнение позиций (G)
($a = 9,5312(5)$, $c = 6,9912(4)$, Å)

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{iso}, \text{Å}^2$	G
La1	4f	2/3	1/3	0,003(2)	0,5(1)	0,97(1)
Eu1	4f	2/3	1/3	0,003(2)	0,5(1)	2,17(1)
La2	6h	0,231(5)	0,9887(7)	0,25	0,4(1)	2,03(1)
Eu2	6h	0,231(5)	0,9887(7)	0,25	0,4(1)	3,83(1)
Si	6h	0,404(2)	0,373(3)	0,25	1,3(5)	6
O1	6h	0,317(4)	0,486(4)	0,25	1,4(9)	6
O2	6h	0,592(4)	0,478(4)	0,25	1,6(9)	6
O3	12i	0,340(3)	0,252(3)	0,066(3)	1,6(7)	12
O4	2a	0	0	0,25	0,3(3)	2,1(1)

Как видно из приведенных данных, большая часть атомов европия занимает места в позиции 6h (заселенность составляет 3,83) и примерно вдвое меньше в позиции 4f (2,17). Аналогичным образом распределены и атомы лантана – соответственно 2,03 и 0,97. В позиции 4f имеется вакансия, что согласуется с вышеприведенной формулой. Однако, места кислорода в позиции O4 полностью заняты, поэтому второй вакансии в структуре нет. С учетом этого, количества мест в структуре апатита $A_{10}(BO_4)_6X_2$ и баланса зарядов состав можно представить формулой $La_3Eu_6(SiO_4)_6O(OH)$.

Межатомные расстояния в сравнении с расстояниями в изученной ранее структуре [9] соединения $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, практически во всех случаях, кроме одного, расстояния меньше, чем в силикате лантана, что связано с большим размером лантана, чем европия. И только одно расстояние Si – O(1) больше у силиката лантана и европия. Учитывая, что расстояние Si – O(2) меньше, можно утверждать о некотором искажении тетраэдра SiO_4 при вхождении в структуру апатита двух разных редкоземельных элементов. Возможно, поэтому на инфракрасном спектре обнаруживается несколько больше линий, чем на спектрах силикатов редкоземельных элементов со структурой апатита (табл. 4).

Таблица 3
Некоторые межатомные расстояния (Å)

Состав	$La_3Eu_6(SiO_4)_6O_{1,5}$	$La_{9,67}Si_6O_{26,5}$
Si – O(1)	1,66(6)	1,622(9)
Si – O(2)	1,56(4)	1,632(6)
Si – O(3)x2	1,62(3)	1,631(4)
< Si – O >	1,615(9)	1,629(2)
La, Eu(1) – O(1)x3	2,42(3)	2,485(5)
La, Eu(1) – O(2)x3	2,52(3)	2,546(5)
La, Eu(1) – O(3)x3	2,84(3)	2,856(4)
< La, Eu(1) – O(1,2,3) >	2,593(9)	2,629(2)
La, Eu(2) – O(1)	2,67(4)	2,767(6)
La, Eu(2) – O(2)	2,41(3)	2,521(5)
La, Eu(2) – O(3)x2	2,54(3)	2,608(4)
La, Eu(2) – O(3)x2	2,37(2)	2,473(3)
< La, Eu(2) – O(1,2,3) >	2,48(1)	2,569(3)
La, Eu(2) – O(4)	2,258(6)	2,284(4)
La, Eu(2) – La, Eu(2)	3,912(8)	3,935(4)

Таблиця 4

Частоти полос инфракрасных спектров некоторых силикатов лантана (см⁻¹)

$La_3Eu_6 (SiO_4)_6 O(OH)$	$La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ [9]	$La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ [9]	γ
1078, 983, 920	978	900, 930, 975, 1020	γ_3
863	853, 845	850	γ_1
552	523	520	γ_4
498, 442, 416		570-колебание O(4) в плоскости ху	

В области 400-4000 см⁻¹, на инфракрасном спектре $La_{9,67}Si_6O_{26,32}$ присутствует всего 4 линии, на спектре Рамана $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$ – 7 линий. На инфракрасном спектре $La_3Eu_6 (SiO_4)_6 O_{1,5}$ – 8 линий. Кроме колебаний, которые по аналогии можно отнести к $\gamma_1 - \gamma_4$, на спектре силиката лантана и европия имеются, возможно, и колебания связи $La(Eu) - O$ при 416 см⁻¹, либрационные колебания группы OH, а также ставшие активными в инфракрасной области колебания, возникшие вследствие понижения симметрии иона SiO_4^{4-} , провести отнесение которых с достаточной уверенностью не представляется возможным.

Выводы. Методом рентгенофазового и рентгеноструктурного (метод Ритвельда) анализа, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии изучен двойной силикат лантана и европия состава $La_3Eu_6 (SiO_4)_6 O(OH)$ со структурой апатита. Однофазный образец получен при температуре 1200^oC. Установлено, что лантан и европий занимают места в позициях 4f и 6h в соотношениях примерно отвечающих химическому составу соединения (1:2), а в позиции 4f одно место в катионной подрешетке вакантно. Тетраэдр SiO_4^{4-} несколько искажен по сравнению с силикатом лантана состава $La_{9,67}Si_6O_{26,5}$.

РЕЗЮМЕ

Твердофазним методом був синтезований силікат лантану і європію зі структурою апатиту складу $La_3Eu_6 (SiO_4)_6 O(OH)$. Подвійний силікат лантану і європію був вивчений методом рентгенофазового і рентгеноструктурного (алгоритм Рітвельда) аналізу, електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії.

Ключові слова: структура апатиту, силікат лантану і європію, алгоритм Рітвельда.

SUMMARY

The solid-state method had been synthesized silicate of a lanthanum and europium with structure of apatite of structure $La_3Eu_6 (SiO_4)_6 O(OH)$. Double silicate of a lanthanum and europium has been studied by a method X-rays and algorithm of Ritveld the analysis, electronic microscopy, infra-red spectroscopy.

Keywords: structure of apatite, silicate, lanthanum and europium, Rietveld algorithm

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shield effect of silicate on adsorption of proteins onto silicon-doped hydroxyapatite / X. Chen, T. Wu, Q. Wang, J. W. Shen // *Biomaterials*. – 2008. – Vol. 29, No 15. – P. 2423-2432.
2. Rokita M. Phospho-silicate and silicate layers modified by hydroxyapatite particles / M. Rokita, A. Brozek, M. Handke. // *Journal of Molecular Structure*. – 2005. – Vol. 744-747. – P. 589-595.
3. Luminescence of Pr³⁺ in minerals / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer et al. // *Optical Materials*. – 1999. – Vol. 13. – P. 71.
4. The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺,Nd³⁺ / J. Wang, M. Zhang, Q. Zhang et al. // *Applied Physics B*. – 2007. – Vol. 87, No 2. – P. 249-254.
5. Arcos D. Crystal-chemical characteristics of silicon-neodymium substituted hydroxyapatites studied by combined X-ray and Neutron powder diffraction / D. Arcos, J. Rodriguez-Carvajal, M. Vallet-Reg // *Chem.Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 57-64.
6. Preparation and Electrical Properties of Ln_x(SiO₄)₆O_(1.5x-12) (Ln: Nd, La) with Apatite Structure/ Nakajima Takashi, Nishio Keishi, Ishigaki Tadashi, Tsuchiya Toshio // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2005. – Vol. 33, No 1. – P. 107-111.
7. Synthesis of nano-crystalline apatite type electrolyte powders for solid oxide fuel cells. / E. Jothinathan, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – P. 1699-1706.
8. Wilson R. M. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / R. M. Wilson, J.C. Elliot, S.E.P. Dowker // *American mineralogist*.-1999. – Vol. 1, No 84. – P.1406-1414.
9. Local relaxation in lanthanum silicate oxyapatites by Raman scattering and MAS-NMR / S. Guillot, S. Beaudet-Savignat, S. Lambert et al. // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 42. – P. 1455-1461.

Поступила в редакцию 07.07.2011 г.