

2. *Grasselli R.K.* // AAAS Ann. Meeting, San Francisco, January 4–9, 1980. -P. 135.
3. *Veatch F., Callahan J., Idol J. et al.* // Chem. Eng. Progr. -1960. -**56**. -P. 65–77.
4. *Townsend P.* // Appl. Polym. Symp. -1974. -**25**. -P. 311–323.
5. *Kolchin I.K.* // Russ. Chem. Rev. -1974. -**43**, № 6. -P. 475–487.
6. *Grasselli J.D., Burrington J.D.* // Adv. Catal. -1981. -**30**. -P. 133–163.
7. *Cassidy T.J., Polastry M., Trifiro F.* // J. Catal. -1997. -**172**. -P. 55–67.
8. *Centi G., Perathoner V., Trifiro F.* // Appl. Catal. A: General. -1997. -**157**. -P. 143–172.
9. *Asakura K., Nakatani K., Kubota T. et al.* // J. Catal. -2000. -**194**. -P. 309–317.
10. *Massinon A., Odrizola J., Bastians P. et al.* // Appl. Catal. -1996. -**A137**. -P. 9–18.
11. *Massinon V., Geuguen E., Conanes R. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. -1996. -**A101**. -P. 77–89.
12. *Hattori H.* // Stud. Surf. Sci. Catal. / Ed. M. Guisnet. -Amsterdam: Elsevier, 1993. -Vol. 78. -P. 35–49.
13. *Sheldon R.A.* Aspects of Homogeneous Catalysis / Ed. R. Ugo, D. Reidel. -Dordrecht: Publishing Company, 1981. -Vol. 4.
14. *Grasselli R.K., Burrington J.D.* // Adv. Catal. -1981. -**30**. -P. 133–163.
15. *Fripiat N., Cellier C., Grange P.* // J. Catal. -2000. -**190**. -P. 406–418.
16. *Peltier V., Conanes R., Marchand R.* // Mater. Sci. Eng. -1997. -**B47**. -P. 1–15.
17. *Swaddle T.W.* Inorganic Chemistry. -London: Acad. Press, 1997.
18. *Oyama S.T., Schlatter J.C., Metcalfe J.E. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. -1988. -**27**. -P. 1639–1653.
19. *Guyader J., Grekov F., Marchand R. et al.* // Rev. Chim. Miner. -1978. -**15**. -P. 431–446.
20. *Wiame H., Bois L., L'Haridon P. et al.* // Solid State Ionic. -1997. -**101–103**. -P. 755–768.
21. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. -Oxford: Clarendon Press, 1984.
22. *Розинский С.З.* Гетерогенный катализ. -М.: Химия, 1979.

Отделение физикохимии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Львов
Католический университет Нового Лувена, Бельгия

Поступила 11.04.2007

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, М.В. Чайкина

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ АПАТИТОВ

Проанализированы спектры импеданса и адмиттанса механически активированных мультикомпонентных материалов состава франколита, на основании полученных результатов рассчитаны частотные зависимости комплексных величин диэлектрической проницаемости и электрического модуля. Установлено, что время дипольной релаксации ниже величины $1.57 \cdot 10^{-7}$ с. Моделированием диаграмм Найквиста получены значения, соответствующие проводимости на постоянном токе и проводимости межзеренных границ. Показано, что при хранении механически активированных смесей происходит изменение их состава и структуры, в частности, агрегация наночастиц.

Изоморфные разновидности апатита, общую формулу которого можно представить в виде $Me_{10}(RO_4)_6X_2$, играют важную роль в жизни человека. В органической природе широко распространен гидроксилapatит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являющийся минеральной частью костной ткани человека и животных. Синтетический гидроксилapatит широко используется в травматологии и ортопедии в качестве материала для биокерамики и покрытий имплантатов для более быстрой их интеграции с костной тканью [1, 2]. Главным источником

промышленного получения фосфора являются природные осадочные руды, представленные, в частности, франколитом $Ca_{10-x-y}Na_xMg_z(PO_4)_{6-z}(CO_3)_z(F, OH)_{0.4}F_2$, значительная роль в генезисе которого отводится морским организмам [3]. Состав этого минерала стал объектом наших исследований как модель механо-химических процессов синтеза сложного соединения в многокомпонентной системе.

Преимуществом механохимического синтеза, по сравнению с традиционными методами — растворным и керамическим, является возможность бы-

© Ю.С. Дзязько, М.В. Чайкина, 2008

строого получения готового наноразмерного продукта в кристаллическом состоянии. Ранее [4] исследовались взаимодействия в шестикомпонентной реакционной смеси, включающей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO , CaF_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 и MgO . Было отмечено, что в первую минуту активации взаимодействие происходит между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaO с образованием двузамещенного фосфата кальция CaHPO_4 , при этом остальные исходные соединения остаются в кристаллическом состоянии. Выявлено, что в процессе длительного хранения образцов, активированных в течение 1 мин, продолжается взаимодействие компонентов смеси, и при комнатной температуре происходит синтез сложного соединения — франколита, то есть механически активированная система на протяжении некоторого периода трансформируется.

Апатитовые материалы, полученные таким образом, могут рассматриваться как наноструктурированные, поскольку средний размер структурообразующих частиц находится в интервале 30 [5] — 50 [6] нм. К эффективным методам исследования наноматериалов следует отнести метод импедансной спектроскопии, позволяющий разделять вклады проводимости объема материала и межзеренных границ [7]. Очевидно, что в случае наноматериалов проводимость межзеренных контактов определяется, в основном, границами структурообразующих частиц, что позволяет диагностировать морфологию поверхности. Изменение последней в процессе синтеза апатитовых наноматериалов из механически активированной сложной смеси позволяет предположить эффективность импедансной спектроскопии для исследования трансформации механически активированных смесей.

Механохимический синтез проводился из твер-

дофазных исходных веществ — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO , CaF_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgO квалификации ч.д.а. Смесь компонентов в соотношении 2.5 : 5.02 : 1.25 : 0.87 : 0.13 : 0.1 активировали в планетарной мельнице АГО-2, с двумя охлаждаемыми водой стальными барабанами емкостью 150 мл при скорости их вращения 850 об/мин, что эквивалентно 40g, где g — ускорение силы тяжести. Мелющими телами служили стальные шары диаметром 8 мм весом 200 г, навески исходных веществ составляли 10 г. Полученные образцы хранили при различных условиях определенное время. Время активации и хранения для различных образцов указано в табл. 1. Представляло интерес изучение состояния промежуточных фаз в "законсервированном" образце (1), в сравнении с хранившимся только 1 мес (3), до активации (4) и образцом (2), где в процессе активации уже образовался франколит.

Механохимически синтезированные образцы (сразу после активации и в процессе хранения) исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе DRON-3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Образцы в виде таблеток с прокаленным КВг изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе Specord-75, термический и гравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Q-1500D. Микрофотография частиц была получена при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010. Суспензию образца в этиловом спирте предварительно напыляли на угольную перфорированную подложку.

Мелкодисперсные образцы спрессовывали в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 1—2 мм) при давлении 70 МПа, на поверхность таблеток наносили серебряную пасту. Для измерений использовали двухэлектродную ячейку с блокирующими пла-

Т а б л и ц а 1

Характеристика образцов

Образец	Химический состав реакционной смеси и характеристика образцов после обработки и хранения по данным РФА, ИКС и ТГА	Условия получения и хранения образцов
1	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}) + \text{H}_2\text{O} + \text{промежуточные фазы}$	Механическая активация 1 мин, хранение 1 год в эксикаторе над CaCl_2
2	$\text{Ca}_{9.64}\text{Na}_{0.26}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})_{0.24}\text{F}_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Механическая активация 20 мин, хранение 1 год в эксикаторе над CaCl_2
3	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + (\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}) + \text{H}_2\text{O}$	Механическая активация 1 мин, хранение 1 мес на воздухе
4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$	Без активации, хранение 1 мес на воздухе

тиновыми электродами. Измерения осуществляли в интервале частот 10^{-2} — 10^6 Гц при помощи импедансной системы Autolab с использованием программы FRA при 298 К и относительной влажности 50 %.

Действительную (σ') и мнимую (σ'') составляющие комплексной электрической проводимости рассчитывали из спектров адмиттанса:

$$\sigma' = Y' \frac{l}{S}; \quad (1)$$

$$\sigma'' = Y'' \frac{l}{S}, \quad (2)$$

где Y' и Y'' — действительная и мнимая составляющие адмиттанса; l — толщина таблетки; S — эффективная площадь электродов.

На основании полученных результатов определяли диэлектрическую проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ''):

$$\epsilon' = \frac{\sigma''}{2\pi f \epsilon_0}; \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma'}{2\pi f \epsilon_0}, \quad (4)$$

здесь f — частота, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\phi$) рассчитывали по формуле:

$$\text{tg}\phi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{Y'}{Y''}, \quad (5)$$

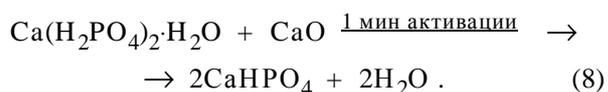
а действительную (M') и мнимую (M'') составляющие комплексного электрического модуля по уравнениям:

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}; \quad (6)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}. \quad (7)$$

Значения параметров, входящих в состав эквивалентной схемы, определяли компьютерным моделированием при помощи программы ZView2.

Согласно данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии образцов 1 и 3, сразу после механической активации в течение 1 мин частичное взаимодействие происходило между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaO с образованием двузамещенного фосфата кальция по реакции:

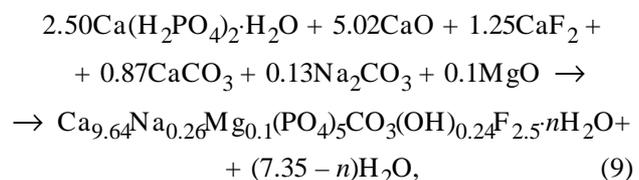


Методом ИК-спектроскопии установлено также, что исходный CaO при механической активации гидратируется и превращается в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Кроме того, по данным ИК-спектров идентифицирована слабосвязанная вода, выделившаяся в ходе взаимодействия компонентов.

Данные термогравиметрического анализа образца 1 показали, что общее содержание потерь в смеси, активированной 1 мин после хранения в течение года (образец 1), составляет 14 %. Слабосвязанная вода удалялась в интервале 373—473 К, и составила 3.5 %. Непрореагировавший $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет воду при 381 К и начинает разлагаться при 476 К. Кислые фосфатные группы при температуре, превышающей 773 К, превращаются в пирофосфатные и далее снова гидролизуются. Присутствующие в смеси карбонаты начинают разлагаться при температуре выше 973 К.

В процессе механической активации реакционной смеси в течение 20 мин образуется франколит согласно реакции:



где n — целое либо дробное число. Образование франколита идентифицировалось рентгенофазовым анализом и данными ИК-спектроскопии. Присутствие исходных соединений или других фаз не обнаружено. В механохимически синтезированном франколите содержится также небольшое количество слабосвязанной воды, количество которой по данным термогравиметрического анализа составляет 3.9 %. Потеря слабосвязанной воды начинается при нагревании образца до 373 К. Остальная часть воды (7.7 %) удаляется из образца по мере повышения температуры (до 1173 К) и совершенствования кристаллической структуры.

Данные импедансной спектроскопии представлены на рис. 1—3. Рис. 1 иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой составляющих проводимости, представленные в билогарифмических координатах. Для образцов 3 и 4 кривые $\sigma'—f$ расположены близко друг к другу и имеют аналогичный вид. Данные зависимости демонстрируют плато (10^{-2} —1 Гц) и подъем при $f > 1$ Гц. В то же время $\log\sigma''$ практически линейно возрастает с $\log f$ на всем интервале частот. Для образцов 1 и 2 зависимости $\sigma'—f$ существенно различаются. Так, в случае образца 1, активированного 1 мин, данная кривая характеризуется перегибом при ≈ 10 Гц, а зависимость $\sigma''—f$ — перегибом при

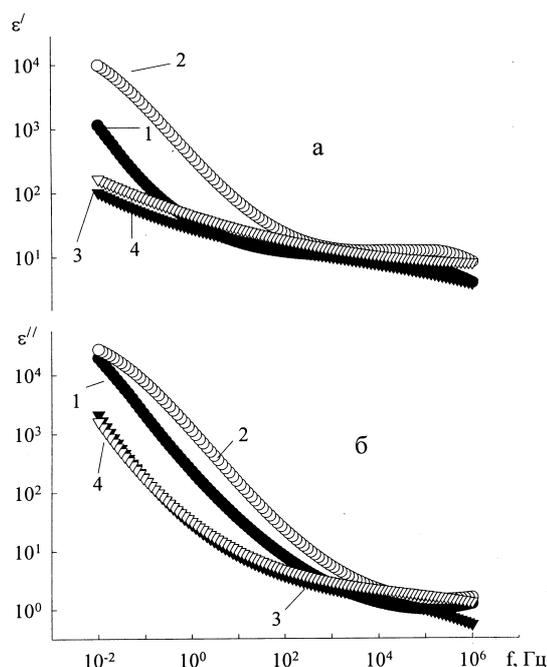
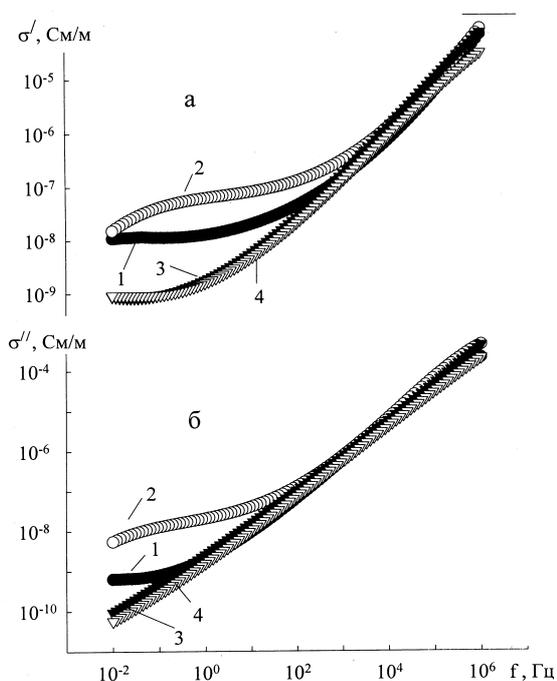


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) составляющих комплексной электрической проводимости. Здесь и на рис. 2, 3 нумерация кривых приведена в соответствии с табл. 1.

Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б).

10^{-1} Гц. Для образца 2, активированного 20 мин, на кривой $\sigma' - f$ наблюдаются два перегиба — при 10^{-1} и 10^2 Гц. В то же время на кривой $\sigma'' - f$ заметен слабо выраженный максимум в диапазоне $\approx 10^{-2} - 10^1$ Гц.

Для образцов 1 и 2, выдержанных 1 год, на частотных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются 3 участка: резкое уменьшение ϵ' с частотой, плато и последующее уменьшение в высокочастотной области. Величины ϵ'' уменьшаются в диапазоне $10^{-2} - 10^5$ Гц и возрастают с последующим увеличением частоты. Кроме того, для образца, активированного 20 мин, при $10^{-2} - 10^{-1}$ Гц заметна тенденция к стабилизации ϵ' и ϵ'' в низкочастотной области. Для образцов 3 и 4 на кривых $\epsilon' - f$ (рис. 2) можно выделить 2 участка: уменьшение диэлектрической проницаемости с частотой ($10^{-2} - 10^5$ Гц) и область стабилизации ($f > 10^5$ Гц). При этом величины ϵ'' резко ($10^{-2} - 10^2$ Гц) и медленно (10^2 Гц) уменьшаются с возрастанием частоты.

Рис. 3, а иллюстрирует частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для образцов, хранившихся 1 год, на кривых заметны максимумы в низкочастотной области и резкий подъем в диапазоне $10^5 - 10^6$ Гц. Следует особо подчеркнуть, что в данном интервале зависимость $\text{tg}\phi$ для образца, активированного 20 мин, смещена в

область высоких частот по сравнению с аналогичной зависимостью для образца, активированного 1 мин. В случае образцов 3 и 4 на кривых наблюдаются слабо выраженные максимумы в высокочастотной области.

На рис. 3, б, в приведены частотные зависимости действительной и мнимой составляющих комплексного электрического модуля. Для образцов 1 и 2, хранившихся 1 год, зависимости $M' - f$ демонстрируют два перегиба: при 10^1 и 10^4 Гц (время активации — 1 мин), а также при 10^2 и 10^5 Гц (20 мин). На кривых $M'' - f$ наблюдается максимум при $\approx 10^1$ (1 мин) и 10^2 (20 мин) Гц. Помимо этого, для образца 2, активированного 20 мин, при $10^{-2} - 10^{-1}$ Гц прослеживается тенденция к стабилизации M' и M'' с уменьшением частоты.

В случае образцов 3 и 4 на кривых $M' - f$ наблюдаются перегибы при 1 Гц. Зависимости $M'' - f$ демонстрируют слабо выраженные максимумы при $10^{-1} - 10$ Гц. Для образца 4 в области $10^4 - 10^6$ Гц на кривых $M'' - f$ заметен максимум, а для образца 3, активированного 1 мин, прослеживается тенденция к его образованию.

Результаты, представленные на рис. 1—3, позволяют выделить области частот, где проявляется влияние объема материала (ОМ), межзеренных границ (МЗ) и поляризации границ электрод—

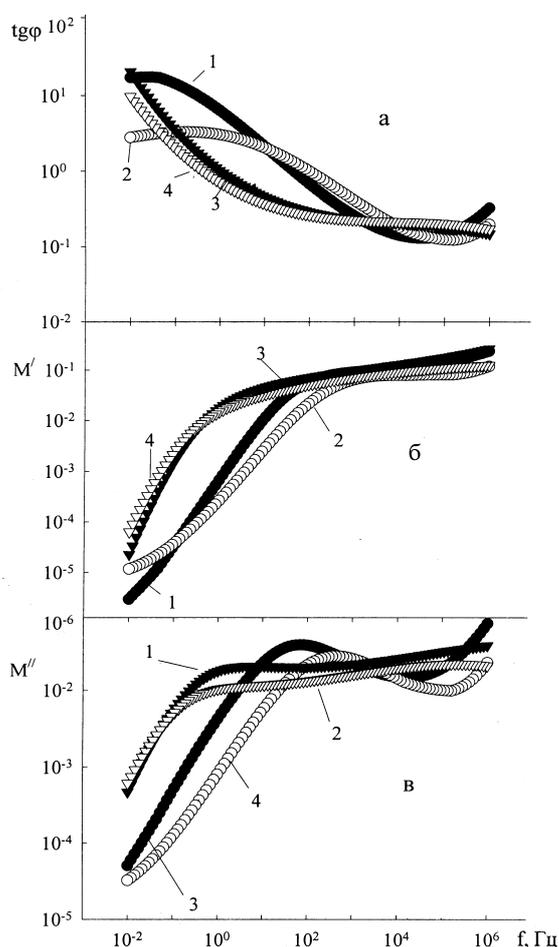


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а), действительной (б) и мнимой (в) составляющих комплексного электрического модуля.

твердый электролит (ПГ). Так, например, в случае образцов 3 и 4 область влияния ОМ располагается, очевидно, при $f > 10^4$ Гц, о чем свидетельствуют максимумы на кривых $M''-f$ и $\text{tg}\phi-f$. При ультранизких частотах ($f < 1$ Гц) проявляется эффект ПГ (максимумы на кривых $M''-f$). О наличии диэлектрических максимумов в высокочастотной области свидетельствует резкий спад диэлектрической проницаемости и возрастание ϵ'' при $f \rightarrow 10^6$ Гц. Возникновение высокочастотных максимумов обусловлено, несомненно, наличием дипольных групп (ОН) в фазе исследуемых материалов [8]. Расположение максимумов в высокочастотной области позволяет отнести их к объему материала. Тенденция к образованию максимумов в низкочастотной области связана с релаксацией диполей на поверхности зерен. В случае образцов 1, 3 и 4 присутствие дипольных групп обусловлено, вероятно, наличием $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в смеси, а также CaHPO_4 (образцы 1,

3). В образце 2 дипольная релаксация осуществляется, очевидно, за счет ОН-групп франколита. Как следует из рис. 2, б, высокочастотный максимум для франколита локализован в области $f > 10^6$ Гц. Таким образом, время релаксации диполей менее $1.57 \cdot 10^{-7}$ с, что, по крайней мере, на 2—4 порядка меньше соответствующей величины для ОН-групп гидроксилapatита Ca [9].

Эквивалентная схема, построенная на основе диаграмм Найквиста (зависимостей мнимой составляющей импеданса от действительной) и отвечающая наименьшему стандартному отклонению экспериментальных величин от рассчитанных, приведена на рис. 4. Схема состоит из двух последовательно соединенных контуров, которые, в свою очередь состоят из параллельно соединенных сопротивлений R и емкостей C . Значения параметров, отвечающих данной схеме, представлены в табл. 2. В соответствии с полученными данными можно заключить, что контур 1, которому соответствует большее сопротивление, отвечает объему материала, а контур 2 — межзеренным границам. Величины проводимости на постоянном токе σ_{dc} были рассчитаны из значений R_1 , а проводимость межзеренных границ σ_{M3} — с учетом R_2 . Значение σ_{dc} соответствует “геометрической проводимости”, иными словами, величине, которая может быть получена при измерении проводимости образца на постоянном токе. Величина σ_{dc} определяется как прово-

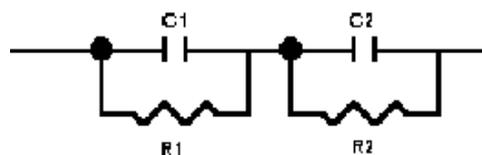


Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема для образцов франколита, полученных механохимическим методом.

Т а б л и ц а 2

Параметры эквивалентной схемы для образцов франколита 1—4

Параметр	1	2	3	4
R , Ом	$1.15 \cdot 10^6$	$1.10 \cdot 10^6$	$2.56 \cdot 10^7$	$2.47 \cdot 10^7$
C , Ф	$7.16 \cdot 10^{-12}$	$2.29 \cdot 10^{-11}$	$5.80 \cdot 10^{-12}$	$1.01 \cdot 10^{-11}$
R , Ом	$1.16 \cdot 10^9$	$8.22 \cdot 10^7$	$1.06 \cdot 10^{10}$	$1.27 \cdot 10^{10}$
C , Ф	$4.86 \cdot 10^{-12}$	$1.20 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-11}$	$1.92 \cdot 10^{-11}$
σ_{dc} , См/м	$2.37 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$5.11 \cdot 10^{-7}$	$5.26 \cdot 10^{-7}$
σ_{M3} , См/м	$2.35 \cdot 10^{-8}$	$1.55 \cdot 10^{-7}$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	$1.02 \cdot 10^{-9}$
$\sigma_{dc} / \sigma_{M3}$	$9.91 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$

димостью объема зерен, так и границ зерен. Для определения удельной проводимости межзеренных границ были использованы геометрические параметры таблетки образца.

Адекватность выбранной схемы оценена по положению низкочастотного плато на кривых $\sigma'—f$, которое отвечает проводимости межзеренных границ. Сопоставление данных рис. 1, а и табл. 2 позволяет заключить, что данные величины находятся в хорошем соответствии. Согласно литературным данным, носителями заряда в Са-, Sr- и Ва-формах апатитов являются только ионы [8, 9]. Действительно, отсутствие в полученной эквивалентной схеме сопротивления, включенного параллельно контурам 1 и 2, указывает на незначительный вклад электронной проводимости по сравнению с ионной [7].

На основании полученных нами результатов можно сделать некоторые количественные оценки.

Электрическая проводимость на постоянном токе “монокристаллического” материала ($\sigma_{ч,dc}$), в качестве которого можно рассматривать единичную частицу, равна [7]:

$$\sigma_{ч,dc} = \frac{ze^2 d^2 \nu_0}{gkT} N e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{kT}} e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{kT}}, \quad (10)$$

где z — валентность; ν_0 — частота, с которой ионы колеблются около своего равновесного положения ($\approx 10^{12}—10^{13}$) Гц; e — заряд электрона; d — длина свободного пробега заряженной частицы (величина порядка 10^{-10} м); g — геометрический фактор, учитывающий вероятность перескока иона в нескольких направлениях; k — постоянная Больцмана; T — температура; N — общее число потенциально возможных подвижных ионов в структуре; $\Delta S_{обр}$ и $E_{обр}$, $\Delta S_{мигр}$ и $E_{мигр}$ — энтропия и энергия активации образования и миграции соответственно.

Число подвижных ионов N_n , которые образуются при некоторой температуре и определяют электрическую проводимость, составляет:

$$N_n = \alpha N = N e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{kT}}, \quad (11)$$

где α — степень диссоциации.

Частота перескока подвижных ионов из одной позиции в другую (ν) может быть найдена из выражения:

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{kT}}. \quad (12)$$

Таким образом, первая и вторая экспоненты уравнения (10) связаны с образованием подвижных носителей заряда, а третья и четвертая — с миграцией ионов. Фактически проводимость “монокристаллического” материала может быть вычислена из зна-

чения R , полученного при расчете эквивалентной схемы, которое соответствует контуру эквивалентной схемы, отвечающему объему материала:

$$\sigma_{ч,dc} = \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}, \quad (13)$$

здесь l/S — константа, зависящая только от геометрических размеров материала.

При расчете электропроводности дисперсного материала σ_{dc} в уравнение (13) следует ввести геометрический параметр k , зависящий от формы, размера, и плотности упаковки частиц:

$$\sigma_{ч,dc} = k \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}. \quad (14)$$

Аналогичным образом можно рассчитать и σ_{M3} как $k \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}$. Ввиду проблематичности определения параметра k точная оценка $\sigma_{ч,dc}$ и σ_{M3} является затруднительной. Импедансные измерения позволяют определить только величину σ_{dc} , зависящую от проводимостей как объема зерна, так и межзеренных границ, которая рассчитывается как $\sigma_{dc} = \frac{1}{R_1} \frac{l}{S}$. Значение σ_{M3} , получаемое на основании анализа диаграмм Найквиста либо спектров проводимости, является некоторой кажущейся величиной.

Исходя из изложенных выше соображений, соотношение между σ_{dc} и $\sigma_{ч,dc}$ можно записать так:

$$\sigma_{dc} = k \sigma_{ч,dc}. \quad (15)$$

Кажущаяся величина проводимости межзеренных границ, определяемая экспериментально, может быть представлена в виде:

$$\sigma_{M3} = k \frac{ze^2 d^2 \nu_0}{gkT} \alpha N_{M3} e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}, \quad (16)$$

где $E_{мигр, M3}$ — энергия активации миграции (некоторая эффективная величина), соответствующая перемещению иона с поверхности одного зерна на поверхность соседнего; $S_{мигр, M3}$ — энтропия, связанная с перемещением ионов на границах зерен; N_{M3} — количество потенциально возможных носителей заряда на границах зерен, а величина $\nu_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}$, равная ν_{M3} , составляет частоту перескока ионов между зернами. Следует особо подчеркнуть, что абсолютное значение проводимости межзеренных границ, равное

$$\frac{ze^2 d^2 \nu_0}{gkT} \alpha N_{M3} e^{\frac{\Delta S_{мигр, M3}}{k}} e^{\frac{E_{vбуh, M3}}{kT}}, \text{ не может быть оце-}$$

нено экспериментально ввиду неопределенности параметра k . Сочетание уравнений (10), (15) и (16) приводит к выражению:

$$s_{M3} = \sigma_{dc} \frac{N_{M3}}{N} e^{\Delta S_{\text{мигр}, M3} - \Delta S_{\text{мигр}}} e^{E_{\text{вбух}, M3} - E_{\text{вбух}}} \quad (17)$$

Рассмотрим два вещества, содержащие частицы одинаковой формы и размера и характеризующихся различными значениями $\sigma_{\text{ч}}$. Анализ уравнения (17) показывает, что при изменении формы и размера частиц одного и того же материала (изменение поверхности) изменяются соотношение N_{M3}/N и экспоненты. С другой стороны, к трансформации указанных величин может приводить адсорбция воды на поверхности зерен. Последнее характерно для материалов, проводимость которых осуществляется по внутренней поверхности, например, фосфатов циркония [11] и апатитов [12]. Так, известно, что для фторапатитов, полученных путем “мокрого” синтеза и термообработанных при температурах до 373 К, σ_{dc} определяется как влажностью материала, так и площадью его внутренней поверхности. Таким образом, основными носителями заряда в этих материалах являются ионы (H^+ , F^-), локализованные на стенках пор [12]. Проводимость за счет ионов H^+ во фторапатитах обусловлена протонакцепторными свойствами ионов фтора, а роль внутриводной воды сводится к образованию сетки сплошных водородных связей, облегчающей перенос носителей заряда.

Таким образом, изменение σ_{dc} связано, прежде всего, с изменением химического состава материала, а также с трансформацией его структуры. В то же время, увеличение соотношения σ_{M3}/σ_{dc} свидетельствует о дефрагментации либо изменении формы частиц. Возрастание данного соотношения может быть обусловлено также увеличением степени гидратации поверхности.

Анализ данных табл. 2 позволяет заключить, что после механической активации проводимость образца 3 несколько уменьшается по сравнению с исходной смесью (4), вероятно, за счет перехода $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4$. Соотношение σ_{M3}/σ_{dc} также уменьшается. Таким образом, можно заключить, что для активированного образца характерно более высокое сопротивление межзеренных границ, что, вероятно, обусловлено, главным образом, фрагментацией частиц при активации. Данное предположение основано на том, что основной вклад в проводимость таких компонентов смеси, как $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , вносят носители заряда, сосредоточенные в объеме, а не на поверхности зерен.

На трансформацию состава и структуры механически активированной смеси при хранении указывает увеличение σ_{dc} образца 1 по сравнению с образцом 3. В то же время образец 1 демонстрирует меньшее соотношение σ_{M3}/σ_{dc} . Таким образом, хранение приводит к возрастанию сопротивления межзеренных границ, очевидно, за счет фрагментации частиц в процессе твердофазных реакций.

В случае материалов, хранившихся 1 год, величина σ_{dc} уменьшается с увеличением времени активации в 2 раза, в то время как соотношение σ_{M3}/σ_{dc} возрастает на порядок, что свидетельствует о меньшем сопротивлении межзеренных границ образца, активированного 20 мин. Это может быть обусловлено как укрупнением частиц, так и гидратацией их поверхности за счет воды, высвобождающейся в результате твердофазной реакции.

Сопоставление образцов 2 и 3 также показывает увеличение σ_{M3}/σ_{dc} примерно на порядок. Как свидетельствуют данные электронной микроскопии (рис. 5), одним из факторов, обуславливающих изменение данного соотношения, является дефрагментация частиц при длительном хранении. Так, на электронной фотографии образца, хра-

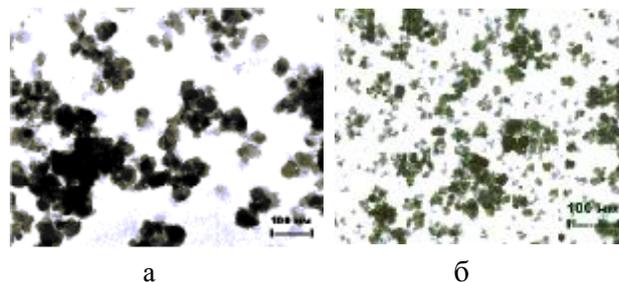


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов 2 (активированного 20 мин и хранившегося 1 год) и 3 (активированного 1 мин и хранившегося 1 мес).

нившегося 1 год (рис. 5, а), четко прослеживаются агрегаты наночастиц, размеры которых намного превышают размеры частиц, хранившихся 1 мес (рис. 5, б).

Таким образом, метод импедансной спектроскопии диагностирует изменение свойств систем апатитового состава, определяемых временем как предварительной механической активации, так и хранения.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано спектри імпедансу та адмітансу механічно активованих мультикомпонентних матеріалів складу франколіту, на підставі отриманих результатів розраховані частотні залежності комплексних величин діелектричної проникності та електричного мо-

дуля. Встановлено, що час дипольної релаксації нижче величини $1.57 \cdot 10^{-7}$ с. Шляхом моделювання діаграм Найквіста отримані значення, що відповідають провідності на постійному струмі і провідності міжзеренних границь. Показано, що при збереженні механічно активованих сумішей відбувається зміна їхнього складу і структури, зокрема, агрегація наночастинок.

SUMMARY. Impedance and admittance spectrum of mechanically activated multicomponent francolite-like materials have been analyzed, based on results obtained the frequency dependencies of complex values of dielectric permittivity and electric module have been calculated. The time of dipole relaxation was found to be lower than $1.57 \cdot 10^{-7}$ s. The magnitudes related to *dc* conductivity and conductivity of grain boundaries were obtained based on modelling of Nyquist diagrams conductivity which corres by means of modelling. It was found that storing of mechanically activated admixtures leads to a change of their composition and structure, particularly to aggregation of the nanoparticles.

1. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. -Томск.: STT, 2001.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, Новосибирск

2. Шпак А.П., Карбовский В.Л., Трачевский В.В. Апатиты. -Киев: Академперіодика, 2002.
3. Фосфаты на рубеже XXI века / Под ред. Ю.А. Кипермана. -М.; Алматы: Жанатас, 1996.
4. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал ГЕО, 2002.
5. Aronov D., Chaikina M., Haddad J. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. -2007. -18, № 5. -P. 865—870.
6. Чайкина М.В., Хлусов И.А., Карлов А.В., Пайчадзе К.С. // Химия в интересах устойчивого развития. -2004. -12, № 3. -С. 389—399.
7. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.
8. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Ред. А.П. Шпак, В.Л. Карбовский. -Киев: Наук. думка, 1998.
9. Takahashi T., Tanase S., Yamamoto O. // Electrochim. Acta. -1978. -23. -P. 369—373.
10. Шпак А.П., Шилов В.В., Дзязько Ю.С. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 951—962.
11. Альберти Дж., Каскиола М., Паломбари Р. // Электрохимия. -1993. -29, № 12. -С. 1435—1445.
12. Hamtari L.E., Laghizil A., Barboix P. et al. // J. Solid. State. Chem. -2004. -177, № 1. -P. 134—138.

Поступила 06.07.2007