

РЕЗЮМЕ. Побудовано обмежену діаграму плавкості багатоконпонентної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$. У дослідженому діапазоні концентрацій гранатоутворюючих оксидів визначені теплоти плавлення розчинника і граната в розчині–розплаві. При концентраціях граната вище евтектичної ідентифіковані продукти кристалізації в системі.

SUMMARY. The limited melting diagram of the multicomponent system of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$ was built. In the explored range of concentrations of garnet-forming oxides the melting heats of the solvent and garnet in solution-melt were calculated. At the garnet concentrations higher than eutectic concentration the products of crystallization in the system was identified.

1. Zhang L.L. Magnetic ceramics for UHF applications, literature rev. of CISM, USA (3 August 2005).
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, №12. -С. 80—83.

3. Моренко В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 2008.
4. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов–расплавов. -М.: Наука, 1978.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа / Отв. ред. проф. Н.К. Воскресенская. -М.: Наука, 1976.
6. Виттинг Л.М. Высокотемпературные растворы–расплавы. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
7. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-693.
8. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-1433.
9. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер.2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
10. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Appl. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
11. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.

Донецкий национальный университет

Поступила 16.02.2009

УДК 546.41.185

В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАЛЬЦИЕВЫХ АПАТИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Методами количественного рентгеновского фазового анализа и ИК-спектроскопии изучено влияние условий синтеза в солевом расплаве (состав солевого расплава, температура, состав шихты) на структурные особенности синтезируемых кальциевых гидроксо- и фтороапатита. Установлено, что уменьшение температуры до 500—700 °С способствует синтезу стехиометрических материалов. Дальнейшее снижение температуры приводит к возрастанию дефектности структуры.

Состав кальциевых апатитов записывается общей формулой вида $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где X — F, OH, Cl и т.д. Их синтезируют двумя основными методами — термогидролизом при высоких температурах и взаимодействием в водных растворах [1, 2]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Ранее [3—6] разработаны способы синтеза кальциевых гидроксоапатита (СаГАП) и фтороапатита (СаФАП) в солевых (хлоридном и карбонатном) расплавах, показана их высокая воспроизводимость и надежность. Однако данных качественного рентгеновского фазового анализа (РФА) не-

достаточно для установления особенностей структуры получаемых материалов, тем более, что разрабатываются и другие варианты синтеза в расплавах. С целью дальнейшего снижения температуры синтеза предпринята попытка перейти от хлоридного и карбонатного расплавов как сред синтеза к нитратному (эвтектика $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$) расплаву с рабочей температурой 350 °С. Неясным остается вопрос о стехиометрии, дефектах структуры, замещении (частичном) структурных элементов СаГАП и СаФАП на компоненты расплава либо шихты, а также о наличии побочных продуктов взаимодействия.

© В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова, 2009

Цель данной работы — с помощью разных методов физико-химического анализа изучить влияние условий синтеза кальциевых апатитов в солевом расплаве на их структурные особенности и свойства.

Для выяснения указанных вопросов нами использованы методы количественного РФА порошков в приближении Ритвельда [7], а также ИК-спектроскопии (пропускание и диффузное отражение). Для записи полнопрофильного дифракционного спектра порошков использована автоматизированная установка ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). ИК-спектры пропускания снимали по стандартной методике на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR-8400S, ИК-спектры диффузного отражения — на спектрофотометре Thermo Nicolet Nexus FTIR с использованием приставки диффузного отражения SMART Collector. В обоих случаях использовались запрессованные в матрицу KBr высокой

чистоты образцы исследуемых материалов.

Как следует из представленных данных РФА (таблица, рис. 1, 2), наиболее однородные продукты получают синтезом СаГАП и СаФАП из четырехкомпонентной шихты в хлоридном, а также в карбонатном расплавах (образцы 1, 5, 6). В этом случае образуются наиболее кристаллические образцы, о чем свидетельствует острота, четкость и разрешенность основных пиков дифрактограммы в диапазоне углов $2\theta=25\text{—}35^\circ$. При использовании двухкомпонентной шихты в синтезе СаГАП как в хлоридном, так и в нитратном расплаве получены многофазные образцы: в случае хлоридного расплава значительно содержание второй фазы, NaCaPO_4 (до 40 %) (таблица, образец 2), в случае нитратного расплава в качестве побочных продуктов образуются CaCO_3 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (суммарное содержание свыше 20 %) (таблица, образец 4). Кроме того, дифракционные пики, особенно в случае нитратного расплава, весьма размы-

Фазовый состав продуктов синтеза в солевых расплавах, параметры решеток фаз кальциевых апатитов

Образец	Состав расплава, температура, °С	Состав шихты	Параметры, Å		Фазовый состав
			<i>a=b</i>	<i>c</i>	
1	NaCl-KCl (1:1), 700	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO, CaCO_3 , NaPO_3	9.4718	6.8576	СаГАП (100 %)
2	NaCl-KCl (1:1), 700	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaPO_3	9.4199	6.8746	СаГАП (60 %), NaCaPO_4 (40 %)
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaPO_3	9.4148	6.8836	СаГАП (100 %)
4	$\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ (эвт.), 350	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaPO_3	9.4108	6.9077	СаГАП (77 %), CaCO_3 (15 %), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (8 %)
5	NaCl-KCl, 700	CaCl_2 , CaO, CaCO_3 , NaPO_3	9.6148	6.8723	СаХАП (100 %)
6	NaCl-KCl (1:1), 700	CaF_2 , CaO, CaCO_3 , NaPO_3	9.3735	6.8833	СаФАП (100 %)
7	NaCl-KCl (1:1), 700	CaF_2 , NaPO_3	9.3735	6.8882	СаФАП (58 %), <i>x</i> -фаза, куб, (42 %)
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , NaPO_3	9.3663	6.8800	СаФАП (100 %)
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , CaO, NaPO_3	9.3619	6.8894	СаФАП (100 %)
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$ (эвт.), 500	CaF_2 , Na_2CO_3 , NaPO_3	9.3651	6.8880	СаФАП (100 %)
13	$\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ (эвт.), 350	CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KPO_3	9.3595	6.8609	СаФАП (100 %)

Примечание. Стандартные значения параметров решеток для СаГАП: $a=b=9.4148$, $c=6.8723$; СаХАП: $a=b=9.6420$, $c=6.7756$; СаФАП: $a=b=9.3642$, $c=6.8811$ [1, 2, 8].

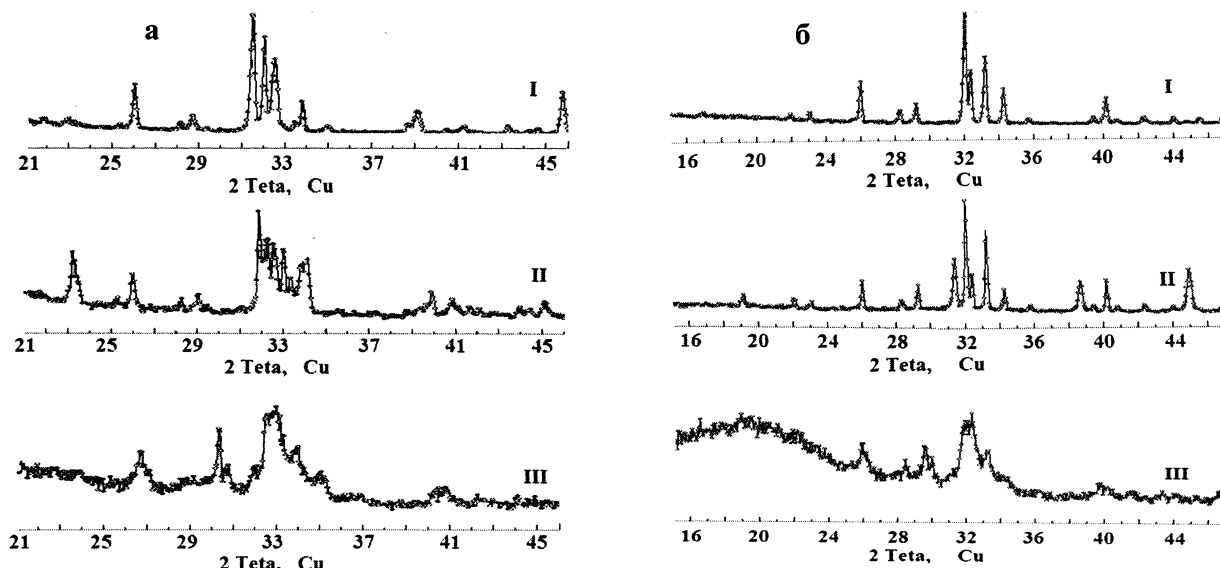


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов СаГАП (*a*) и СаФАП (*б*), синтезированных в различных условиях. *a*: I — образец 1; II — 2; III — 4; *б*: I — 6; II — 7; III — 11 (таблица).

ты и плохо разрешены на высоком общем фоне и присутствует выраженное аморфное гало в малоугловом диапазоне. Все это указывает на несовершенство кристаллов образующихся продуктов реакции.

В случае синтеза СаФАП из двух компонентов (образец 7) продукт реакции содержит, кроме СаФАП, еще и неидентифицированную фазу кубической структуры. Возможно, это фаза какого-либо из промежуточных продуктов синтеза [9].

Параметры решеток синтезированных кальциевых апатитов представлены в таблице. Обобщая представленные в ней результаты, следует отметить, что для большинства образцов параметры кристаллических решеток удовлетворительно совпадают со стандартными значениями. Заметное отличие параметров (*a*, *b* — в сторону увеличения, *c* — в сторону уменьшения) проявляется для СаГАП, синтезированного из четырех компонентов в хлоридном расплаве (образец 1, таблица). Это может быть результатом частичного замещения кальция в структуре СаГАП на другие ионы (в частности, на Sr^{2+} либо CO_3^{2-}). В пользу этого свидетельствует успешный синтез кальциевого хлороапатита (СаХАП) в хлоридном расплаве (таблица). (Справедливости ради следует отметить заметное отклонение параметров решетки синтезированного СаХАП от стандартных значений, что, в свою очередь, свидетельствует о частичном замещении ионов Sr^{2+} на OH^-).

Кальциевые фтороапатиты (образцы 6, 7), синтезированные в хлоридном расплаве, также обнаруживают увеличение параметров решетки *a* и *b* по сравнению со стандартом. Это может свидетельствовать о частичном замещении ионов F^- на ионы OH^- , CO_3^{2-} или/и Cl^- . Остальные образцы СаФАП обнаруживают хорошее соответствие параметров решетки со стандартом, что свидетельствует о достаточно высоком совершенстве кристаллической структуры (рис. 1, *б*). В то же время кальциевый фторогидроксиапатит, синтезированный при относительно низких температурах в нитратном расплаве, обладает необычайно малыми значениями параметров решетки. Если уменьшение параметра *c* в какой-то мере объяснимо за счет прогнозируемого замещения ионов F^- на OH^- -группы, то уменьшение параметров *a* и *b* объяснить затруднительно. Возможно, это вызвано низкой степенью кристаллического совершенства продукта либо небольшими размерами кристаллитов; косвенным подтверждением этому является уширение дифракционных пиков, их низкое разрешение и наличие выраженного аморфного гало в малоугловом диапазоне (рис. 1, *б*).

Интересным представляется сопоставление ИК-спектров апатитов, снятых в различных режимах (диффузного отражения и пропускания), поскольку первый из них больше отображает состояние поверхностных слоев зерен порошков, в то время как второй — брутто-состав. Например,

в случае СаГАП, как следует из рис. 2, пики поглощения OH^- , а также CO_3^{2-} , PO_4^{3-} -групп на ИК-спектре пропускания значительно слабее по сравнению с таковыми на ИК-спектре отражения, а также по сравнению с полосами поглощения PO_4^{3-} -групп. В спектре поглощения также отсутствует полоса в области $2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, присутствующая в спектре отражения и, видимо, отвечающая колебаниям связей в органических соединениях неизвестной природы и происхождения (очевидно, сорбированных на поверхности СаГАП).

ИК-спектры СаФАП (рис. 3) в целом подобны ИК-спектрам СаГАП; различие заключается в заметно более высокой интенсивности полосы поглощения CO_3^{2-} в случае СаФАП, что свидетельствует о большей степени замещения PO_4^{3-} -групп (поскольку положение пиков в полосе CO_3^{2-} существенно не отличается). Интересным фактом представляется появление острого пика поглощения OH^- при 3537 см^{-1} (его некоторое смещение, видимо, обусловлено водородной связью $\text{OH}^- \cdots \text{F}^-$ [1]). Отсюда можно заключить, что имен-

но замещение части ионов F^- на OH^- является основной причиной изменения параметров решетки синтезированного СаФАП по сравнению со стандартными значениями. Другой важной особенностью ИК-спектров фтороапатитов, особенно тех, которые синтезированы в карбонатном расплаве, является наличие в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ интенсивной диффузной "гидратной" полосы, которая, по-видимому, является результатом дефектности структуры и частичного замещения ионов F^- на OH^- и, особенно, CO_3^{2-} (а также $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ и $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$), о чем уже говорилось выше. Кроме того, наличие существенного количества фазовой примеси кубической структуры в образце 7 (таблица) СаФАП приводит к значительному уширению полос поглощения, соответствующих PO_4^{3-} -группе, а также к уменьшению их разрешения.

Таким образом, синтезированные образцы гидроксо- и фтороапатитов (особенно полученные в хлоридном расплаве) являются частично карбонатозамещенными (преимущественно в под-

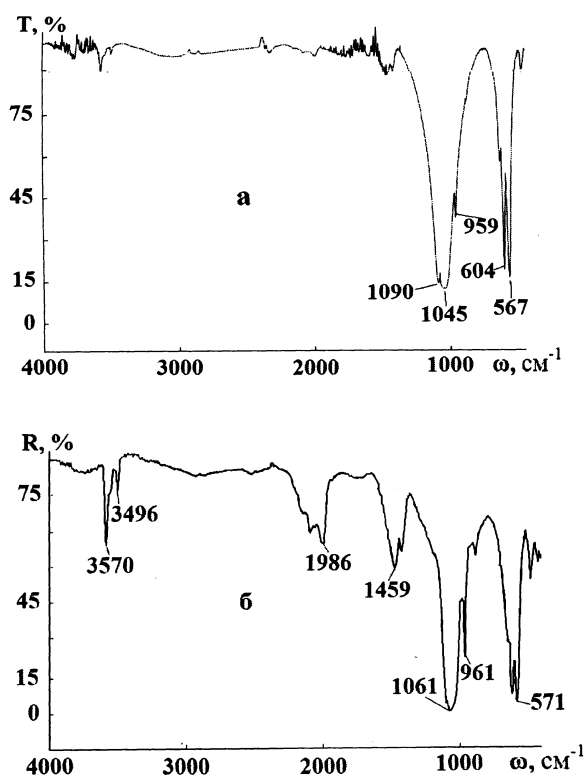


Рис. 2. ИК-спектры СаГАП (образец 1), записанные в различных режимах: *a* — пропускание; *б* — диффузное отражение.

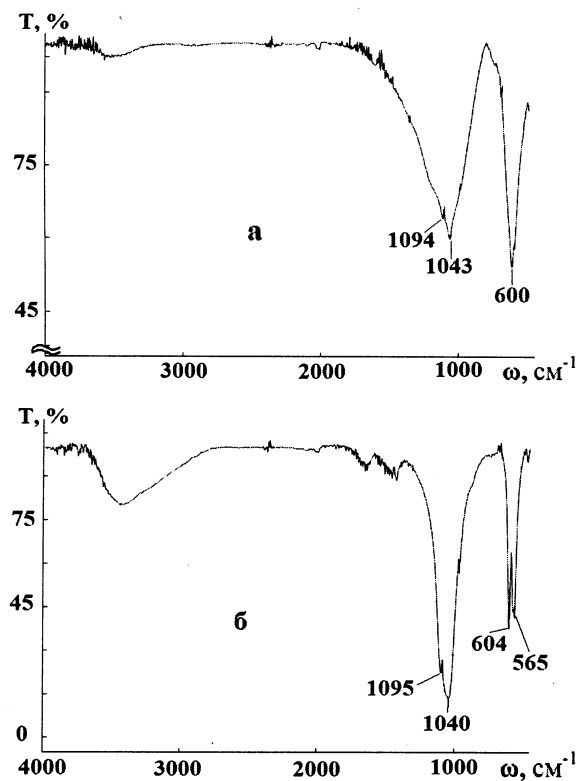


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов СаФАП, синтезированных в различных условиях: *a* — образец 2; *б* — 3 (таблица).

решетке PO_4^{3-}) СаГАП и СаФАП, с частичным замещением ионов OH^- на Cl^- (в случае первых) и F^- на OH^- (в случае вторых), что свидетельствует о необходимости дальнейшей оптимизации условий синтеза апатитов в солевых расплавах различной природы.

РЕЗЮМЕ. Методами кількісного рентгенівського фазового аналізу та ІЧ-спектроскопії вивчено вплив умов синтезу в сольовому розтопі (склад сольового розтопу та шихти, температура) на структурні особливості синтезованих кальцієвих гідроксо- і фтороапатиту. Встановлено, що зменшення температури до $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ сприяє синтезу стехіометричних матеріалів. Подальше зниження температури приводить до зростання дефектності структури.

SUMMARY. Influence of conditions of synthesis in saline melt (composition of saline melt and batch mixture, temperature) on structural features of synthesized calcium hydroxyl- and fluorapatite with the methods of the quantitative X-ray phase analysis and IR-spectroscopy is studied. It is established that reduction of tempe

rature of synthesis up to $500\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ positively affects on stoichiometry of materials. The further decrease in temperature results in increase of defectiveness of structure.

1. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П. Шпака, В.Л. Карбовского. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. *Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В.* Апатиты. -Киев: Академперіодика, 2002.
3. *Пат. 69746А, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.09.2004; Бюл. № 9.
4. *Пат. 78156, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
5. *Пат. 72729А, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.03.2005; Бюл. № 3.
6. *Декларац. пат. 13247, Україна, МПК7 С04 В 35/22.* -Опубл. 15.03.2006; Бюл. № 3.
7. *Марків В.Я., Белявіна Н.М.* Тези доп. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали", КФМ'97. -14-16 жовтня 1997, Львів. -С. 260—261.
8. *Данильченко С.Н.* Вісн. СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. -2007. - № 2. -С. 33—59.
9. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения / Пер. с англ. под. ред. А.И. Шерешевского. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 23.01.2009

УДК 543.272.2

А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко

СРАВНЕНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И МЕТОДА СООСАЖДЕНИЯ

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) исследована структура двух оксидных сенсорных материалов S-1 и S-2, полученных с помощью метода соосаждения и с использованием золь-гель метода соответственно. Установлено влияние условий получения материалов на их морфологию. Исследование сенсоров, изготовленных с применением синтезированных материалов, показало, что материал, полученный золь-гель методом, с применением этандиола-1,2 в качестве реакционной среды, обеспечивает более высокую чувствительность сенсоров к водороду и лучшее быстродействие.

Проблема создания высокочувствительных, надежных и долговечных сенсоров токсичных и взрывоопасных газов, таких, как H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , NO_2 и др., является очень актуальной. Это связано с необходимостью контроля окружающей среды и обеспечения безопасной работы в промышленности [1—3].

Среди различных типов газовых сенсоров

наиболее известны химические [4], акустические [5] и адсорбционно-полупроводниковые (АПС) [6]. Последние пользуются большим спросом, поскольку они достаточно просты в производстве, обладают высокой чувствительностью, хорошим быстродействием, возможностью работы в широком диапазоне температур окружающей среды.

В качестве сенсорного материала АПС широ-

© А.И. Бувайло, Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, И.П. Матушко, 2009