

16. Murata K. Preparation of Tetraethylammonium Hexamolybdate by the Use of Extraction Method / K. Murata, E. Yamamoto, S. Ikeda // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1983. — V. 56. — P. 941–942.
17. Strong J.B. A New Class of Functionalized Polyoxometalates: Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Organoimido Derivatives of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ / J.B. Strong, G.P.A. Yap, R. Ostrander, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R. Thouvenot, P. Gouzerh, E.A. Maata // J. Am. Chem. Soc. — 2000. — V. 122. — P. 639–649.
18. Qi Li Shi-Wei Zhang. A New Organic-Inorganic Charge-transfer Salt $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ — Synthesis, Properties and Crystal Structure / Qi Li, Shi-Wei Zhang // J. Anorg. Allg. Chem. — 2005. — V. 631. — P. 645–648.
19. Покорин В.С. Применение ЭВМ в потенциометрических исследованиях комплексных электролитов / В.С. Покорин // Изв. вузов: Цв. металлургия. — 1992. — № 5. — С. 168–171.
20. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. — Х.: Фолио, 2000. — 288 с.
21. Lyhamn L. Multicomponent Polyanions. 33. Single Crystal Raman Spectra of $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_{14}$ / L. Lyhamn // Acta Chem. Scand. A. — 1982. — V. 36. — P. 595–603.
22. Fuchs. J. Über neuere Polymetalle / J.Fuchs // Z. Naturforsch. — 1973. — № 28 B. — S. 389–404.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Сазонова О.І., Білоусова К.Є., Розанцев Г.М., Щепіна Н.Д., 2012

УДК 546.284:549.753

Е.И. Гетьман, Е.В. Борисова, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов (Донецкий национальный университет)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Получен и изучен методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии силикат натрия и гадолиния $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ со структурой апатита. Методом Ритвельда установлено, что атомы натрия в структуре расположены в позиции 4f. Атомы кислорода O(4) располагаются в каналах структуры в центрах треугольников из Gd(2). Наличие достаточно больших расстояний Gd – Gd (3,85 Å) свидетельствует о возможности существования люминесцентных свойств.

Ключевые слова: структура апатита, силикат натрия и гадолиния, алгоритм Ритвельда.

Отриманий та досліджений методами рентгенофазового аналізу та електронної растрової спектроскопії силікат натрію та гадолінію $\text{NaGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ зі структурою апатиту. Показано, що при керамічному методі синтезу за обраною методикою сублімація натрій оксиду не відбувається. Методом Ритвельда встановлено, що атоми натрію в структурі розміщуються впорядковано (в позиції 4f). Атоми O(4), що не входять до складу іонів силікату, розміщуються в центрах трикутників з Gd(2). Достатньо велика відстань Gd – Gd (3,85 Å) свідочує про можливість існування люмінесцентних властивостей.

Ключові слова: структура апатиту, силікат натрію та гадолінію, 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. Однако они характеризуются высокими температурами синтеза и спекания — до 1700°C [7]. В связи с этим, представляет интерес изучение силикатов щелочных металлов и РЗЭ у которых эти температуры ниже и которые могут быть использованы также при создании люминесцентных и лазерных материалов [8].

Экспериментальная часть

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава образцов составляла $1\text{--}2^\circ/\text{мин}$ (2θ). Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы. Интервал углов, выбранных для расчета, составлял от 15 до 80° (2θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно $0,05^\circ$ и 3 секунды. Уточнение проводили с применением программы FULLPROF.2k (версия 3.40) [9] с графическим интерфейсом WinPLOTR [10].

На растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) получены микрофотографии образцов и распределение элементов по их поверхности.

В качестве исходных реагентов для синтеза использовали: Gd_2O_3 квалификации «чда», Na_2CO_3 — «о.с.ч.». Третьим реагентом был наноматериал «Орисил» — высокодисперсный, высокоактивный,

аморфный диоксид кремния с размером частиц $10\text{--}40$ нм, применение которого способствовало интенсивному протеканию реакции при более низкой температуре, что в свою очередь способствовало предотвращению возгонки оксида натрия. Взвешивание образцов проводили на электронных весах с точностью до $0,0002$ г. Навеску шихты перемешивали в агатовой ступке в течение 30 минут, затем прокаливали в алундовых тиглях при 800°C (16 ч) и 1100°C с промежуточными перетираниями спека через каждые 20 часов до получения однофазного апатита (всего 120 ч).

Обсуждение результатов

В указанных условиях синтеза достигается удовлетворительная гомогенизация образцов за счет диффузии компонентов. По данным электронной микроскопии элементы практически равномерно распределены по поверхности частицы, что свидетельствует об образовании однородного образца. Имеющаяся неравномерность связана с его рельефом.

На рентгенограмме образца, прокаленного в указанных выше условиях, присутствуют только отражения от структуры апатита (рис.1).

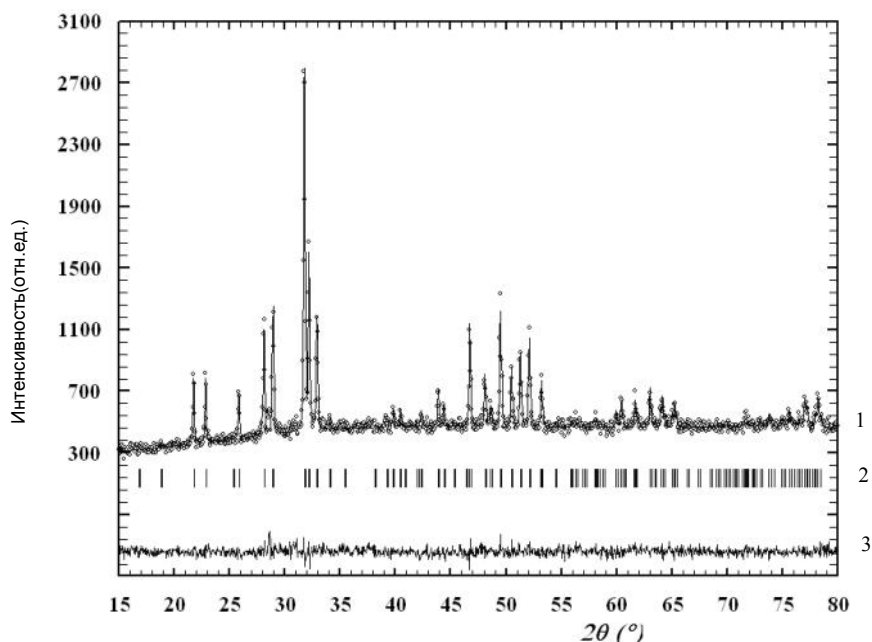


Рис.1. Экспериментальная (1, точки), вычисленная (1, линия), разностная линия (3) рентгенограммы, и положения брегговских рефлексов (2)

Для структуры апатита характерно наличие двух структурно-неэквивалентных позиций в катионной подрешетке условно обозначаемых Me(1) и Me(2) с кратностью 4 и 6 соответственно. Позиция Me(1) имеет окружение из девяти атомов кислорода, образующих девятивершинник. Координационное окружение позиции Me(2) составляют шесть атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров SiO_4 , и атомы O(4), расположенные в каналах структуры. Они образуют семивершинник. Также необходимо отметить, что полость в поли-

эдре Me(1) несколько больше чем в случае Me(2). Позиции Me(2) образуют равносторонние треугольники [11].

Уточнение кристаллической структуры проводилось по 310/2 рефлексам с использованием в качестве исходной модели данных для структуры гидроксиапатита кальция [12]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры атомов B_{iso} и заполнение позиций G приведены в табл.1. Факторы достоверности: $R_P=0,0381$; $R_F=0,0849$; $R_{\text{wp}} = 0,0489$; Bragg R-factor = 0,0104; $\chi^2=1,20$.

Таблица 1. Координаты, изотропные тепловые параметры атомов B_{iso} и заполнение позиций G (пространственная группа $P6_3/m$, $a = 9,4195(8)$, $c = 6,8816(6)$, Å)

Атом	Позиция	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	G
Gd(1)	4f	2/3	1/3	-0,0002(61)	0,7(3)	3,05(4)
Na(1)	4f	2/3	1/3	-0,0002(61)	0,7(3)	0,95(4)
Gd(2)	6h	0,235(1)	0,998(2)	1/4	0,5(2)	5,95(4)
Na(2)	6h	0,235(1)	0,998(2)	1/4	0,5(2)	0,05(4)
Si	6h	0,390(5)	0,369(6)	1/4	1,7(9)	6
O(1)	6h	0,341(8)	0,488(7)	1/4	0,4(2)	6
O(2)	6h	0,596(7)	0,473(6)	1/4	0,4(2)	6
O(3)	12i	0,330(4)	0,250(4)	0,052(5)	0,4(2)	12
O(4)	2a	0	0	1/4	0,4(2)	2

Как видно из приведенных данных, атомы гадолиния преимущественно занимают места в семивершинниках (заселенность позиции 6h составляет 5,95(4)). Девятивершинники заселены атомами неодима в позиции 4f лишь частично (3,05(4)). Атомы натрия занимают места только в больших по размерам девятивершинниках (позиция 4f заселенность – 0,95(4)), что обусловлено большими их размерами по сравнению с атомами гадолиния. Атомы кислорода O(4), в отличие от фосфатов со структурой апатитов, располагаются в центрах треугольников из Gd(2), что по-видимому обусловлено большими размерами кремния по сравнению с

фосфором. Аналогичные результаты получены ранее для силиката $\text{Eu}_{8,18}\text{Na}_{1,08}(\text{SiO}_4)_6(\text{OH})_{1,62-2y}\text{O}_y$ [8], а также германатов со структурой апатита $\text{NaLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$ [13], $\text{NaPr}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$ и $\text{NaNd}_9\text{Ge}_6\text{O}_2$ [14]. Как и следовало ожидать, размеры координационного полиэдра для атомов Gd(1) несколько большие, чем для Gd(2) (средние расстояния Gd – O соответственно равны 2,587 и 2,442 Å (табл. 2), что обусловлено различием их координационных чисел – 9 и 7, а также, в данном случае, преимущественной локализацией ионов Na^+ , больших по размеру, чем Gd^{3+} , в положении Gd(1).

Таблиця 2. Некоторые межатомные расстояния (Å)

Атомы	Расстояния
Si – O(1)	1,41(11)
Si – O(2)	1,68(7)
Si – O(3)x2	1,67(4)
< Si – O >	1,608
Gd, Na(1) – O(1)x3	2,43(6)
Gd, Na (1) – O(2)x3	2,45(5)
Gd, Na (1) – O(3)x3	2,88(4)
< Gd, Na (1) – O(1,2,3)>	2,587
Gd(2) – O(1)	2,87(7)
Gd(2) – O(2)	2,39(6)
Gd(2) – O(3)x2	2,48(4)
Gd(2) – O(3)x2	2,23(4)
<Gd(2) – O(1,2,3)>	2,442
Gd (2) – O(4)	2,225(15)
Gd (2) – Gd (2)	3,85(3)

Наличие достаточно больших расстояния Gd – Gd (3,85 Å) свидетельствуют о возможности существования люминесцентных свойств [13].

Список использованной литературы

1. Chen X. 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, № 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. Gaft M. Luminescence of P^{3+} in minerals / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer // *Optical Materials*. — 1999. — Vol.13. — P. 71.
4. Wang. J. The photoluminescence and thermoluminescence properties of novel green long-lasting phosphorescence materials $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ / J. Wang, M. Zhang, Q. Zhang, W. Ding // *Applied Physics B*. — 2007. — Vol. 87, № 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-Regí // *Chem. Mater.* — 2005. — Vol.17. — P. 57–64.
6. Takashi N. Preparation and Electrical Properties of $\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{(1.5x-12)}$ (Ln: Nd, La) with Apatite Structure / N. Takashi, N. Keishi, I. Tadashi, T. Toshio // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2005. — Vol. 33, № 1. — P. 107–111.
7. 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 doctoral. 18 septembre 2008. — P. 1–124.
8. Guillot S. Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles sofc. Molecules et matière condensée, 29 septembre 2009. These de doctirat de lille. — P.1–224.
9. Rodriguez-Carvajal J. Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
10. Roisnel T. WinPLOT: 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.
11. Брег У. Кристаллическая структура минералов. / У. Брег, Г. Кларингбулл. — М.: Мир, 1967. — 390 с.
12. 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, № 84. — P. 1406–1414.
13. León-Reina L. Single-Crystal Growth and Structure Determination of a New Oxide Apatite, $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ / L. León-Reina, M.C. Martín-Sedeño, E.R. Losilla // *J. Solid State Chem.* — 1998. — P. 304–309.
14. Guillot S. Local relaxation in lanthanum silicate oxyapatites by raman scattering and mas-nmr / S. Guillot, S. Beaudet-savignat, S. Lambert // *journal of raman spectroscopy*. — 2011. — Vol. 42. — P. 1455.

Надійшла до редколегії 06.03.2012.

© Гетьман Е.И., Борисова Е.В., Лобода С.Н., Игнатов А.В., 2012