

УДК 548.32

Т.М. Саванкова, А.В. Игнатов, канд.хим.наук, доцент, **Д.М. Уточкин, Е.И. Гетьман**, д-р хим.наук, профессор (Донецкий национальный университет)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа порошка, а также сканирующей электронной микроскопии исследованы твердые растворы состава $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$, полученные твердофазным синтезом при 600°C. Установлено, что однофазные твердые растворы образуются в области составов $0 \leq x \leq 0.2$. Показано, что ионы Eu^{3+} полностью локализуются в позиции $Pb(1)$ структуры апатита.

Ключевые слова: структура апатита, твердый раствор, европий.

Введение

Ванадат натрия свинца состава $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ принадлежит к семейству соединений со структурой апатита. Одним из ключевых аспектов соединений данного семейства является способность их структурных единиц к замещению другими ионами, что приводит к образованию твердых растворов, состав которых может в зависимости от кристаллохимических факторов изменяться в широких пределах. Изменение состава твердого раствора, как правило, сопровождается и изменением его свойств, поэтому модифицирование соединений, путем замещения одних структурных единиц другими, является одним из подходов, используемых для получения новых материалов.

Соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ и твердые растворы на его основе обладают ионной проводимостью, вследствие чего являются потенциальными кандидатами для использования в топливных элементах в качестве твердых электролитов [1]. Целью данной работы является получение и исследование твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$, образование которых обусловлено протеканием замещения свинца на европий в структуре апатита по схеме: $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Eu^{3+} + O^{2-}$ (\square - вакансия). Такие твердые растворы могут использоваться не только в качестве твердых электролитов, но и в других областях применения соединений со структурой апатита, в которых они используются в качестве люминесцентных, лазерных, оптических материалов, сенсоров, катализаторов и т.д. [2-5].

Экспериментальная часть

Твердые растворы состава $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) получали методом твердофазных реакций при температуре 600°C. Стехиометрические количества исходных веществ PbO , Eu_2O_3 , Na_2CO_3 и NH_4VO_3 гомогенизировали в агатовой ступке, а затем прокаливали при температуре 300°C (3 часа) и 600°C. Прокаливание при последней температуре осуществляли до достижения постоянства фазового состава. Суммарное время прокаливания при температуре 600°C составило 67 часов.

Рентгенографические исследования образцов выполняли на ДРОН-3М дифрактометре (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр). Определение фазового состава проводили с использованием базы данных pdf-2 и программы Match (ICDD).

Параметры элементарной гексагональной ячейки структуры апатита рассчитывались методом наименьших квадратов по 16 однозначно индексируемым рефлексам, кремний использовался в качестве внешнего эталона. При уточнении кристаллической структуры методом Ритвельда (программа FULLPROF.2k (версия 3.40) [6] с графическим интерфейсом WinPLOTR [7]) использовался массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2θ), шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке соответственно составляли 0.05° и 3 секунды.

Растровый электронный микроскоп JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments) использовали для анализа элементного состава и распределения элементов по поверхности зерен образца.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что однофазные твердые растворы образуются в области составов $0 \leq x \leq 0.2$. В этой области составов на рентгенограммах присутствуют только рефлексы фазы со структурой $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ (рис.1а). В области $x > 0.2$ на рентгенограммах кроме рефлексов фазы структуры апатита присутствуют также рефлексы фазы EuVO_4 , относительная интенсивность которых возрастает с увеличением содержания европия в смеси исходных веществ.

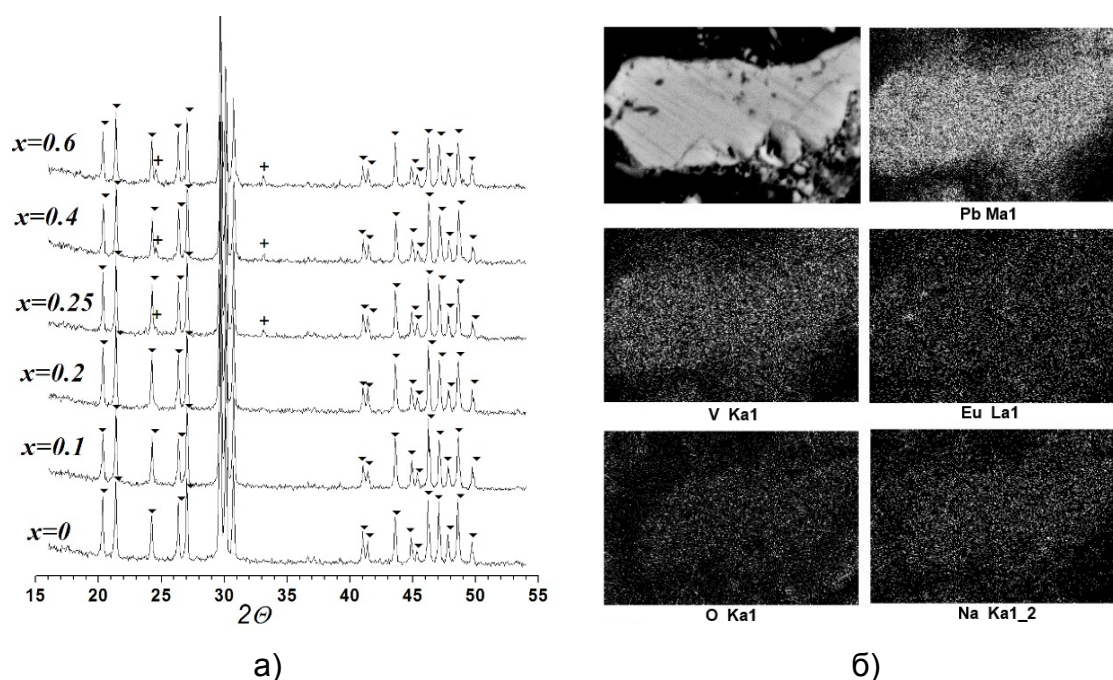


Рис.1 а) Рентгенограммы образцов состава $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$, синтезированных при 600°C на протяжении 67 часов; ▼ – фаза со структурой $\text{NaPb}_4(\text{VO}_4)_3$; + – фаза EuVO_4 ; б) распределение элементов по поверхности образца $\text{Pb}_{7.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{0.1}$, полученное в характеристическом рентгеновском излучении.

Образование однофазных твердых растворов состава $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ также подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии, согласно которой экспериментально установлено

содержание химических элементов в образцах состава $x = 0.0$ и 0.2 согласуется с теоретически рассчитанными значениями (таблица 1). Кроме того, наблюдается равномерное распределение всех химических элементов по поверхности образца (рис.1б).

Вхождение европия в структуру апатита сопровождается изменением параметров элементарных ячеек, значения которых для образцов однофазной области представлены в таблице 2. Увеличение содержания европия в твердом растворе приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что обусловлено различием в величинах ионных радиусов Pb^{2+} ($1,35 \text{ \AA}$) и Eu^{3+} ($1,20 \text{ \AA}$).

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов состава $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ (масс. %)

x	Pb		Na		Eu		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
0,2	69,70	67,80	1,74	1,93	0,99	1,27	13,83	12,82	13,53	16,18

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Na_2Eu_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Состав, x	a (Å)	c (Å)
0	$10,0569 \pm 0,0012$	$7,3265 \pm 0,0011$
0,05	$10,0552 \pm 0,0010$	$7,3145 \pm 0,0010$
0,10	$10,0477 \pm 0,0010$	$7,3142 \pm 0,0012$
0,15	$10,0469 \pm 0,0010$	$7,3115 \pm 0,0012$
0,20	$10,0465 \pm 0,0011$	$7,3109 \pm 0,0012$

С кристаллохимической точки зрения состав всех соединений семейства апатита может быть представлен в виде общей формулы $[M(1)]_4[M(2)]_6(ZO_4)_6X_2$. Из представленной формулы видно, что в структуре апатита существует две структурно-неэквивалентные катионные позиции M(1) и M(2). Позиция M(1) координируется девятью атомами кислорода, входящими в состав тетраэдров ZO_4 . Катионы, находящиеся в позиции M(2), образуют треугольники, которые повернуты друг относительно друга на 60° , и формируют вдоль оси z канал, в котором и располагаются анионы позиции X структуры апатита. Катионная позиция M(2) координируется шестью атомами кислорода, входящих в состав тетраэдров ZO_4 , и одним анионом X канала. Когда структура является лакунарной — в канале отсутствуют анионы, как, например, в случае $Pb_8Na_2(VO_4)_6$, то вместо аниона позиции X находится стереохимически-активная пара электронов иона Pb^{2+} . Способность ионов перемещаться по

каналу структуры обуславливает наличие ионной проводимости у соединений данного семейства.

Уточнение методом Ритвельда особенностей кристаллической структуры соединения $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ показало (факторы достоверности R_B , R_F , R_P , R_{WP} и χ^2 составили соответственно 7.86, 6.88, 7.85, 10.1, 1.63), что ионы натрия преимущественно локализируются в позиции M(1) структуры. Позиция M(1) заселена на 41,5% атомами натрия и на 58,5% свинца, в то время как позиция M(2) заселена на 5,7% атомами натрия и на 94,3% свинца. Аналогичное распределение атомов щелочного металла по катионным позициям использовалось и при уточнении особенностей кристаллической структуры европий-содержащих твердых растворов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа образца состава $Pb_{7.8}Eu_{0.2}Na_2(VO_4)_6O_{0.1}$ (факторы достоверности R_B , R_F , R_P , R_{WP} и χ^2 составили соответственно 3.83, 4.51, 6.37, 8.39, 1.38) позиция M(1) заселена на 41,5% атомами натрия, 53,5% свинца и 5,0% европия, а позиция M(2) – 94,3% атомами свинца и 5,7% натрия. Таким образом, атомы европия полностью располагаются в позиции M(1) структуры, что согласуется с данными по заселенности атомов редкоземельных элементов в ванадатах со структурой апатита [8].

На основании значений координат атомов, полученных при уточнении кристаллической структуры, были рассчитаны величины межатомных расстояний, некоторые из которых представлены в таблице 3.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Состав	$Pb_8Na_2(VO_4)_6$	$Pb_{7.8}Eu_{0.2}Na_2(VO_4)_6O_{0.1}$
<Pb(1)–O(1-3)>	2,75(1)	2,70(1)
<Pb(2)–O(1-3)>	2,54(1)	2,59(1)
Pb(2)–O(4)	-	2,537(5)
Pb(2)–Pb(2)	4,405(7)	4,394(7)

Как видно из таблицы, величина среднего межатомного расстояния <Pb(1)–O(1-3)> при замещении свинца на европий уменьшается, что связано с различием в величинах размеров и зарядов ионов Pb^{2+} и Eu^{3+} . Меньший по размеру и больший по заряду ион Eu^{3+} сильнее поляризует и притягивает к себе ионы кислорода, входящие в его координационное окружение, что и приводит к уменьшению указанного среднего межатомного расстояния. Увеличение среднего расстояния <Pb(2)–O(1-3)> и уменьшение расстояния Pb(2)–Pb(2) можно объяснить появлением в каналах структуры ионов кислорода. Это увеличивает координационное число для части ионов Pb(2) с 6 до 7, что приводит к возрастанию размеров их координационных полиэдров. Кроме того, расположенные в каналах ионы кислорода взаимодействуют с тремя ионами Pb(2), что уменьшает расстояние между последними.

Таким образом, образование однофазных твердых растворов $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ протекает в области составов $0 \leq x \leq 0,2$. Увеличение содержания европия в твердом растворе сопровождается уменьшением

параметров элементарной ячейки. В кристаллической структуре апатита ионы европия локализуются в позиции Pb(1).

Список использованной литературы

1. Chakroun-Ouadhour E. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour R. Ternane, D. Ben Hassen-Chehimi, M. Trabelsi-Ayadi // Materials Research Bulletin. – 2008. - vol.43. - P. 2451-2456.
2. Grossin D. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects / D.Grossin, S.Rollin-Martinet, C.Estournès, F. Rossignol, E. Champion, C. Combes, C. Rey, C. Geoffroy, C. Drouet // Acta Biomaterialia. – 2010. - vol. 6, no. 2. - P. 577-585.
3. Zhang J. Luminescence of Ce³⁺-activated chalcogenide apatites Ca₁₀(PO₄)₆Y (Y = S, Se) / J.Zhang, H.Liang, R.Yu, H. Yuan, Q. Su // Materials Chemistry and Physics. – 2009. - vol. 114, no. 1. - P. 242-246.
4. Yoshioka H. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions / H.Yoshioka, Y.Nojiiri, S.Tanase // Solid State Ionics. – 2008. - vol. 179, no. 38. - P. 2165-2169.
5. Kale S. 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.
6. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
7. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona. - 2000. - P. 118.

Надійшла до редколегії 04.03.2014.

Т.М. Саванкова, О.В. Ігнатюв, Д.М. Уточкин, Є.І. Гетьман СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу порошку, а також скануючої електронної мікроскопії досліджено тверді розчини складу $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$, які було синтезовано методом твердофазних реакцій за температури 600 °С. Встановлено, що однофазні тверді розчини утворюються в області $0 \leq x \leq 0.2$. Показано, що іони Eu^{3+} повністю локалізуються в позиції Pb(1) структури апатиту.

Ключові слова: структура апатиту, твердий розчин, европій.

T.M. Savankova, A.V. Ignatov, D.M. Utochkin, E.I. Getman SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$

Solid solutions $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ were synthesized by solid state reaction method at 600 °C. The obtained samples have been investigated by X-ray powder diffraction and SEM methods. It was established that single-phase solid solutions are formed up to $x=0.2$. The crystal structure refinement by Rietveld method was shown that Eu^{3+} ions are located in Pb(1) site of the apatite structure. The increasing of Eu^{3+} content in solid solution leads to decreasing of unit cell parameters as well as to decreasing of average interatomic distance in Pb(1) polyhedron and increasing average interatomic distance in Pb(2) polyhedron of the apatite structure.

Keywords: apatite structure, solid solution, europium.

Саванкова Татьяна Михайловна — аспирант кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина. E-mail: stm_88@mail.ru.

Ігнатюв Алексей Владимирович — канд.хим.наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина. E-mail: a.ignatov@donnu.edu.ua.

Уточкин Даниил Михайлович — студент, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина. E-mail: mixal4777@mail.ru.

Гетьман Евгений Иванович — доктор хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии, Донецкий национальный университет, Донецк, Украина. E-mail: e.getman@donnu.edu.ua.