

УДК 546.41:544.228

А. В. Игнатов, А. О. Жегайло, Д. М. Уточкин, К. И. Колесникова

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ СВИНЦА КАЛЬЦИЕМ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВОЙНОГО ВАНАДАТА НАТРИЯ СВИНЦА $Pb_8Na_2(VO_4)_6$

Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено образование однофазных твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в области $0 \leq x \leq 3$ при замещении свинца кальцием в структуре двойного ванадата натрия свинца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. С увеличением степени замещения происходит уменьшение проводимости твердого раствора и возрастание его энергии активации проводимости.

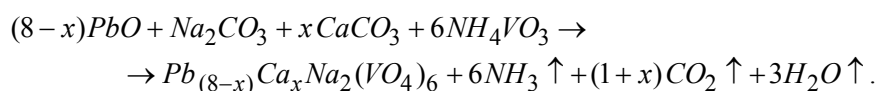
Ключевые слова: твердый раствор, проводимость, апатит, кальций, ванадат натрия свинца.

Введение. Среди веществ, которые широко используются в современной технике, особое место занимают соединения со структурой апатита с общей формулой $M_{10}(AO_4)_6X_2$. В качестве M могут выступать различные катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и др., $A = Si^{4+}$, Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} и т.д., $X = OH^-$, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , вакансии и другие группы [1, 2]. Одной из важнейших характеристик соединений семейства апатитов является способность к замещению структурных единиц другими ионами, в результате чего образуются твердые растворы. Изменение состава твердого раствора обычно сопровождается изменением его свойств, поэтому модификация соединений, путем замещения одних структурных единиц другими, является одним из методов создания новых функциональных материалов с более высоким уровнем заданных свойств.

Благодаря наличию в структуре апатита каналов, некоторые соединения данного семейства обладают проводимостью. Вид проводимости и ее величина зависят от их химического состава апатитов, например, проводимость $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – протонная [3], $Ca_{8,5}La_{1,5}(VO_4)_6O_{1,75}$ – анионная (O^{2-}) [4], $Pb_8K_2(VO_4)_6$ – катионная (K^+), $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – смешанная (e^- и OH^-) [5]. Изоморфные замещения в структуре апатита могут приводить как к изменению величины проводимости, так и вида проводимости. Так изменение состава твердых растворов $Pb_8K_{(2-x)}Na_x(PO_4)_6$ [6] и $Pb_8Na_{(2-x)}Ag_x(PO_4)_6$ [7] сопровождается изменением величины их проводимости, а в системах $Pb_{(8-x)}Na_2Nd_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$ [8] и $Ca_{(10-x)}M_2(PO_4)_{(6-x)}(SO_4)_xF_2$ ($M = Li, Na$) [9, 10] изменяется не только величина проводимости, но и ее вид. Целью данной работы является изучение влияния изоморфного замещения на электрофизические свойства твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$.

Экспериментальная часть. Для синтеза образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 3$) в качестве исходных веществ использовали оксид свинца PbO (квалификация «х.ч.»), карбонат натрия Na_2CO_3 (квалификация «ч.»); метаванадат аммония NH_4VO_3 (квалификация «ч.д.а.»); карбонат кальция $CaCO_3$ (квалификация «о.с.ч.»).

Получение образцов указанного состава проводили методом твердофазного синтеза в предположении протекания взаимодействия по реакции:



Смеси, взвешенных на аналитических весах навесок исходных веществ, гомогенизировались в агатовой ступке в течение 30 минут, после чего прокаливались при 300 °С и 500 °С в течение одного часа при каждой температуре. Синтез проводили при температуре 600 °С. После каждого прокаливания при температуре синтеза образцы исследовались методом рентгенофазового анализа для контроля полноты протекания реакции. Синтез образцов проводили до достижения постоянства фазового состава, суммарное время прокаливания при температуре 600 °С составило 32 часа.

Рентгенофазовый анализ проводили на ДРОН-3М дифрактометре (CuK_α , Ni-фильтр) в интервале $16 - 54^\circ$ (2θ). Параметры элементарной ячейки полученных твердых растворов рассчитывались мето-

дом наименьших квадратов по 17 однозначно индицируемым рефлексам, кремний использовался в качестве внешнего эталона.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия) с целью определения элементного состава поликристаллических образцов, размеров их зерен и распределения элементов по поверхности зерен. Различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для данного метода анализа в подобных системах.

Для определения удельной проводимости синтезированные поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 0,8 см под давлением 120 МПа и спекались при температуре 600 °С на протяжении 50 часов. Серебряные электроды наносились с обеих сторон на лицевые части таблеток. Измерения удельного сопротивления проводили при нагревании образцов от 300 до 600 °С со скоростью 2°/мин на измерителе параметров LCR DE-5000 в интервале частот 1 Гц – 100 кГц.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) все полученные образцы являются однофазными (на рентгенограммах всех образцов присутствуют только рефлексы фазы структуры $Pb_8Na_2(VO_4)_6$) и характеризуются величинами параметров элементарных гексагональных ячеек, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1
Параметры элементарных ячеек твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	10,063	7,329
0,5	10,067	7,307
1,0	10,054	7,276
1,5	10,060	7,249
2,0	10,064	7,225
2,5	10,070	7,190
3,0	10,059	7,160

Как видно из табл. 1, с увеличением содержания кальция в твердом растворе параметр a элементарной ячейки практически не изменяется, в то время как параметр c существенно уменьшается. Уменьшение параметра c элементарной ячейки подтверждает вхождение ионов кальция в структуру твердого раствора и объясняется меньшим ионным радиусом Ca^{2+} (1,14 Å, здесь и далее размеры взяты для координационного числа 6) в сравнении с ионным радиусом Pb^{2+} (1,33 Å) [11]. Таким образом, замещение свинца на кальций в структуре $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ приводит к сжатию элементарной ячейки структуры апатита.

Исследование образца состава $Pb_{5,5}Ca_{2,5}Na_2(VO_4)_6$ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученный порошок является мелкодисперсным, размеры агрегатов составляют 3–10 мкм, а зерен – около 1,0 мкм (рис. 2), все элементы равномерно распределены по поверхности частиц, тем самым свидетельствуя об образовании однородного образца (рис. 3).

Таким образом, результаты исследований методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о получении однородных поликристаллических образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$, относительная плотность керамики которых после спекания составляла от 87 до 94 % от их теоретических значений (табл. 2).

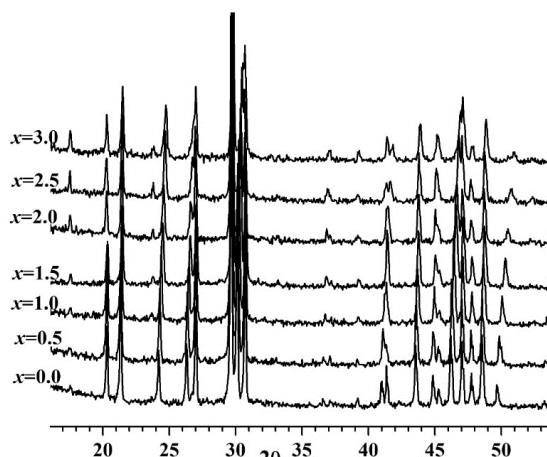


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

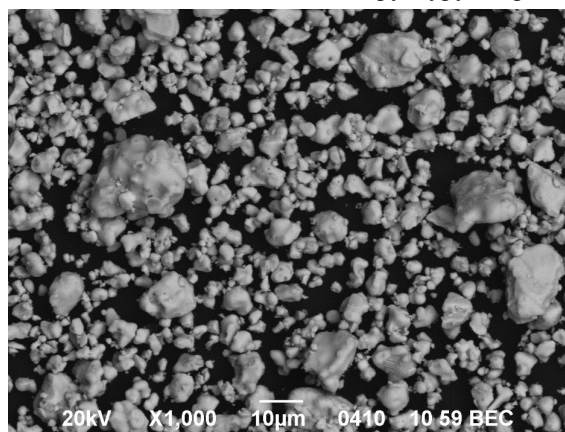


Рис. 2. Микрофотография образца системы $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ ($x = 2,5$) $\times 1000$

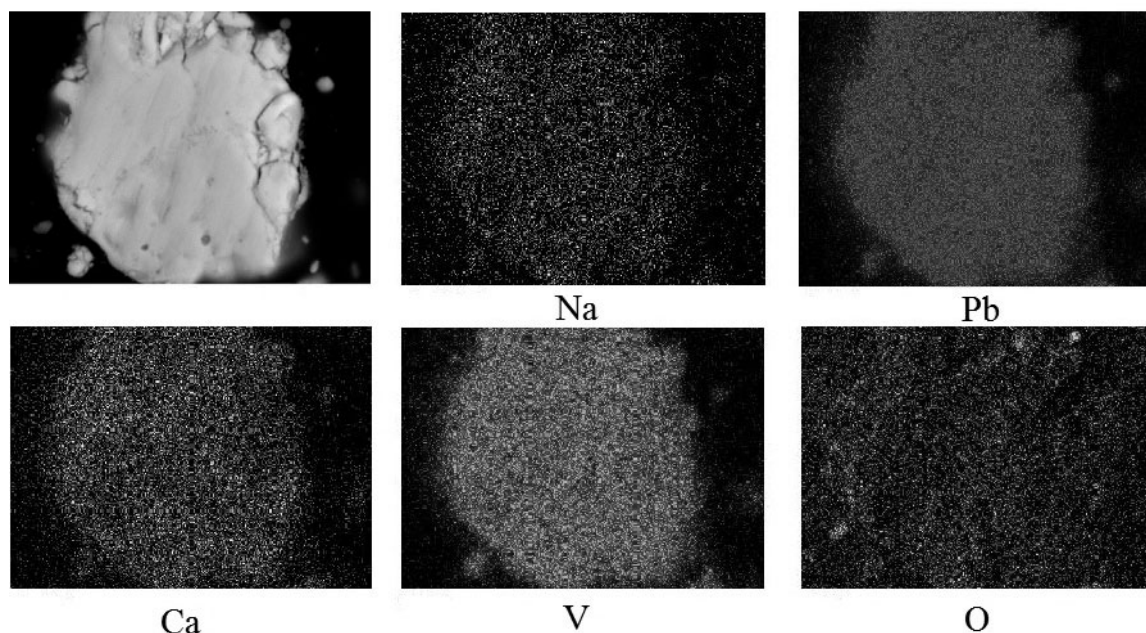


Рис. 3. Микрофотография образца состава $Pb_{5,5}Ca_{2,5}Na_2(VO_4)_6$ и распределение элементов по его поверхности, полученное в характеристическом рентгеновском излучении

Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ (масс. %)

Таблица 2

x	V		Pb		Ca		Na		O	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
0	13,62	12,77	69,99	69,26	–	–	1,93	1,92	14,46	16,05
2,5	16,41	15,47	57,97	57,69	5,51	5,07	3,87	2,33	16,23	19,44

Измерение электрофизических свойств твердых растворов показало, что ниже температуры 350 °С проводимость образцов ничтожно мала, а в интервале температур 350–600 °С проводимость возрастает с увеличением температуры. Проводить измерения проводимости при температурах выше 600 °С не имеет смысла, поскольку при этом, как соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$, так и твердые растворы на его основе разлагаются. С увеличением содержания кальция в твердом растворе происходит уменьшение проводимости. В качестве примера в табл. 3 представлены значения удельной проводимости некоторых твердых растворов при температуре 550 °С.

Таблица 3
Удельная проводимость ($Ом^{-1} \cdot см^{-1}$) образцов системы $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ при температуре 550 °С

x	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 кГц
0	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$
0,5	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$
1,5	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$4,39 \cdot 10^{-6}$	$5,98 \cdot 10^{-6}$
3,0	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$

Построенные по полученным данным графики зависимости $\log \sigma$ от $1000/T$ (рис. 4) характеризуются наличием прямолинейных участков, каждый из которых подчиняется уравнению Аррениуса. На характер вышеуказанных зависимостей влияет содержание кальция в твердом растворе. Как видно из рис. 4 на зависимости для образца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ присутствуют два прямолинейных участка. Один участок описывает примесную проводимость образца (справа на графике) при относительно не высоких температурах, другой – собственную проводимость (слева на графиче-

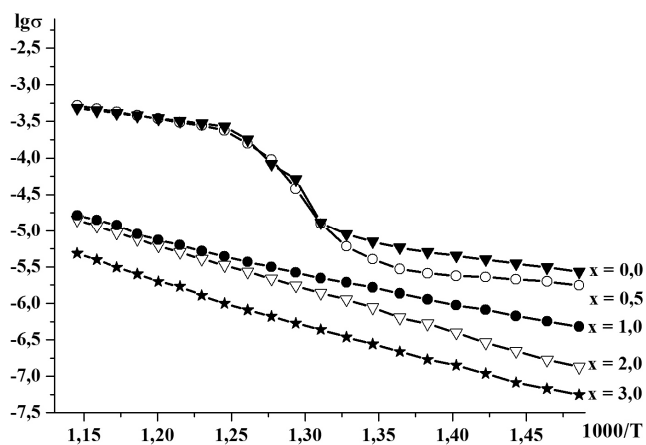


Рис. 4. Зависимость $\log \sigma$ от $1000/T$ для $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

ке) при более высоких температурах. Между двумя прямолинейными участками на графике находится область перегиба, которая характеризует переход от примесной проводимости к собственной.

Введение небольших количеств (до $x \leq 0,5$) атомов кальция в структуру твердого раствора практически не сказывается на характере логарифмической зависимости проводимости от обратной температуры, в то время как при более существенной степени замещения свинца на кальций характер зависимости существенно изменяется и электропроводность уменьшается на 2 порядка. Для образцов состава $x \geq 1,0$ на графиках зависимости практически отсутствует область перегиба.

По тангенсу угла наклона прямолинейного участка в области температур собственной проводимости (интервал температур 520–600 °С) были рассчитаны энергии активации проводимости, которые представлены в табл. 4. Как видно из таблицы увеличение содержания кальция в твердом растворе приводит к возрастанию энергии активации проводимости.

Соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ кристаллизуется в гексагональной решетке (пространственная группа $P6_3/m$). В структуре данного соединения катионы заселяют две структурно-неэквивалентные позиции М1 (кратностью 4) и М2 (кратностью 6). Проведенные ранее исследования структуры данного соединения показали, что катионная позиция М1 поровну заполнена ионами свинца и натрия, в то время как позиция М2 заселена исключительно ионами свинца [12–14]. Кроме того, в структуре соединения $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ существуют два канала. Узкий канал (или канал 1) образован катионами, располагающимися в позиции М1 структуры. Широкий канал (или канал 2) проходит через центры треугольников, в вершинах которых располагаются катионы положения М2 структуры апатита. Ранее было показано, что соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ является ионным проводником, поскольку проводимость данного соединения обусловлена перемещением ионов натрия по каналам структуры [13]. Замещение большего по размерам свинца на меньший по размерам кальций приводит к сжатию кристаллической решетки (следовательно, и к сжатию каналов структуры), вследствие чего затрудняется передвижение ионов натрия. Это приводит как к уменьшению проводимости образцов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ с увеличением содержания кальция в них, так и к повышению энергии активации проводимости.

Выводы. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено образование однофазных твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в области $0 \leq x \leq 3$, образование которых обусловлено протеканием замещения свинца на кальций в соединении $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. Установлено, что увеличение содержания кальция в твердом растворе приводит к уменьшению проводимости образцов и к возрастанию величины энергии активации проводимости, что связано с сжатием каналов структуры апатита, которое в свою очередь затрудняет перемещение ионов натрия по этим каналам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuanming Pan. Composition of Apatite-Group Mineral – chemistry of apatites / Yuanming Pan, Michael E.Fleet // Mineralogical magazine. – 1993. – Vol. 6. – P. 709–719.
2. The crystal structure of the lacunar apatite $NaPb_4(PO_4)_3$ / Mohamed El Koumiri, Shuji Oishi, Shoichi Sato et al. // Materials Research Bulletin. – 2000. – Vol. 35. – P. 503–513.
3. Electrical behavior of hydroxyapatites $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (M = Ca, Pb, Ba) / A. Laghzizil, N. Elherch, A. Bouhaouss et al. // Materials Research Bulletin. – 2001. – Vol. 36. – P. 953–962.
4. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite / H. Benmoussa, M. Mikou, A. Bensaoud et al. // Materials Research Bulletin. – 2000. – Vol. 35. – P. 369–375.
5. Takahashi T. Electrical conductivity of some hydroxyapatites / T. Takahashi, S.Tanase, O.Yamamoto // Electrochimica Acta. – 1978. – Vol. 23. – P. 369–373.
6. Laghzizil A. Cationic conductivity and structural studies in the $Pb_8K_{2-x}Na_x(PO_4)_6$ system / A. Laghzizil, P. Barbour, A. Bouhaouss // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 128. – P. 177–181.
7. Solution solide d'apatites de plomb, d'argent et de sodium : synthese, caracterisation structurale et proprietes electriques / M. Mehnaoui, R. Ternane, A. Madani et al. // J. Phys. IV France. – 2004. – Vol. 122. – P. 135–140.
8. Synthesis, haracterization and electrical properties of $Pb_{(8-x)}Na_2Nd_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$ solid solutions / E. I. Getman, T. M. Savankova, A. V. Ignatov et al. // Functional materials. – 2014. – No 3. – P. 247–253.
9. Ionic conductivities of lithium fluorapatites / A. Laghzizil, S. El Hajjaji, A. Bouhaouss et al. // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 126. – P. 245–250.

10. Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites / A. Laghzizil, A. Bouhaouss, P. Barboux et al. // Solid State Ionics. – 1993. – Vol. 67. – P. 137–143.
11. 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.
12. 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. // J. Solid State Chem. – 1998. – Vol. 141. – P. 373–377.
13. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour, R. Ternane, D. Ben Hassen-Chehimi et al. // Mat. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 2451–2456.
14. Сироткин С. П. Двойные ванадаты свинца и некоторых щелочных металлов / С. П. Сироткин, Ю.В. Обозненко, Н. Н. Невский // Журн. неорг. хим. – 1989. – Т. 34, № 12 – С. 3004–3007.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методами рентгенофазового аналізу та сканувальної електронної мікроскопії встановлено утворення однофазних твердих розчинів $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в області $0 \leq x \leq 3$ при заміщенні Плюмбуму Кальцієм в структурі подвійного ванадату плюмбуму натрію $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. Зі зростанням ступеня заміщення відбувається зменшення провідності твердого розчину та збільшення його енергії активації провідності.

Ключові слова: твердий розчин, провідність, апатит, Кальцій, натрію плюмбуму подвійний ванадат.

SUMMARY

The formation of single-phase solid solutions $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ in the range $0 \leq x \leq 3$ was defined by X-ray powder diffraction and scanning electronic microscopy method when occurring the substitution lead for calcium in the structure of double lead sodium vanadate $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. The conductivity of solid solution is decreased and the activation energy of conductivity is raised while increasing the degree of substitution lead for calcium.

Keywords: solid solution, conductivity, apatite, calcium, double lead sodium vanadate.