

5-acetoacetyl-2-norbornene were synthesised. The compounds were characterised by chemical analysis and IR-spectroscopy. A dependence of frequency values of the absorption bands in the IR spectra of the complexes from sterical properties of the ligands is discussed. Catalytic activity in homogeneous ethylene, norbornene, acenaphthylene, and styrene polymerisations activated by methylaluminumoxane was investigated for both bridged alicyclic diketonates and for the corresponding acetylacetonates. The respective polymers were obtained and characterised.

1. *Графов А.В.* // Укр. хим. журн. -1999. -**65**, № 3–4. -С. 3–12.
2. *Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M.J.* // J. Amer. Chem. Soc. -1995. -**117**. -Р. 6414–6415.
3. *Ponticello I., Furman R.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn. -1974. -**12**, № 5. -Р. 985–992.
4. *Berg E.W., Truemper J.T.* // J. Phys. Chem. -1960. -№ 4. -Р. 487–490.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев
Институт макромолекулярных соединений федерального
университета Рио-де-Жанейро, Бразилия

5. *Мартынченко Л.И., Муравьева И.А., Халмурзаев Н.К.* // Сб.: Структура, свойства и применение β-дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 35–58.
6. *Eisentraut K.J., Sievers R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 20. -Р. 5254–5256.
7. *Нехорошков В.П., Камалов Г.Л., Желтвай И.П. и др.* // Координац. химия. -1984. -**10**, вып.4. -С. 459–465.
8. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. *Быркэ А.И., Магдесиева Н.Н., Мартыненко Л.И., Спицын В.И.* // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, вып.3. -С. 666–671.
10. *Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E.* // Inorg. Chem. -1968. -**7**. -Р. 2495.
11. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
12. *Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Гаделева Х.К.* // Высокомолекуляр. соединения. -1984. -**26**, № 6. -С. 1123–1138.

Поступила 12.01.2004

УДК 546.654'824'631'882

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА СПІКАННЯ Sc-, Nb-ВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ДИТИТАНАТУ ЛАНТАНУ

Встановлені основні особливості синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ за допомогою методу сумісного осадження гідроксидів (МСОГ) та з використанням золь-гель технології. Показана доцільність синтезу вихідного порошку за МСОГ для одержання високощільної, малопористої поліфункціональної кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$, визначені температурні умови спікання холоднотиснутих зразків.

Серед гомологічних рядів сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) виділяється сімейство сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, досліджені представники якого володіють унікальним комплексом сегнето-, п'єзоелектричних, електретних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1–7]. Одним із найперспективніших шляхів подальшого поліпшення характеристик цих сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх ШПС.

Зокрема, як показано в роботах [4–7], гетеровалентне заміщення атомів титану в чотиришаровій перовскітоподібній структурі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$

на атоми Sc і Nb по типу $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ приводить до значного збільшення як величини спонтанної поляризації (максимального при $x=1$), так значень і стабільності потенціалу зовнішнього електричного поля керамічних зразків. Однак оптимальні умови одержання високоякісної Sc-, Nb-вмісної поліфункціональної кераміки на основі дититанату лантану залишились в цих роботах невизначеними, хоча недостатня якість (низька щільність, висока пористість) керамічних зразків негативно впливає на їх електрофізичні (особливо електретні) характеристики.

Метою даної роботи було дослідження особ-

ливостей синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ і визначення умов одержання з нього високощільної поліфункціональної кераміки.

Оскільки фізико-механічні параметри кераміки значною мірою визначаються розмірами мікрокристалітів вихідного матеріалу, для одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ були вибрані хімічні бездифузійні методи синтезу дрібнодисперсних порошоків (метод сумісного осадження гідроксидів (МСОГ) та золь-гель технологія (ЗГТ)).

Для одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ за МСОГ використані водні розчини $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч. і метанольний розчин NbCl_5 кваліфікації ос.ч. В якості осаджувача використовували водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ з рН 8. Одержання полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ за ЗГТ проводилось згідно із розробленою нами методикою з використанням в якості вихідних оцтовокислих метанольних розчинів $\text{La}(\text{Ac}, \text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{Ac}, \text{NO}_3)_3$, $\text{TiAc}_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$, $\text{NbAc}_{5-x}(\text{OCH}_3)_x$. Ініціювання золь-гель процесу здійснювалося шляхом введення в систему експериментально визначеної кількості води. Попередня сушка гелю проводилася при кімнатній температурі, одержання ксерогелю — при 393 К.

Термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі Q-1500 (швидкість нагріву 10 град./хв), рентгенографічні — на приладі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання). Кристалооптичний аналіз полікристалічних зразків здійснювався на поляризаційному мікроскопі МИН-8. Мікрофотографії полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ зроблені за допомогою растрового електронного мікроскопу РЕМ-200.

Кількісне визначення незв'язаного лантану в термооброблених при різних температурах зразках шихти СОГ і ксерогелю проводилось після його селективного вилучення (кип'ятінням у 20 %-му розчині NH_4NO_3) шляхом комплексонометричного визначення вмісту йонів La^{3+} у фільтраті.

Керамічні зразки із синтезованих за МСОГ і ЗГТ полікристалічних порошоків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ одержували шляхом термообробки зпресованих (тиск $6 \cdot 10^8$ Па, пластифікатор — полівініловий спирт) дисків діаметром 10 мм і товщиною 1—3 мм. Визначення густини і відкритої пористості (В) кераміки проводилось за ДОСТ СРСР № 2409-67.

Термогравіметричним аналізом повітряно-сухої шихти СОГ із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} : \text{Nb} = 4:3:0.5:0.5$ встановлено наявність двох чітких ефектів. Ендотермічний ефект з максимумом при 410 К супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчатого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ [8], не зафіксовано. Сильний екзотермічний ефект при 1120 К за даними рентгенографії відповідає кристалізації $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ з ШПС і є характерним для вибухового механізму кристалізації. Результати термогравіметрії і рентгеноаморфний характер продуктів термообробки СОГ, які були прожарені при $T < 1120$ К, свідчать про те, що утворення $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ при нагріванні СОГ лантану, титану, скандію та ніобію відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес дегідратації СОГ має індивідуальний характер і не схожий на зневоднення суміші гідроксидів.

Дані про характер перетворень в СОГ лантану, титану, скандію та ніобію при їх нагріванні представлені на рис. 1. Характерною ри-

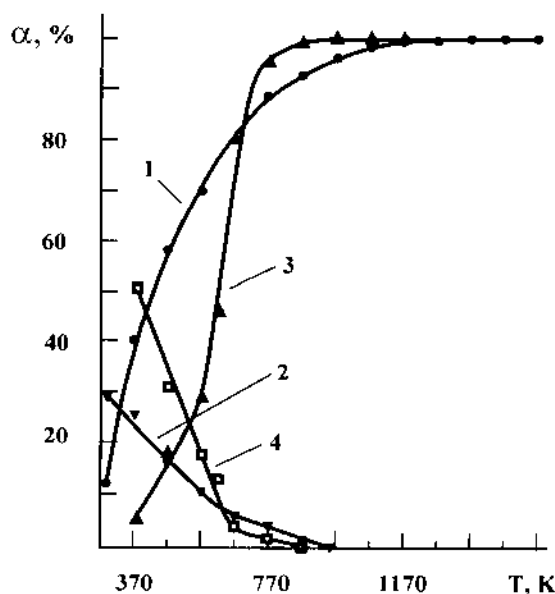


Рис. 1. Залежності ступеня зв'язування (α , %) лантану (1) і вмісту води (2) від температури термообробки ($\tau=2$ год) повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} : \text{Nb} = 4:3:0.5:0.5$ та залежності (в %) ступеня зв'язування лантану (3) і вмісту летючих компонентів (4) від температури термообробки ($\tau=2$ год) одержаного за ЗГТ і висушеного при 393 К ксерогелю з аналогічним співвідношенням елементів.

сою СОГ є наявність хімічно зв'язаного гідроксиду лантану, кількість якого в висушених на повітрі при кімнатних температурах зразках складає вже 10—15 %, що вказує на те, що хімічна взаємодія між компонентами починається, очевидно, вже в момент осадження СОГ. Хімічна взаємодія компонентів СОГ, як видно з кривої залежності ступеня зв'язування лантану від температури, зростає в процесі їх дегідратації при нагріванні і практично закінчується при температурі 1170 К, яка дещо вища від температури кристалізації $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (1120 К). Основна маса води при нагріванні СОГ видаляється до 870 К.

На дериватограмах висушеного при 393 К ксерогелю із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Sc} : \text{Nb} = 4:3:0.05:0.5$ зафіксовано наявність трьох ендотермічних і одного екзотермічного ефектів. Природа ендотермічних ефектів зв'язана з відщепленням води (440 К) та розкладом нітратів і ацетатів металів (570, 730 К). Згідно з рентгенографічними даними, екзотермічний ефект обумовлений кристалізацією $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, а температура максимуму цього ефекту (1110 К) близька до відповідного значення для СОГ (1120 К).

Перетворення, які відбуваються при нагріванні ксерогелю, подібні таким при нагріванні СОГ (рис. 1). Видалення летких продуктів зі зразків, одержаних за ЗГТ, як і дегідратація зразків, отриманих за МСОГ, закінчується в температурному інтервалі 870—970 К. Із збільшенням температури ступінь взаємодії компонентів ксерогелю поступово зростає.

Аналіз залежностей величин ступеня зв'язування лантану від температури термообробки вихідного матеріалу (повітряносуха шихта СОГ або висушений при 393 К ксерогель) показав, що на початкових стадіях (до ~ 670 К) він є вищим в разі застосування МСОГ (рис. 1), що обумовлено, очевидно, особливостями використаної методики золь-гель процесу (присутність у ксерогелі ацетатів та деякої кількості нітратів). Однак температура практично повного зв'язування лантану за ЗГТ виявилася значно нижчою (~ 920 К), ніж при застосуванні МСОГ (1170 К) і спів-

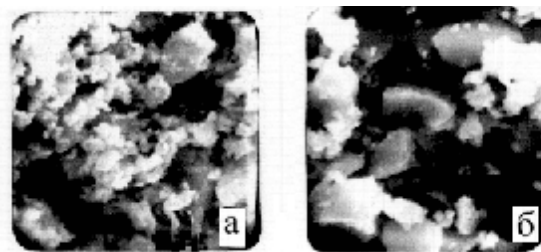


Рис. 2. Мікрофотографії полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (1 см — 9.2 мкм), одержаного термообробкою СОГ (1170 К, 3 год) (а) та за ЗГТ (870 К, 4 год) (б). $\times 3750$.

падає із закінченням видалення летючих складових із ксерогелю.

Кристалооптичний аналіз полікристалічних порошків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, одержаних за МСОГ при 1170 К ($\tau=3$ год) і за використаною методикою ЗГТ при 870 К ($\tau=4$ год), показав їх суттєву відмінність. При використанні ЗГТ полікристалічний матеріал являв собою монолітні утворення неправильної форми з досить чітко вираженими краями (рис. 2). Їх розміри знаходяться в інтервалі ~ 1 —10 мкм, а основна фракція має розміри 5—10 мкм. Одержаний за МСОГ полікристалічний матеріал є частинками закругленої форми без певного габітусу

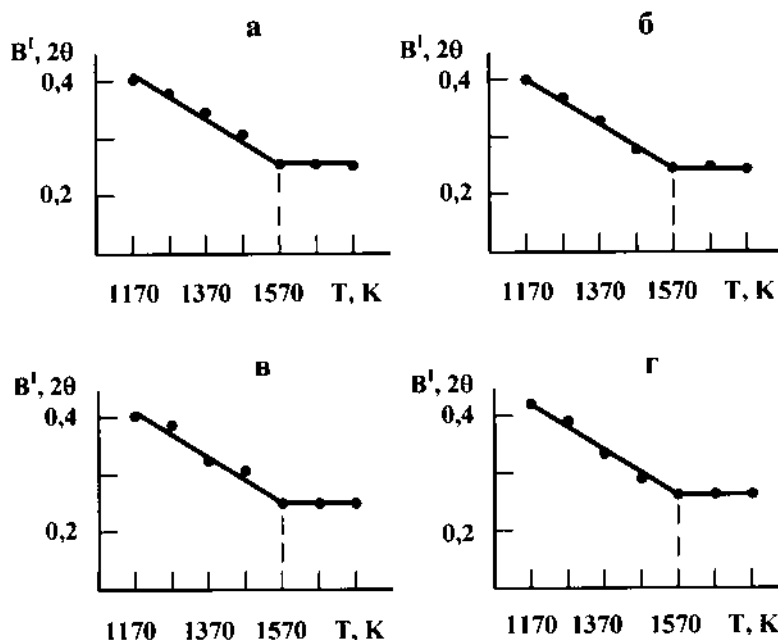


Рис. 3. Залежності експериментальних загальних ширин (B^l) відбиттів полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ від температури термообробки СОГ ($\tau=1$ год). Відбиття з hkl 401 (а), 321 (б), 122 (в), 040 (г).

(рис. 2), меншого, ніж за ЗГТ, розміру (0.2—5 мкм), причому габарити основної фракції одержаного за МСОГ порошку знаходяться в інтервалі 0.5—1 мкм.

Результати попереднього дослідження фізико-механічних параметрів керамічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ показали неможливість одержання високощільної (з густиною $\geq 0.9d_{\text{рент}}$) кераміки із одержаних за ЗГТ порошоків. Це викликано, очевидно, відносно великими (у порівнянні із МСОГ) розмірами мікрокристалітів в одержаному за ЗГТ порошку $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$. У зв'язку з зазначеним вище, детальне дослідження процесів спікання було проведено на синтезованих за МСОГ зразках $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$.

Дослідження особливостей спікання непресованих полікристалічних зразків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ проведено шляхом визначення характеру залежностей експериментальних загальних ширин (B^1) відбиттів на дифрактограмах $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ від температури його термообробки. З наведених на рис. 3 даних випливає, що для порошкоподібного матеріалу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ зменшення уширення відбиттів, яке обумовлено як усуненням дефектів, так і процесами укрупнення найбільш дрібних мікрокристалітів, відбувається від моменту утворення кристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ до температури 1570 К.

Співставлення даних про величини усадки і гідростатичної густини термооброблених при температурах до 1770 К холоднопресованих дисків $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ показало (рис. 4, 5), що активізація процесів їх спікання відбувається

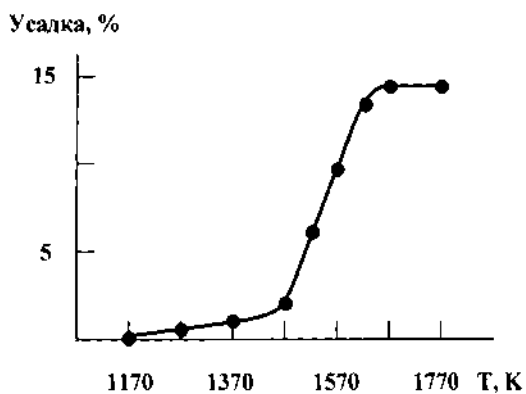


Рис. 4. Залежність величини усадки холоднопресованих дисків ($\varnothing 10$ мм) із полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, одержаного прожарюванням СОГ при 1170 К, від температури термообробки дисків ($\tau=3$ год).

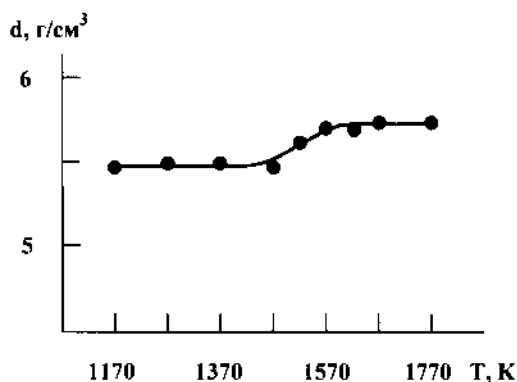


Рис. 5. Залежність величини гідростатичної густини одержаних керамічних зразків від температури термообробки холоднопресованих дисків ($\tau=3$ год) із полікристалічного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, синтезованого прожарюванням СОГ при 1170 К.

при $T > 1470$ К, а оптимальною температурою їх спікання є 1670 К. Значення густини одержаної у цих умовах кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ складає 98 ± 0.5 % від рентгенографічної, а величина відкритої пористості менше 0.5 %.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити особливості хімічного синтезу полікристалічного матеріалу складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$. Співставлення характеристик оксидної поліфункціональної кераміки складу $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, яка одержана із використанням різних (МСОГ, ЗГТ) способів синтезу вихідного полікристалічного матеріалу, показало, що кераміка із найкращими фізико-механічними показниками (щільністю та пористістю) отримується із синтезованого за допомогою МСОГ дрібнодисперсного порошку $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, а оптимальними температурними умовами одержання високощільної кераміки $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ є спікання холоднопресованих зразків цього матеріалу при температурі 1670 К.

РЕЗЮМЕ. Установлены основные особенности синтеза поликристаллического материала состава $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ с помощью метода совместного осаждения гидроксидов (МСОГ) и с использованием золь-гель технологии. Показана целесообразность синтеза исходного порошка по МСОГ для получения высокоплотной, малопористой полифункциональной керамики $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, определены температурные условия спекания холоднопресованных образцов.

SUMMARY. The peculiarities of synthesis of polycrystalline material of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ composition

by the method of co-precipitated hydroxides (MCPH) and sol-gel technology has been determined. It has been showed the appropriateness of synthesis of initial powder by the MCPH for obtaining highly-compactness, low-porosity polyfunctional ceramics of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ and the temperature conditions of cold-pressed sample sintering has been determined.

1. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общей химии. -1986. -56, № 5. -С. 1006—1014.
2. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.

3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. -М.: Металлургия, 1986.
4. Сыч А.М., Титов Ю.А., Стефанович С.Ю. // Неорг. материалы. -1991. -27, № 5. -С. 975—978.
5. Сыч А.М., Нестеренко П.С., Титов Ю.А. // Там же. -1992. -28, № 3. -С. 660—664.
6. Сыч А.М., Кузьмин Р.Н., Титов Ю.А. // Там же. -1999. -35, № 7. -С. 885—888.
7. Титов Ю.А., Сыч А.М., Капишук А.А. та ін. // Доп. НАН України. -2001. -№ 1. -С. 158—162.
8. Чальий В.П. Гидроксиды металлов. -Киев: Наук. думка, 1972.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 17.01.2004

УДК 546.165

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

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СТРОНЦИЯ НА ЛАНТАН В СИНТЕТИЧЕСКОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами лантана в соответствии со схемой $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в синтетическом гидроксиапатите, что отвечает составу системы $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Найдено, что твердые растворы модифицированного лантаном гидроксиапатита стронция, синтезированные при температуре 1100°C в воздушной атмосфере, образуются во всей области составов. Кристаллохимические характеристики некоторых образцов уточнялись с помощью алгоритма Ритвельда. Установлено, что ионы La^{3+} занимают места преимущественно в позиции Sr(2). Показано, что в семивершиннике, окружающем Sr(La)(2), существенно уменьшается расстояние Sr(La)(2)—O(4) (на 0.16 Å) и возрастают расстояния Sr(La)(2)—O(1,2,3) (на 0.05 Å) при некотором уменьшении расстояний P—O (на 0.03 Å).

В последние десятилетия многие исследователи уделяют большое внимание соединениям со структурой апатита. Это обусловлено рядом уникальных свойств, которыми обладают такие соединения и возможностью их практического применения в качестве искусственных биоматериалов, совместимых с костной тканью, люминофоров, сенсоров влаги и спирта, ионообменников, адсорбентов экологически вредных и радиоактивных веществ (Pb, Cd, F, U), катализаторов реакций дегидрирования спиртов, гидролиза хлорбензола, конверсии метана и т.д. [1]. Часто оптимальным комплексом свойств обладают не индивидуальные соединения, а твердые растворы на их основе. Введение модифицирующих добавок в структуру апатитов позволяет получать вещества с ценными физико-химическими характеристиками. Этому благо-

приятствует способность апатитов к широким изоморфным замещениям ионов, входящих в их состав, на другие ионы. Ранее главным образом изучали замещения в структуре гидроксиапатита кальция, поэтому цель данной работы состоит в изучении изоморфного замещения стронция на лантан в структуре стронциевого гидроксиапатита. При этом мы полагали, что избыточный положительный заряд, появляющийся в результате замены Sr^{2+} ионом La^{3+} , компенсируется параллельно протекающим в гидроксиапатите замещением OH^- группы на ион O^{2-} так, что суммарная схема замещения принимает вид: $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$. Это отвечает составу $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ предполагаемых твердых растворов.

Для синтеза образцов $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве исходных реакти-

© Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, А.В. Игнатов, 2005