

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. матер. -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 °С 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

вов использовали SrCO_3 , La_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Взвешенные в стехиометрических соотношениях вещества перемешивали в агатовой ступке в течение 20 мин и прокаливали в алундовых тиглях при температуре 300 и 800 °С по 3 ч при каждой температуре. Затем образцы измельчали, из полученных порошков прессовали таблетки и прокаливали при 1100 °С в течение 3—5 ч. После прокаливания образцы закаливали на воздухе, измельчали и исследовали методом рентгенофазового анализа для установления фазового состава. Затем из порошков снова прессовали таблетки и прокаливали при той же температуре. Этот цикл повторяли до достижения постоянного фазового состава образцов. В результате суммарное время прокаливания при температуре 1100 °С составило 13 ч.

Содержание стронция и лантана в твердых растворах определяли методом комплексометрического титрования с использованием ЭДТА. Определение содержания фосфора проводили весовым методом (весовая форма $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) [2]. По данным химического анализа в процессе синтеза не происходит изменения заданного состава, а однофазность образцов во всем исследованном интервале составов, а также результаты уточнения структуры методом Ритвельда также косвенно подтверждают, что соотношение $(\text{Sr}+\text{La})/\text{P}$ составляет 5:3.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-2 с применением отфильтрованного (Ni-фильтр) CuK_α -излучения. Скорость вращения счетчика при установлении фазового состава образцов составляла 2 град./мин. Параметры элементарных гексагональных уточняли методом наименьших квадратов по 18 однозначно индицируемым отражениям, измеренным при скорости счетчика 0.5 град./мин с использованием Si в качестве внутреннего эталона.

Кристаллическую структуру уточняли методом Ритвельда с использованием программы FULLPROF и массива данных, полученных из порошковой рентгенограммы, снятой в интервале углов от 15 до 140° (2θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05 и 10 с.

Съемку образцов, спрессованных с KBr, проводили в спектрометре Perkin-Elmer с Фурье-преобразователем в интервале волновых чисел 400—4000 cm^{-1} .

По данным рентгенофазового анализа после прокаливания при 1100 °С в течение 13 ч

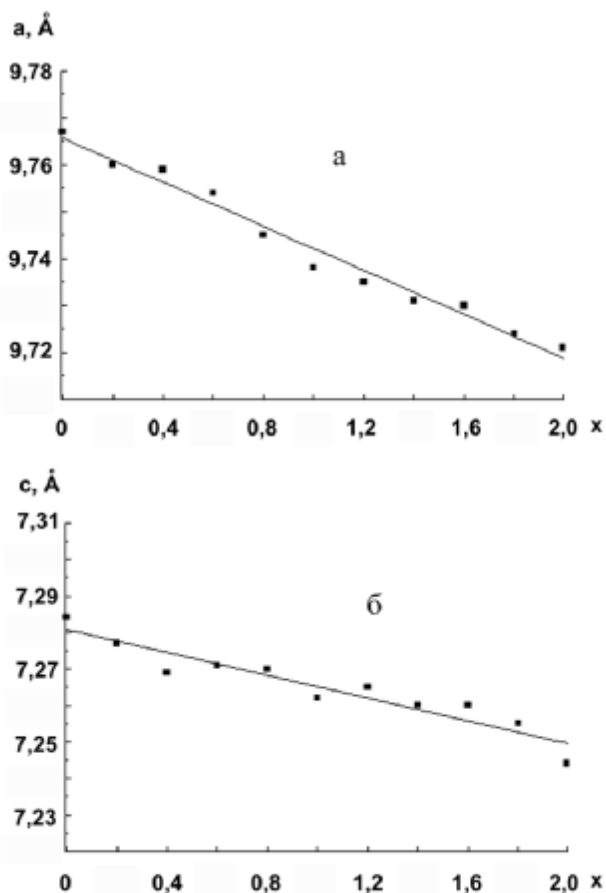


Рис. 1. Зависимость параметров a (а) и c (б) элементарной гексагональной ячейки гидроксиапатита стронция, модифицированного лантаном, от состава.

все образцы $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ в области $x = 0—2.0$ становятся однофазными и имеют структуру апатита. На рис. 1 представлены результаты определения периодов кристаллической решетки этой фазы в исследуемых образцах. Видно, что во всей области составов как параметр a элементарной гексагональной ячейки, так и параметр c уменьшаются. Уменьшение размеров элементарной ячейки с ростом содержания лантана в твердом растворе связано с тем, что стронций имеет больший ионный радиус, чем замещающий его лантан (1.26 и 1.16 Å соответственно [3]).

В качестве начальных данных при уточнении кристаллической структуры использовали координаты атомов в структуре гидроксиапатита кальция [4]. Уточнение проводили по 830 линиям до следующих разностных факторов: $R_F=0.07$; $R_{\text{Bragg}}=0.07$; $R_p=0.06$; $R_{\text{wp}}=0.08$ и $\chi^2=1.8$. Это типичные величины, различающиеся

Т а б л и ц а 1

Координаты, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заполнение позиций (G) для $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ (пр.гр. $P6_3/m$, $a=9.7225(2)$, $c=7.2485(2)$ Å)

Атом	Положение	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$	G
Sr(1)	4f	2/3	1/3	-0.0009(7)	0.78(5)	0.964(7)
La(1)	4f	2/3	1/3	-0.0009(7)	0.78(5)	0.036(7)
Sr(2)	6h	0.2280(2)	0.9856(3)	1/4	0.72(4)	0.691(5)
La(2)	6h	0.2280(2)	0.9856(3)	1/4	0.72(4)	0.309(5)
P	6h	0.4031(8)	0.3723(8)	1/4	0.1(1)	1
O(1)	6h	0.340(2)	0.482(2)	1/4	0.5(3)	1
O(2)	6h	0.580(2)	0.468(2)	1/4	0.6(3)	1
O(3)	12i	0.355(1)	0.274(1)	0.073(1)	1.1(3)	1
O(4)	4e	0	0	0.166(3)	0.8(7)	0.5

в последнем знаке на 1–2 единицы для разных образцов. В табл. 1 и на рис. 2 в качестве примера представлены соответственно атомные параметры и сравнительная характеристика экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм образца системы, отвечающего крайнему составу твердого раствора $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

Значения координат атомов и параметров элементарной ячейки, полученные в результате уточнения структуры методом Ритвельда для твердых растворов разного состава, позволили рассчитать межатомные расстояния в их кристаллах. Некоторые из них представлены в табл. 2.

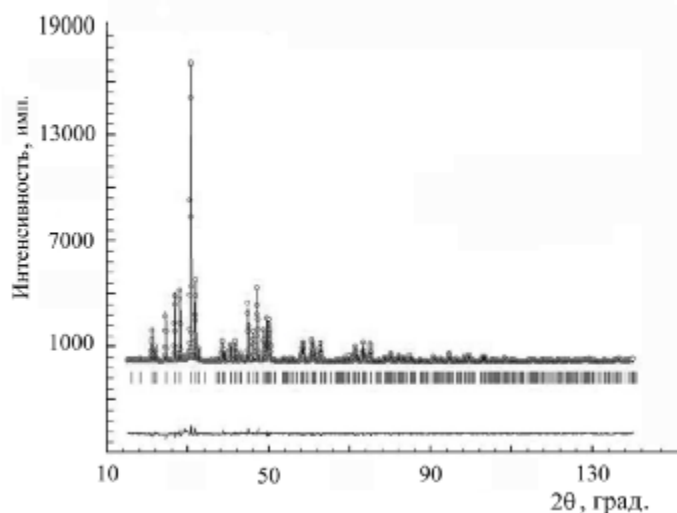


Рис. 2. Экспериментальная (o) и рассчитанная (-) рентгенограммы, а также их разность для образца состава $\text{Sr}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$.

ИК-спектры образцов модифицированного гидроксиапатита стронция представлены на рис. 3. Незамещенный гидроксиапатит стронция $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ характеризуется полосами, обусловленными колебаниями ионов PO_4^{3-} (946 — ν_1 , 458 — ν_2 , 1034 и 1074 — ν_3 , 561 и 592 cm^{-1} — ν_4), адсорбированной воды (широкая полоса в области 3200–3650 cm^{-1} , обусловленная колебаниями OH-групп, связанных водородными связями, и 1630 cm^{-1}), гидроксильных групп, не входящих в состав воды (3592 cm^{-1} — валентные и 540 cm^{-1} — либрационные колебания) [5, 6].

На ИК-спектрах замещенного гидроксиапатита положение и интенсивность полос колебаний иона PO_4^{3-} практически не изменяются. Можно отметить лишь кажущееся уменьшение интенсивности полосы 946 cm^{-1} , которое, по нашему мнению, обусловлено расширением полосы 1034 cm^{-1} . С увеличением значения x происходит уменьшение интенсивности полос адсорбированной воды, а также интенсивностей валентных (3592 cm^{-1}) и либрационных (540 cm^{-1}) колебаний OH-групп, которые уже при $x=0.5$ не наблюдаются. Вместе с тем на ИК-спектрах модифицированного лантаном гидроксиапатита стронция присутствует полоса в области 500–525 cm^{-1} , приписываемая колебанию связи La–O. С увеличением содержания лантана положение этой полосы смещается в сторону больших волновых чисел и согласуется с ИК-спектрами гидроксиапатита кальция, модифицированного лантаном, приведенными в работе [7].

В кристаллической структуре гидроксиапатита стронция атомы Sr занимают две структурно-неэквивалентные позиции: Sr(1), окруженный 9 атомами кислорода, и Sr(2), ближайшими соседями которого являются 6 атомов кислорода и одна группа OH. Атомы Sr(1) заполняют пустоты между атомами кислорода O(3), выступающими полой канал, ось которого совпадает с осью симметрии b_3 . В этом канале и располагаются гидроксильные группы или атомы кислорода O(4). В гидроксиапатите стронция, так же, как и в структуре апатитов каль-

Т а б л и ц а 2

Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре апатита $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$

Состав	$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.8$	$x=1.4$	$x=2.0$
P—O(1)	1.49(2)	1.48(2)	1.48(2)	1.47(2)	1.52(2)	1.48(2)
P—O(2)	1.50(2)	1.51(2)	1.53(2)	1.48(2)	1.49(2)	1.49(2)
P—O(3)×2	1.56(1)	1.55(1)	1.53(1)	1.55(1)	1.53(1)	1.52(1)
Sr,La(1)—O(1)×3	2.57(1)	2.58(1)	2.57(1)	2.58(1)	2.54(2)	2.56(1)
Sr,La(1)—O(2)×3	2.59(1)	2.61(1)	2.61(1)	2.61(1)	2.60(2)	2.60(1)
Sr,La(1)—O(3)×3	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	2.87(1)	2.84(1)	2.83(1)
Sr,La(2)—O(1)	2.80(1)	2.80(2)	2.81(2)	2.82(1)	2.83(2)	2.83(1)
Sr,La(2)—O(2)	2.49(2)	2.47(2)	2.46(2)	2.52(2)	2.55(2)	2.57(2)
Sr,La(2)—O(3)×2	2.74(1)	2.72(1)	2.73(1)	2.74(1)	2.72(1)	2.75(1)
Sr,La(2)—O(3)×2	2.46(1)	2.48(1)	2.50(1)	2.48(1)	2.52(1)	2.52(1)
Sr,La(2)—O(4)	2.53(1)	2.51(1)	2.51(1)	2.44(1)	2.37(1)	2.37(1)
Sr,La(2)—Sr,La(2)	4.27(1)	4.24(1)	4.20(1)	4.13(1)	4.03(1)	3.97(1)

ция [8], позиция Sr(1) несколько крупнее, чем Sr(2). Средние значения межатомных расстояний для Sr(1)—O и Sr(2)—O в пределах координационных полиэдров (табл. 2) равны соответственно 2,68 и 2,61 Å. Исследовавшееся ранее [9] структурное упорядочение атомов редкоземельных элементов в структуре апатита кальция показало, что упорядочение катионов по позициям определяется различием эффективных зарядов взаимозаменяющихся атомов. Было установлено, что ионы, эффективный заряд которых больше, чем у замещаемого ими иона кальция, преимущественно заселяют меньшую по размерам позицию Ca(2), в то время как ионы с меньшим эффективным зарядом предпочитают большую позицию. В литературе [7] имеются также данные о преимущественной локализации атомов лантана на местах Ca(2) в гидроксипатите кальция. Результаты проведенных нами уточнений показывают, что подобные закономерности проявляются и в твердых растворах $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$. Ионы La^{3+} , имеющие больший заряд, чем у иона Sr^{2+} , преимущественно заселяют меньшую по размерам позицию Sr(2). Кроме того, замещение ионов Sr^{2+} ионами La^{3+} в гидроксипатите сопровождается заменой ионов OH^- на анионы O^{2-} с большим зарядом. Ион La^{3+} , располагаясь

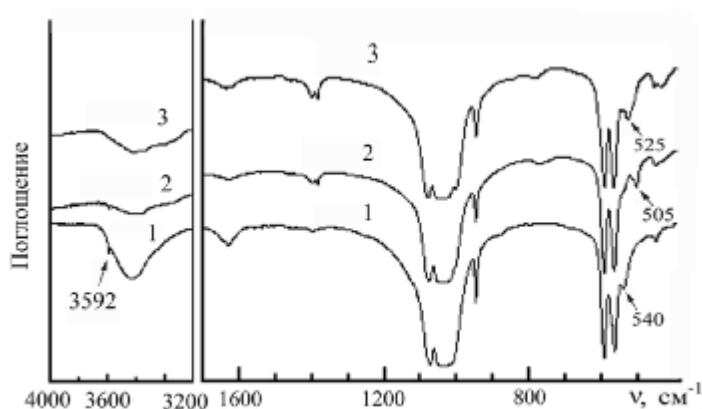


Рис. 3. ИК-спектры образцов гидроксипатита стронция, модифицированного лантаном, в области $400\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ и $3000\text{—}4000\text{ см}^{-1}$: 1 — $x=0$; 2 — $x=0.4$; 3 — $x=1.0$.

в позиции Sr(2), становится ближайшим соседом этого иона кислорода, в результате чего между ними осуществляется более сильное электростатическое взаимодействие, что в свою очередь приводит к понижению общей энергии системы и способствует протеканию изоморфного замещения. С ростом содержания лантана в твердом растворе межатомное расстояние La,Sr(2)—OH,O(4) существенно (на 0.16 Å) уменьшается (см. табл. 2).

Атомы Sr(2) образуют равносторонний треугольник с центром, через который проходит винтовая ось шестого порядка, а его плоскость

совпадает с плоскостью симметрии кристалла. Увеличение значения x в формуле твердого раствора ведет к уменьшению расстояний La,Sr(2)—La,Sr(2) и сокращает диаметр канала, ограниченный атомами La,Sr(2). Одновременно несколько увеличиваются (в среднем на 0.05 Å) расстояния между La,Sr(2) и O(1), O(2) и O(3), входящими в координационную сферу катиона, в то время как средние расстояния P—O незначительно (на 0.03 Å) уменьшаются. Таким образом, в результате замещения по схеме $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ происходит упрочнение связи между Sr(La)(2) и кислородом O(4), расположенном в канале структуры, ослабление связи Sr(La)(2) с группами PO_4^{3-} и некоторым упрочнением связи P—O в тетраэдре PO_4^{3-} .

Анализ инфракрасных спектров показал, что с ростом значения x интенсивность полос поглощения, относящихся к гидроксильной группе, уменьшается так, что в составе $x=0.5$ они уже не обнаруживаются: концентрация гидроксильных групп в твердом растворе уменьшается быстрее, чем это ожидалось. Для объяснения этого факта обратимся к работе [10], в которой показано, что термическая обработка гидроксиапатита кальция при высоких температурах приводит к его дегидратации по схеме $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и к образованию оксиапатита. Принимая во внимание температуру синтеза, можно ожидать подобный процесс и в исследуемых твердых растворах. Здесь он интенсифицируется появлением избыточного положительного заряда в ближайшем окружении аниона гидроксильная группа и сокращением расстояний La,Sr(2)—OH,O(4). Таким образом, наряду с основной схемой замещения $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ в образующихся твердых растворах параллельно протекает и дегидратация гидроксиапатита, степень которой, несомненно, связана со степенью замещения по основной схеме, однако количественная связь между ними неизвестна и поэтому установить точную формулу твердого раствора с учетом содержания ионов OH^- и O^{2-} в каналах структуры не представляется возможным. Тем более, что продолжающееся замещение Sr^{2+} на La^{3+} в области $x > 0.5$, когда в структуре уже практически отсутствуют ионы OH^- , свидетельствует о наличии и третьей схемы замещения: $\text{Sr}^{2+} + 1/2\text{P} \rightarrow \text{La}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$. Не исключено, что замещение по всем трем схемам

протекает параллельно, но в разной степени при различных величинах x .

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового анализа та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення йонів стронцію йонами лантану згідно зі схемою $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ у синтетичному гідроксиапатиті, що відповідає складу системи $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Встановлено, що тверді розчини модифікованого лантаном гідроксиапатиту стронцію, отримані при температурі 1100 °С у повітрі, утворюються у всьому інтервалі складів. Кристалохімічні характеристики деяких зразків уточнювали за допомогою алгоритму Рітвельда. Встановлено, що йони La^{3+} займають місця переважно у позиції Sr(2). Показано, що у семивершиннику, що оточує Sr(La)(2), істотно зменшується відстань Sr(La)(2)—O(4) (на 0.16 Å) і зростають відстані Sr(La)(2)—O(1,2,3) (на 0.05 Å) при деякому зменшенні відстаней P—O (на 0.03 Å).

SUMMARY. Occurring under the $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{La}^{3+} + \text{O}^{2-}$ scheme, isomorphous substitution in the structure of hydroxyapatite has been investigated by X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. The composition of the studied system corresponds to the following formula: $\text{Sr}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$. The samples with $0 \leq x \leq 2.0$ were synthesized at temperature of 1100 °C in an air. It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by lanthanum are formed in the all investigated range of compositions. The structure features of some obtained samples were refined by Rietveld method. It was shown that there is preferential substitution of lanthanum for strontium in the Sr(2) site. It was shown, that the Sr(La)(2)—O(4) distance is essentially decreased (by 0.16 Å) and the Sr(La)(2)—O(1,2,3) distances are increased (by 0.05 Å) as well as the P—O distance is slightly decreased (by 0.03 Å).

1. Kanazawa T. Inorganic Phosphate Materials. -Amsterdam: Elsewhere, 1989.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М: Химия, 1969.
3. Shannon R.D. // Acta Cryst. -1976. -A32. -P. 751—767.
4. Wilson R.M., Elliot J.C., Dowker S.E.P. // Amer. Mineralogist. -1999. -84. -P. 1406—1414.
5. Engel G., Klee W.E. // J. Solid State Chem. -1972. -5. -P. 28—34.
6. Klee W.E. J., Engel G. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1970. -32. -P. 1837—1843.
7. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
8. Урусов В.С., Худоложкин В.О. // Геохимия. -1974. -№ 10. -С. 1509—1512.
9. Худоложкин В.О., Урусов В.С., Тобелко К.И. // Там же. -1973. -№ 11. -С. 1595—1601.
10. Chun-Jen Liao, Feng-Huci Lin, Ko-Shao Chen et al. // Biomaterials. -1999. -20, № 19. -P. 1807— 1813.