

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

СИЛИКАТЫ ЛАНТАНА И НЕОДИМА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Методом твердофазных реакций получены окси-гидроксиапатиты $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd, и их твердые растворы $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, которые изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии. В интервале составов при значениях x от 0 до 9 лантан и неодим неограниченно замещают друг друга. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура окси-гидроксиапатитов.

ВВЕДЕНИЕ. Апатиты щелочно-земельных элементов достаточно давно известны и образуют широкий класс неорганических изоструктурных соединений природного и синтетического происхождения [1]. Несмотря на длительную историю исследований соединений данного структурного типа, интерес к ним не ослабевает в силу многообразия их элементного состава [2—6], структурных особенностей [7—11] и целого комплекса свойств (сорбционных, каталитических, люминисцентных, сенсорных и др.) [12—19]. Оксоапатиты кремния с редкоземельными элементами изучены в меньшей степени и их можно представить производными от апатитов щелочно-земельных элементов состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, путем сопряженного гетеровалентного замещения фосфора на кремний и кальция на лантаноид. При полном замещении кальция на лантаноид образуются оксоапатиты состава $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ с избыточным содержанием кислорода по сравнению с классическим апатитом, при сохранении стехиометрии по кислороду — с вакансиями в катионной подрешетке $\text{Ln}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [2, 17], описаны также оксоапатиты $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,5}$ с вакансиями в двух подрешетках [20]. Последние практически не изучены, поэтому в настоящей работе определены условия твердофазного синтеза и уточнена структура силикатов такого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для синтеза в качестве исходных реактивов использовали Nd_2O_3 (НдО-1), La_2O_3 (ЛаО-СС). Третьим реагентом был наноматериал “Орисил” — высокодисперсный, высокоактивный, аморфный диоксид кремния с размером частиц 10—40 нм, применение которого способствовало протека-

нию твердофазной реакции при сравнительно низких температурах. Образцы синтезировали керамическим методом. Взвешенные в стехиометрических соотношениях исходные вещества перемешивали в агатовой ступке в течение 20 мин. Выбор условий синтеза проводили при ступенчатом повышении температуры от 800 до 1400 °С (через 100 °С). После каждого прокаливания образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. Продолжительность прокаливания при каждой температуре определялась постоянством фазового состава.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на модернизированном дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с электронным управлением и обработкой результатов. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для определения фазового состава составляла 2°/мин. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовали массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 115° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение выполняли, используя программу FULLPROF.2k (версия 3.40) [21] с графическим интерфейсом WinPLOTR [22].

Оценку размеров зерен и элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum BX с преобразованием Фурье в интервале 4000—400 см⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Условия синтеза выбирали на примере образца состава $9\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{SiO}_2$ (табл. 1). Линии фазы со структурой апатита появляются на рентгенограмме после прокаливании при 900°C , а прокаливание при температуре 1200°C в течение 20 ч приводит к присутствию на рентгенограмме только пиков фазы апатита. Дальнейшее повышение температуры практически не вызывает изменений на рентгенограммах.

При синтезе в таких условиях образуется, по-видимому, не оксиапатит $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$, описанный в работе [20], а окси-гидроксиапатит $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$. Как видно из инфракрасного спектра (рис. 1), наряду с полосами колебаний силикат-иона в интервале частот $403\text{--}543\text{ см}^{-1}$ (ν_2, ν_4) и $844\text{--}988\text{ см}^{-1}$ (ν_1, ν_3) [23] присутствует полоса при 3566 см^{-1} , характерная для валент-

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав прокаленной смеси $9\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{SiO}_2$

T, °C	Относительная интенсивность ($I/I_{\text{макс}} \cdot 100, \%$) максимальных линий фаз со структурой			
	La_2O_3	SiO_2	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$
800	100	71	—	—
900	32	35	35	100
1000	25	65	20	100
1100	—	—	7	100
1200	—	—	—	100
1300	—	—	—	100
1400	—	—	—	100

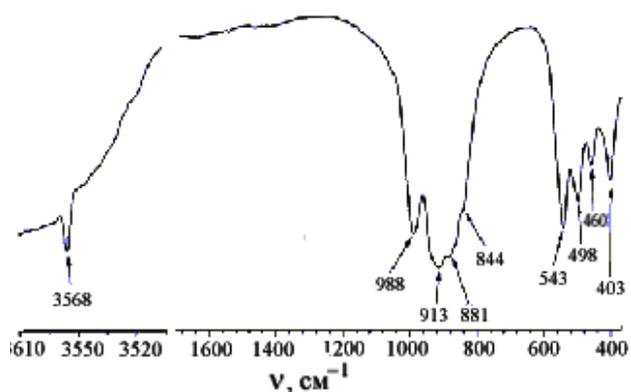


Рис. 1. Инфракрасный спектр $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$.

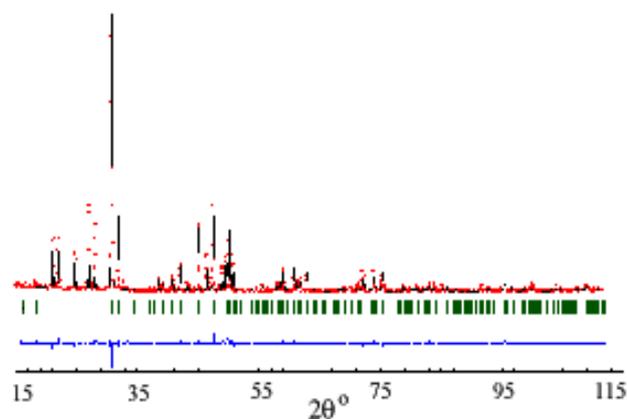


Рис. 2. Экспериментальная (•) и рассчитанная (—) рентгенограммы, а также их разность для $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$.

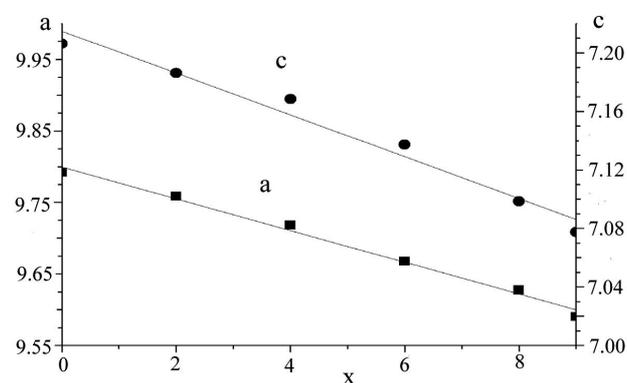


Рис. 3. Зависимость параметров a и c элементарной ячейки образцов системы $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ от состава.

ных колебаний групп OH^- , расположенных в каналах структуры апатита [24].

Результаты уточнения кристаллической структуры для $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ и $\text{Nd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ приведены в табл. 1–3 и на рис. 2. Как видно из приведенных данных, экспериментальная и рассчитанная рентгенограммы $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ удовлетворительно согласуются (рис. 2), факторы достоверности также имеют приемлемые значения (табл. 2).

Как видно из табл. 3, атомы лантана и неодима занимают преимущественно положение $6h$, катионная вакансия в большинстве случаев находится в позиции $4f$. Места в позиции $\text{O}4$ практически полностью заняты ионами кислорода и гидроксидов, то есть вакансий в каналах структуры нет, что согласуется с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и кристаллографические данные для апатитов $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd

Характеристики	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$	
	Ln = La	Ln = Nd
Пространственная группа	$P6_3/m$	
Структурный тип	Апатит	
Параметры ячейки, Å: a	9.7693(3)	9.5904(9)
c	7.1864(3)	7.0776(8)
Объем ячейки, Å ³	586.70(4)	573.7(3)
Излучение $\text{CuK}\alpha$, λ_1 и λ_2 , Å	1.54056	1.54439
Интервал съемки $2\theta_{\text{мин}}$ — $2\theta_{\text{макс}}$	15.000—115.000	
Количество измеренных рефлексов	856	840
Количество уточненных параметров	36	37
Факторы достоверности: R_B , R_F	7.01, 4.49	8.25, 5.71
R_p , R_{wp}	9.50, 12.20	9.87, 13.40
χ^2	1.08	1.05

Большинство расстояний Nd—O и расстояние Nd(2)—Nd(2) меньше соответствующих расстояний в силикате лантана примерно на величину ошибки измерений (табл. 4), что объясняется тем, что ионный радиус неодима меньше ионного радиуса лантана всего на 0.05 Å [25].

Методом рентгенофазового анализа установлено образование твердых растворов $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ в области x от 0 до 9 после прокаливании в течение 20 ч при температуре 1200 °С. Об этом свидетельствует также и монотонное изменение параметров a и c элементарных ячеек, представленное на рис. 3. Замещение La^{3+} , который имеет больший ионный радиус, чем Nd^{3+} ,

Т а б л и ц а 3

Координаты, тепловые параметры атомов и заполнение позиций для апатитов $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, где Ln — La, Nd

Атом	Позиция	Параметр	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$		Атом	Позиция	Параметр	Состав $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$	
			Ln = La	Ln = Nd				Ln = La	Ln = Nd
Ln1	4f	x	2/3	2/3	O2	6h	x	0.587(3)	0.614(8)
		y	1/3	1/3			y	0.468(3)	0.480(6)
		z	0.0005(1)	0.0006(3)			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	0.31(9)	0.8(3)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	0.806	0.808			G	1	1
Ln2	6h	x	0.23027(3)	0.233(9)	O3	12i	x	0.351(2)	0.343(4)
		y	0.98729(3)	0.99(2)			y	0.250(2)	0.253(4)
		z	1/4	1/4			z	0.069(2)	0.060(4)
		B_{iso} , Å ²	0.09(6)	0.05(1)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	0.963	0.960			G	1	1
Si	6h	x	0.402(2)	0.412(4)	OH	4e	x	0	0
		y	0.372(2)	0.373(3)			y	0	0
		z	1/4	1/4			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	1.1(3)	2.1(6)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	1	1			G	0.46(3)	0.48(3)
O1	6h	x	0.324(3)	0.349(8)	O4	4e	x	0	0
		y	0.486(4)	0.498(7)			y	0	0
		z	1/4	1/4			z	1/4	1/4
		B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)			B_{iso} , Å ²	1.9(4)	1.4(6)
		G	1	1			G	0.46(3)	0.48(3)

обуславливает уменьшение параметров элементарной ячейки.

Результаты элементного анализа на содержание Nd, La, Si и O представлены в табл. 5. Как видно из приведенных данных, различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 1 %, что допустимо для этого метода анализа.

На примере $Nd_9(SiO_4)_6O(OH)$ методом электронной микроскопии показано (рис. 4), что элементы практически равномерно распределены по поверхности частиц, что свидетельствует об образовании однородного образца. Существующая неравномерность связана с его рельефом.

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности образца, снятые с помощью растрового электронного микроскопа.

Порошок мелкодисперсен, размеры агрегатов меньше 10 мкм, а зерен — до нескольких сотен нанометров.

ВЫВОДЫ. Определены условия синтеза окси-гидроксиапатитов $Ln_9(SiO_4)_6O(OH)$, где Ln — La, Nd. Методом рентгенофазового анализа показано, что между собой они образуют непрерывный ряд твердых растворов состава $La_{9-x}Nd_x(SiO_4)_6O(OH)$, о чем свидетельствует однофазность образцов и постепенное изменение

параметров ячеек во всем интервале составов. Наличие групп OH^- установлено методом инфракрасной спектроскопии по присутствию на спектрах полосы 3566 см^{-1} , характерной для ва-

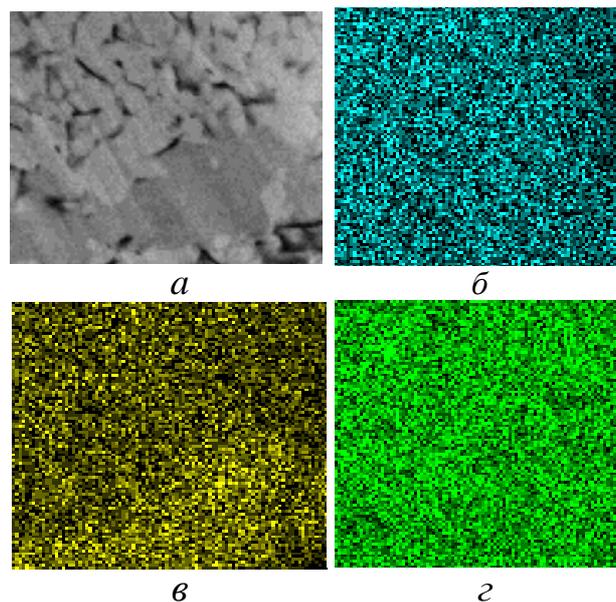


Рис. 4. Распределение элементов в образце $Nd_9(SiO_4)_6O(OH)$: а — электронное изображение поверхности образца; б — кислород; в — кремний; з — неодим.

Т а б л и ц а 4

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структурах $Ln_9(SiO_4)_6O(OH)$, где Ln — La, Nd

Средние межатомные расстояния	$La_9(SiO_4)_6O(OH)$	$Nd_9(SiO_4)_6O(OH)$
$\langle Ln(1)-O(1, 2, 3) \rangle$	2.61(1)	2.60(2)
$\langle Ln(2)-O(1, 2, 3) \rangle$	2.57(2)	2.53(2)
$Ln(2)-OH, O(4)$	2.31(1)	2.36(3)
$Ln(2)-Ln(2)$	3.99(1)	3.94(4)

Т а б л и ц а 5

Элементный состав (% мас.) образцов $La_{9-x}Nd_x(SiO_4)_6O(OH)$

x	Si		Nd		La		O	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент	теория	эксперимент
0	9.18	9.12	—	—	68.10	67.97	22.66	22.91
6	9.02	8.92	46.34	45.92	23.17	23.02	22.27	22.14
9	8.95	8.44	68.92	68.47	—	—	22.13	23.09

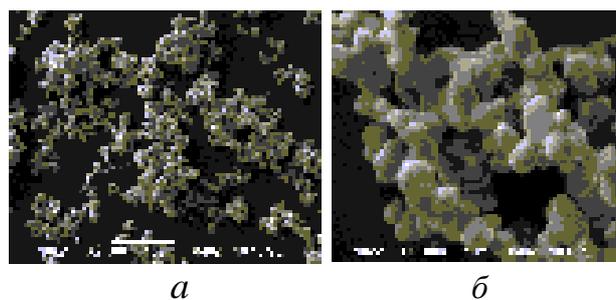


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образца: а — увеличение в 2500; б — в 10000 раз.

лентных колебаний групп OH^- , расположенных в каналах структуры апатита, и подтверждено уточнением кристаллической структуры методом Ритвельда, так как в позиции О4 практически все места заполнены ионами кислорода и гидроксидов. Лантан и неодим занимают преимущественно положение $6h$, катионные вакансии расположены в позиции $4f$.

РЕЗЮМЕ. Методом твердофазних реакцій отримано окси-гідроксиапатити $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, де Ln — La, Nd, і їх тверді розчини $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, які вивчено методами рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії і інфрачервоної спектроскопії. В інтервалі складів при значеннях x від 0 до 9 лантан і неодим необмежено заміщують один одного. Методом Рітвельда проведено уточнення кристалічної структури окси-гідроксиапатиту.

SUMMARY. Solid state reaction method derived oxy-hydroxyapatites $\text{Ln}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, where Ln — La, Nd, and their solid solutions $\text{La}_{9-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$, which have been studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. In the composition range for the values of x from 0 to 9, lanthanum and neodymium indefinitely replace each other. Rietveld method refinement of the crystal structure of oxy-hydroxyapatite.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elliott J., Wilson R., Dowker S. // Adv. X-ray Anal. -2002. -**45**, № 2. -P. 172—181.
2. Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T., Kikkawa S. // J. Alloys Compd. -2006. -**34**, № 6. -P. 641—644.
3. Tao S., Irvine J. // Ionics. -2000. -**6**, № 5. -P. 389—396.
4. Benmoussa H., Mikou M., Lacout J.L. // Mater. Res. Bull. -1999. -**34**, № 2. -P. 1429—1434.
5. Elkabouss K., Kacimi M., Ziyad M. et al. // J. Catal.

- 2004. -**226**, № 3. -P. 16—24.
6. Fresa R., Constantini A., Buri A. et al. // Biomater. -1995. -**16**, № 4. -P. 1249—1253.
7. Hoen Chr., Rheinberger V., Holand W. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**, № 2. -P. 1579—1584.
8. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. // J. Solid State Chem. -2005. -**178**, № 5. -P. 3284—3292.
9. Masubuchi Y., Higuchi M., Kodaira K. // J. Cryst. Growth. -2003. -**247**, № 4. -P. 207—212.
10. Masubuchi Y., Higuchi M., Takeda T. et al. // Solid State Ionics. -2006. -**177**, № 6. -P. 263—268.
11. Mathew M., Brown W.E., Austin M. et al. // J. Solid State Chem. -1980. -**35**, № 7. -P. 69—76.
12. Meis C. // J. Nuc. Mater. -2001. -**289**, №1-2. -P. 167—176.
13. Naddari T., Savariault J.M., Feki H. et al. // J. Solid State Chem. -2002. -**166**, № 3. -P. 237—244.
14. Ouenzerfi R.El, Goutaudier C., Panczer G. et al. // Solid State Ionics. -2003. -**156**, № 5. -P. 209—222.
15. Sugiyama S., Minami T., Moriga T. et al. // J. Mater. Chem. -1996. -**6**, № 3. -P. 459—464.
16. Yan B., Huang H., Sui Y. // J. Sol-Gel Sci. Tech. -2005. -**36**, № 2. -P. 95—102.
17. Nakayama S., Sakamoto M. // J. Eur. Ceram. Soc. -1998. -**18**, № 6. -P. 1413—1418.
18. Meis C., Gale J.D., Boyer L. et al. // J. Phys. Chem. -2000. -**104**, № 3. -P. 5380—5387.
19. Nakayama S. // J. Mater. Sci. Lett. -2001. -**20**, № 5. -P. 1627—1629.
20. Guiling W., Miolin Z., Hui Z. et al. // J. Inorg. Materials. -2006. -**21**, № 5. -P. 1258—1261.
21. Rodriguez-Carvajal J. // Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC).
22. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). -Barcelona, 2000. -P. 118.
23. Bechade E., Masson O., Iwata T. et al. // Chem. Mater. -2009. -**21**, № 5. -P. 2508—2517.
24. Serret A., Cabanas M.V., Vallet Regi M. // Ibid. -2000. -**12**, № 2. -P. 3836—3841.
25. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**32A**, № 3. -P. 751—767.

Донецкий национальный университет

Поступила 11.02.2013