

1. *Wilkins R.G.* The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. -Boston: Allyn and Bacon, 1974.
2. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. -М.: Мир, 1969.
3. *Kuznetsov A.M., Shapnik M.S.* // Abstr. 41st Meet. Int. Soc. Electrochem. -Vol. 2. -Prague, 1990. -P. 142.
4. *Campion R.J., Conocchioli T.J., Sutin N.* // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 21. -P. 4591—4594.
5. *Cannon R.D.* Electron transfer reactions. -London: Butterworths, 1980.
6. *Silverman J., Dodson R.W.* // J. Phys. Chem. -1952. -**56**, № 7. -P. 846—852.
7. *Льюис Д., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. *Бончев П.* Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. -М.: Мир, 1975.
9. *Бугаевский А.А., Мухина Т.П.* // Математика в химической термодинамике. -Новосибирск: Наука, 1980. -С. 20—36.
10. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. -London, 1974.
11. *Хоботова Э.Б.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -1992. -**1**, № 1—2. -С. 64—69.
12. *Ayerst G.G.* // Trans. Inst. Metal Finish. -1966. -**44**, № 1. -P. 176—178.
13. *Burrows W.H., Lewis T.C., Saire D.E., Brooks R.E.* // Industr. Eng. Chem. Process. Design and Development. -1964. -**3**, № 2. -P. 149—159.
14. *Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Егоркин Н.И.* // Вестн. Харьков. ун-та. -1989. -№ 340. -С. 55—58.
15. *Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н.* // Журн. прикл. химии. -1990. -**63**, № 3. -С. 625—630.
16. *Хоботова Э.Б.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Харьков, 2003.
17. *Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А., Якубов Х.М.* // Проблемы. совр. химии координац. соединений. -1989. -№ 9. -С. 110—125.
18. *Дорфман Я.А., Емельянова В.С., Кельман И.В., Шлиомензон Н.А.* // Координац. химия. -1988. -**14**, № 12. -С. 1658—1664.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 20.05.2010

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКОГО МИКРОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Для оценки энергетической и структурной неоднородности микропористых сорбентов развит комплексный подход, основанный на обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием уравнения Дубинина–Астахова и преобразованного уравнения Йовановича. Рассчитанная зависимость функции распределения энергии адсорбции бензола и гексана на полусинтетическом микропористом сорбенте на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия от давления хорошо согласуется с калориметрическими кривыми дифференциальной теплоты адсорбции, что указывает на применимость разрабатываемого теоретического подхода.

ВВЕДЕНИЕ. Твердым телам свойственна энергетическая неоднородность поверхности, причем различают структурную и химическую неоднородность. Структурная неоднородность обусловлена, например, энергетической неравноценностью различных граней кристаллов, наличием дислокаций различного рода на поверхности микрокристаллов, существованием поверхностных микропор, нарушением упорядоченности в наложении

смежных слоев в структуре, доменным распределением изоморфных примесей и пр. Химическая неоднородность связана как с различным химическим составом сорбента, который предопределяет тип активных адсорбционных центров, так и с их координационным числом. Такая гетерогенность характерна для кремнеземов, на поверхности которых присутствуют изолированные, вицинальные и силандиольные группы, для алюмогелей с

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко, 2010

характерной тетраэдрической и октаэдрической координацией поверхностных атомов алюминия и, соответственно, различной активностью связанных с ними гидроксильных групп, для углеродных адсорбентов с характерными для них карбоксильными, фенольными гидроксильными и другими активными центрами. Причины энергетической неоднородности детально проанализированы в работах [1—5].

Для исследования энергетической неоднородности используют различные физические методы. Для оксидов и силикатов наибольшее распространение получили методы атомной силовой микроскопии [6], высокоразрешающей электронной микроскопии [7] и некоторые другие. Однако анализ соответствующих публикаций показывает, что физические методы способны различать неоднородности непористых адсорбентов с шагом порядка 11.5 нм. Поэтому для пористых материалов адсорбционные и хроматографические методы остаются актуальными. Анализ выполненных в этой области исследований [3, 8] показывает, что основное внимание уделялось мезопористым материалам с использованием в качестве адсорбатов инертных газов и насыщенных углеводородов. Изучению энергетической неоднородности микропористых систем с применением молекулярно-статистических методов в литературе внимание практически не уделялось.

В настоящей работе рассмотрен метод изучения поверхностной неоднородности сорбента на основании анализа изотерм адсорбции гексана и бензола, применительно к микропористому полусинтетическому сорбенту. Полученные результаты сопоставлены с калориметрическими данными по теплотам адсорбции паров гексана и бензола на таком сорбенте.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ. В работе изучали полусинтетический микропористый сорбент, полученный на основе слоистого силиката монтмориллонита Пыжевского (Украина) месторождения. Емкость обменного комплекса исходного минерала составляла 1.0 мгэкв/г, обменный комплекс на 90 % представлен ионами кальция. Исследуемый сорбент, предварительно переведенный в Na-форму, получали путем замещения обменных катионов минерала на олигомерные гидроксокатионы алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{3+}$; приготовление образцов детально описано в работах [9, 10]. Дифрактометрическое исследование образцов получен-

ного сорбента показало (см. [9]), что основные катионы алюминия проникают в межслоевые промежутки минерала, раздвигая его элементарные слои, с образованием стабильных в интервале 20—400 °С открытых щелевидных микропор шириной 0.77 нм. Образование стабильных (не схлопывающихся при термообработке) и поэтому доступных для малых молекул углеводородов микропор подтверждено тем фактом, что величина адсорбции паров гексана и бензола на полусинтетическом образце при относительном давлении $p/p_s \sim 0.8$ примерно в 6 раз превышает значение, полученное для исходной Na-формы монтмориллонита.

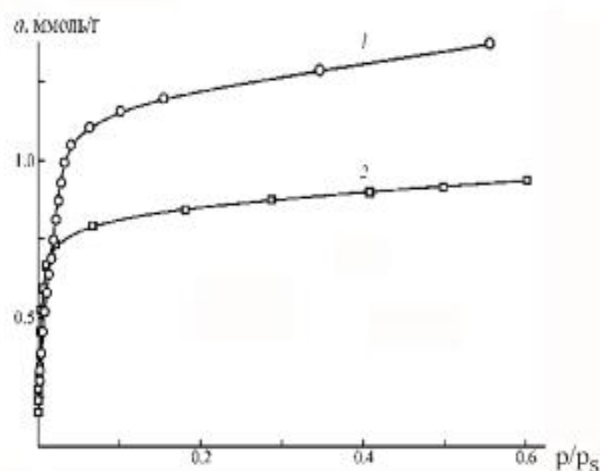


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола (1) и гексана (2) на исследуемом сорбенте.

Измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции гексана и бензола на микропористом сорбенте при 303 К были выполнены на калориметре Кальве (Setaram, Франция) с объемной адсорбционной приставкой. Образцы предварительно вакуумировали в течение 16—19 ч при температуре 200 °С и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Для фиксации равновесного давления объемная приставка была снабжена специальным измерителем давления Baratron MKS, откалиброванным в диапазоне от 10^{-4} до 100 Торр. Это позволило с достаточно высокой точностью измерять равновесные давления при самых малых степенях заполнения пористого пространства адсорбента молекулами углеводородов. Точность измерения величины адсорбции составляла ~ 0.15 мг/г адсорбента; ошибка в измерении теплоты адсорбции не превышала 3 % (см. также [11]). Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 1, а зависимости дифференциальных теплот адсорбции от

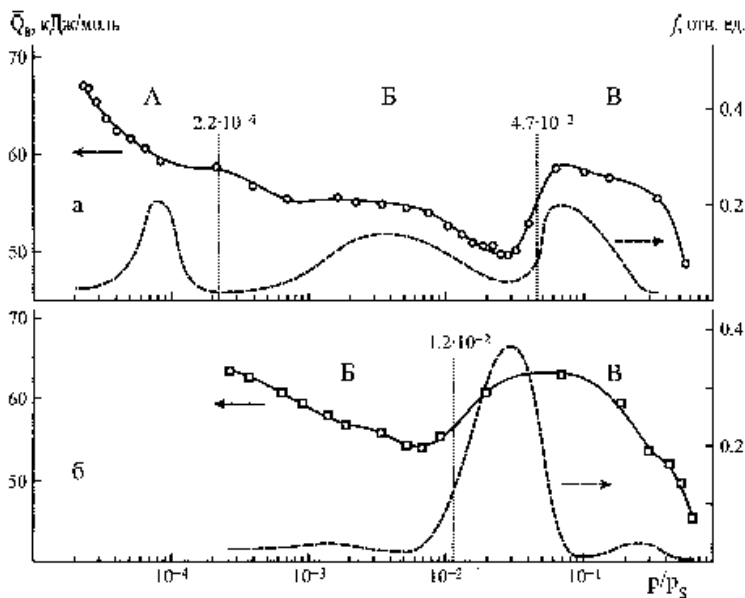


Рис. 2. Изотермы дифференциальных теплот адсорбции $\bar{Q}_a(p/p_S)$ (сплошные линии и точки) и зависимости функции распределения энергии адсорбции $f(p/p_S)$ (штриховые линии) бензола (а) и гексана (б) на исследуемом сорбенте. Участки, соответствующие различным функциональным зависимостям изотермы адсорбции в координатах уравнения ДА, обозначены символами А, Б, В. Границы участков показаны вертикальными пунктирными линиями с указанием соответствующих значений относительного давления.

относительного давления адсорбата $\bar{Q}_a(p/p_S)$ — на рис. 2, а, б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поскольку исследуемый адсорбент является преимущественно микропористым, первичная обработка изотерм адсорбции была выполнена по уравнению Дубинина–Астахова (ДА). Это уравнение, выраженное в величинах избыточной адсорбции, имеет вид:

$$\ln(a) = \ln(a_0) - \left(\frac{RT}{E_0}\right)^j \cdot \left[\ln \frac{p_S}{p}\right]^j, \quad (1)$$

где a — адсорбция; E_0 — характеристическая энергия адсорбции; $a_0 = W_0/V_0$, W_0 — удельный объем микропор, V_0 — молярный объем жидкого адсорбтива. Следует отметить, что, хотя порядок уравнения ДА j был введен в первоначальных работах [12, 13] как малое целое число, этот параметр по существу является эмпирическим, и его целочисленность не является непременным условием функциональности уравнения (1). В рассматриваемом нами случае наилучшая линейность экспериментальной зависимости адсорбции в координатах уравнения ДА для бензола и гексана бы-

ла получена при значениях j , примерно равных 1/3 и 1/2 соответственно (рис. 3). Определенные при этом значения удельного объема микропор составили 0.12 и 0.13 см³/г соответственно, что хорошо совпадает с величиной 0.121 см³/г, оцененной в работе [9].

На изотерме адсорбции бензола в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 1) видно наличие трех участков, различающихся по функциональной зависимости $\lg(a)$ от $[\lg(p_S/p)]^{1/3}$. Участок А, соответствующий малым относительным давлениям адсорбата ($p/p_S < 2.2 \cdot 10^{-4}$) не может быть спрямлен в этих координатах. Остальные два участка, $2.2 \cdot 10^{-4} < p/p_S < 4.7 \cdot 10^{-2}$ (Б) и $p/p_S > 4.7 \cdot 10^{-2}$ (В), линейны в хорошем соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ). На изотерме адсорбции гексана в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 2) присутствуют два прямолинейных участка (Б и В), четко разделяющиеся по функциональной зависимости при $p/p_S = 1.2 \cdot 10^{-2}$.

Далее полученные изотермы адсорбции были проанализированы по уравнению Йовановича, основанному на кинетическом подходе, применимом как к подвижной, так и к локализованной адсорбции [14]. Уравнение изотермы Йовановича, часто используемое в качестве “локальной изотермы” при анализе адсорбции на неоднородных поверхностях, имеет вид:

$$a = a_m [1 - \exp(-\alpha p)], \quad (2)$$

где $\alpha = (1/K) \cdot \exp(\epsilon/RT)$; K — постоянная, связанная с молекулярной статистической суммой молекул в адсорбированном слое; ϵ — некоторая характеристическая энергия (отличная от E_0 , входящей в уравнение (1)); a_m — емкость адсорбированного монослоя.

Зависимость функции распределения энергии от давления адсорбата $f(p)$ выражается соотношением [8]:

$$f(p) = -\frac{1}{F \ln 2} \left(\frac{p}{RT}\right)^2 \cdot \frac{\partial V_N(p)}{\partial p}, \quad (3)$$

здесь F — фактор сжимаемости Джеймса–Мартина и удерживаемый объем $V_N = FRT(\partial a/\partial p)$, где величина адсорбции a задается уравнением (2).

Вводя переменную $y = \ln(p/p_S)$ и аппроксимируя зависимость адсорбции a от y полиномом:

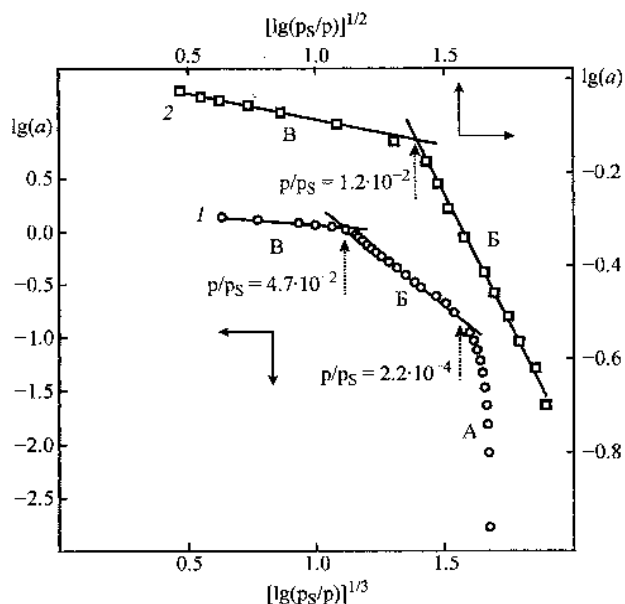


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (1, левая и нижняя шкалы) и гексана (2, правая и верхняя шкалы) на исследуемом сорбенте (точки) и результат их фитирования в координатах уравнения ДА (прямые линии). Участки, соответствующие различным функциональным зависимостям изотермы адсорбции, обозначены символами А, Б, В; стрелками показаны границы участков с указанием соответствующих значений относительного давления.

$$a(y) = \sum_{i=0}^m A_i y^i, \quad (4)$$

соотношение (3) легко преобразовать к виду:

$$f(p) = -\frac{1}{RT \ln 2} \left[-\sum_{i=1}^m i A_i y^{i-1} + \sum_{i=2}^m i(i-1) A_i y^{i-2} \right], \quad (5)$$

где коэффициенты A_i должны быть определены из условия наилучшего совпадения экспериментальной изотермы с рассчитанной по уравнению (4).

Поскольку, как было показано выше, на изотермах адсорбции исследуемых веществ в координатах уравнения ДА существуют участки, соответствующие различным функциональным зависимостям величины адсорбции от относительного давления, процедуру фитирования по уравнениям (2) — (5) выполняли в каждом таком участке отдельно и полученные кривые $f(p)$ “сшивали” на границах участков. Величины A_i в уравнениях (4), (5) рассчитывали с использованием процедуры полиномиального фитирования (Origin Pro 8); во всех расчетах значение приведенного критерия χ^2 составило порядка $3 \cdot 10^{-4}$; значения коэффициентов

A_i (по абсолютной величине) и стандартной ошибки определения коэффициента быстро убывали после некоторого i . Полученные таким образом зависимости $f(p/p_s)$ для исследованных экспериментально систем приведены на рис. 2, где также показаны зависимости дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_a(p/p_s)$.

Для бензола в области малых относительных давлений адсорбата (участок А на рис. 2, а) на зависимости $f(p/p_s)$ присутствует максимум при $p/p_s \sim 1 \cdot 10^{-4}$, который можно соотнести с небольшим максимумом при $p/p_s \sim 2 \cdot 10^{-4}$ на кривой дифференциальной теплоты адсорбции. Эти максимумы, по нашему мнению, объясняются специфическим взаимодействием молекул бензола с остаточными активными центрами, оставшимися незаблокированными при его модифицировании — координационно ненасыщенными ионами Al^{3+} и кислыми гидроксильными группами на внешней поверхности адсорбента [15]. Этот вывод подтверждается тем фактом, что на изотерме адсорбции бензола в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 1) соответствующий участок А не может быть спрямлен, то есть адсорбция в этой области не описывается ТОЗМ. Для гексана такой участок отсутствует, однако для этого адсорбента и не следует ожидать подобного эффекта, поскольку молекулы гексана не склонны вступать в специфические взаимодействия, в отличие от молекул бензола [15].

Участки Б и В на кривых $f(p/p_s)$ и $\bar{Q}_a(p/p_s)$ рис. 2, изотермы адсорбции в которых хорошо спрямляются в координатах уравнения ДА (рис. 3), следует соотнести с адсорбцией исследуемых веществ в микропорах сорбента. По-видимому, на поверхности сорбента присутствуют поры двух видов (размеров), причем особенности адсорбции исследуемых веществ в каждом виде пор различны.

Участок Б мы соотносим с адсорбцией исследуемых веществ в микропорах меньшего размера. Видно хорошее совпадение максимума на зависимости $f(p/p_s)$ для бензола при $p/p_s \sim 4 \cdot 10^{-3}$ с максимумом на соответствующей кривой $\bar{Q}_a(p/p_s)$ при тех же относительных давлениях. Для гексана незначительный максимум на зависимости $f(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 1.05 \cdot 10^{-3}$ можно соотнести с небольшой особенностью на кривой $\bar{Q}_a(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Тот факт, что для бензола максимумы на соответствующих кривых более явно выражены, объясняется структурным соответствием между “плоскими” молекулами бензола (ван-дер-ваальсова “толщина” молекулы бензола составляет 0.34 нм)

и пластинчатым строением микропор адсорбента первого типа, толщиной не более 0.4 нм, в отличие от “объемных” молекул конформеров гексана (даже для наиболее “тонкого” ТТТ-конформера гексана эта “толщина” равна 0.45 нм).

Участок В на кривых $f(p/p_S)$ и рис. 2 мы соотносим с адсорбцией молекул исследуемых адсорбатов в микропорах большего размера, толщиной около 0.8 нм [16]. Видно хорошее соответствие максимума на зависимости $f(p/p_S)$ для бензола при $p/p_S \sim 7 \cdot 10^{-2}$ с максимумом на соответствующей кривой $Q_a(p/p_S)$ при тех же относительных давлениях. Для гексана максимум на зависимости $f(p/p_S)$ при $p/p_S \sim 3 \cdot 10^{-2}$ можно соотнести с максимумом на кривой $Q_a(p/p_S)$ при $p/p_S \sim 6 \cdot 10^{-2}$. Большая выраженность максимумов на кривых для гексана, нежели для бензола, объясняется тем, что молекулы бензола менее склонны к ассоциации по сравнению с молекулами гексана. В частности, в работах [17, 18] показано, что в жидком бензоле его молекулы образуют димеры (то есть степень ассоциации $n=2$) с углом 90° между их молекулярными плоскостями.

Наконец, небольшой максимум на зависимости $f(p/p_S)$ для гексана при $p/p_S \sim 2.5 \cdot 10^{-1}$ можно соотнести с особенностью на кривой $Q_a(p/p_S)$ при $p/p_S \sim 4 \cdot 10^{-1}$ и предположительно приписать адсорбции молекул гексана в мезопорах исследуемого сорбента. На зависимости $f(p/p_S)$ для бензола такой максимум отсутствует, однако на кривой $Q_a(p/p_S)$ в области $p/p_S \sim (2-3) \cdot 10^{-1}$ видна некоторая “растянутость”, что также может свидетельствовать в пользу такого предположения.

Таким образом, зависимость дифференциальной теплоты адсорбции бензола на исследуемом сорбенте хорошо согласуется с зависимостью функции распределения энергии адсорбции от давления, рассчитанной по изотерме адсорбции с использованием соотношений (2)–(4). Также наблюдается удовлетворительное согласие между зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции гексана и расчетной зависимостью функции распределения энергии адсорбции от давления для этого адсорбата. Такое совпадение подтверждает согласованность экспериментальных данных, полученных путем измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции, и свидетельствует в пользу применимости использованного подхода, основанного на численном анализе данных эксперимента.

ВЫВОДЫ. Для оценки энергетической и структурной неоднородности полусинтетического ми-

кропористого сорбента на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия предложен комплексный подход, основанный на использовании уравнения Дубинина–Астахова и преобразованного уравнения Йовановича для расчета функции распределения энергии адсорбции от давления паров адсорбата. Показано, что применение предложенного подхода позволяет надежно оценить положение максимумов такого распределения для адсорбции паров гексана и бензола на указанном адсорбенте и соотнести их с двумя типами микропор, а также мезопорами сорбента и активными центрами на его поверхности, причем полученные результаты хорошо согласуются с данными адсорбционно-калориметрических измерений.

Авторы выражают благодарность профессору Х. Штаху (Германия) за обеспечение возможности выполнения экспериментов на калориметре Кальве с объемной приставкой.

РЕЗЮМЕ. Для оцінки енергетичної і структурної неоднорідності мікропористих сорбентів розвинуто комплексний підхід, що ґрунтується на обробці результатів адсорбційно-калориметричного експерименту з використанням рівняння Дубініна–Астахова і модифікованого рівняння Йовановича. Розрахована залежність функції розподілу енергії адсорбції бензолу і гексану на напівсинтетичному мікропористому сорбенті на основі монтморилоніту і оксихлориду алюмінію від тиску добре узгоджується з калориметричними кривими диференціальної теплоти адсорбції, що свідчить про застосовність розроблюваного теоретичного підходу.

SUMMARY. To estimate the energetic and structural heterogeneity of microporous sorbents, the comprehensive approach is developed which is based on the processing of the results obtained by adsorption-calorimetric experiment using the Dubinin–Astahov and modified Jovanovic equations. The calculated dependence of the energy distribution function for adsorption of benzene and hexane on semisynthetic microporous sorbent based on montmorillonite and aluminium oxychloride agrees well with the calorimetric curves of differential heat of adsorption, which indicates the applicability of the developed theoretical approach.

1. Ross S., Olivier J.P. On Physical Adsorption. -New York: Intersci. Publ., 1964.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. -М.: Мир, 1984.
3. Papirer E., Balard H. // The Surface Properties of silicas / Ed. by A.P. Legrand. -New York: Wiley, 1998. -P. 315–364.
4. Jaroniec M. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski, V.A. Tertykh.

- Amsterdam: Elsevier, 1996.- P. 411—433.
5. *Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 5. -С. 315—320.
 6. *Ono S.S., Matsuoka O., Yamamoto S.* // Microporous and Mesoporous Materials. -2001. -**48**, № 1—3. -P. 103—110.
 7. *Snoswell D.R.E., Duan J., Fornasiero D., Ralston J.* // J. Coll. Interface Sci. -2005. -**286**, № 2. -P. 526—536.
 8. *Suprunowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J.* // Chromatographia. -1976. -**9**, № 4. -P. 161—167.
 9. *Тарасевич Ю.И., Рак В.С., Бондаренко С.В. и др.* // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 12. -С. 3310—3315.
 10. *Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Енчен Й. и др.* // Коллоид. журн. -1993. -**55**, № 1. -С. 20—25.
 11. *Janchen J., Stach H., Uytterhoeven L., Mortier W.J.* // J. Phys. Chem. -1996. -**100**, № 30. -P. 12489—12493.
 12. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -№ 1. -С. 5—21.
 13. *Dubin M.M.* // Progress in Surface and Membrane Science. -Vol. 9. -New York: Academ. Press, 1975. -P. 170.
 14. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. -London: Academ. Press, 1992.
 15. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
 16. *Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Лозе У., Штах Х.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 1. -С. 18—21.
 17. *Шахпаронов М.И., Каперский Б.Г., Левин В.В.* // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 2. -С. 498—500.
 18. *Misawa M., Fukunaga T.* // J. Chem. Phys. -1990. -**93**, № 5. -P. 3495—3502.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2010

УДК 541.123.2

Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник

СИНТЕЗ КРЕМНИЕВЫХ АПАТИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезированы полукерамическим способом и исследованы методом рентгенофазового анализа соединения $\text{Ca}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$ и $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$, где Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Методом Ритвельда уточнена структура $\text{Ca}_4\text{Pr}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения со структурой апатита нашли применение в различных областях науки и техники. К наиболее известной сфере относится медицина, где преимущественно применяются материалы на основе гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Замещая одни элементы другими, можно синтезировать большое количество соединений различного состава, которые относятся к структурному типу апатита, но заметно отличаются от своего родоначальника по свойствам. При введении в структуру апатита кремния значительно возрастают биосовместимость и биоактивность материалов, используемых в медицине, а также улучшаются их остеоиндуктивные характеристики [1—3]. Апатиты, содержащие кремний и редкоземельные элементы, могут использоваться в качестве селективных катализаторов в реакциях органического синтеза [4], электролитов для твердооксидных топливных ячеек [5], люми-

несцентных материалов [6] и т.д. Однако, несмотря на заманчивость получения модифицированных апатитов, систематическое изучение силикатных апатитов не проводилось. В литературе приводятся данные рентгенофазового анализа по отдельным образцам, содержащим некоторые лантаноиды [3, 5, 7, 8]. Описанные методы синтеза требуют применения специальных установок (прокаливание под давлением, в атмосфере инертных газов, азота), использования платиновых и серебряных тиглей и т.д. [7—9].

В предлагаемой работе приводятся результаты изучения возможности синтеза кремнийсодержащих апатитов по полукерамической методике с использованием в качестве кремниевого компонента тетраэтоксисилана. Такая методика позволяет несколько снизить температуру получения однофазных образцов по сравнению с синтезом из оксидов по керамической технологии. Этот метод

© Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник, 2010