

medium is investigated. This reaction is considered to be modelling in respect to the earlier studied processes of the silver nanoparticle production with the use of synthetic fulvic acids in the quality of reducing agents. The hypothetical mechanism of the primary metallic cluster formation is proposed, that corresponds to the found stoichiometry. Spectroscopic research in the UV-visible region of the reaction process of the nanocluster formation is performed. For support of the proposed mechanism of the primary silver cluster formation the quantum-chemical calculations of some structures, which simulate the initial stages of process, are carried out. The density functional theory (DFT) method with the B3LYP functional and the LANL2DZ basis set are implemented, which usually provides structure and energy of molecules with chemically significant accuracy.

1. Баранова Е.К., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н. и др. // Наукоемкие технологии. -2005. -6, № 5. -С. 103—108.

2. Rentz E.J. // J. Nutritional & Environmental Medicine. -2003. -№ 13(2). -P. 109—118.
3. Литвин В.А., Галаган Р.Л. // Наук. записки Тернопільського націон. пед. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -№ 13. -С. 47—50.
4. Пат. № 80074 України, МПК6 А61К 33/38, МПК7 А61К 31/765, С07F 1/00. -Опубл. 10.08.2007; Бюл. № 12.
5. Мищенко Г.Л., Вацуро К.В. Синтетические методы органической химии. Справочник. -М.: Химия, 1982. -С. 118—120.
6. Hay P.I., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -82, № 1. -P. 299.
7. Burke A.D. // Ibid. -1993. -98, № 7. -P. 5648.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. -1988. -37, № 2. -P. 785.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, rev. C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

Черкаський національний університет

Надійшла 25.11.2009

УДК 546.165

Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ СТРОНЦИЯ ГАДОЛИНИЕМ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСОВАНАДАТА

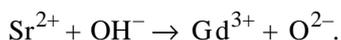
Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучено изоморфное замещение ионов стронция ионами гадолиния в соответствии со схемой  $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$  в синтетическом гидроксиапатите, что отвечает составу системы  $\text{Sr}_{5-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.32$ ). Установлено, что твердые растворы на основе гидроксиапатита стронция, синтезированные при температуре 800 °С, образуются в области  $x = 0—0.06$ . ИК-спектры полученных образцов свидетельствуют о том, что параллельно с основной схемой замещения происходит дегидратация гидроксиапатита в соответствии со схемой  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Возросший в последнее время интерес к проблеме изоморфных замещений обусловлен тем, что многие важные для практики материалы (полупроводники, сегнетоэлектрики, люминофоры и т.д.) модифицируют, вводя в их структуру различные изоморфные примеси, что позволяет значительно изменять и регулировать их свойства. Для соединений класса апатитов характерен широкий спектр изовалентных и гетеровалентных замещений, благодаря чему повышается эффективность использования таких веществ в качестве биоактивных материалов, катализаторов, сенсоров, сорбентов и т.п. Это явление более подробно изучено для фосфатных апатитов. Что же касается ванадатных аналогов, то такие соеди-

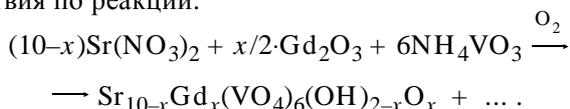
нения остаются малоизученными, несмотря на то, что подобие их структур апатитам может способствовать и сходству некоторых физико-химических характеристик. Ванадаты со структурой апатита, допированные различными элементами, могут найти применение как люминесцентные и лазерные материалы, катализаторы [1—3]. Поэтому актуальным является определение областей существования однофазных твердых растворов на основе таких соединений, поскольку только гомогенные материалы характеризуются закономерными изменениями свойств в зависимости от состава.

В данной работе было исследовано замещение стронция на гадолиний в структуре стронциевого гидроксованадата по схеме:

© Е.И. Гетьман, Н.В. Яблочкова, Ю.В. Канюка, 2010



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Для изучения системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  были синтезированы образцы, в которых величина  $x$  изменялась от 0 до 0.32. Для синтеза гидроксованадата стронция и твердых растворов на его основе использовали нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  квалификации ч.д.а., оксид гадолиния  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  марки ГДО-1. Образцы получали в предположении протекания взаимодействия по реакции:



Как показали предыдущие исследования [4, 5], для систем на основе гидроксованадата стронция протекание замещения затруднено ввиду низкой температуры синтеза (получение однофазных образцов при 800 °С по твердофазной технологии происходит в течение большого промежутка времени). Снизить временной интервал синтеза можно путем улучшения гомогенизации компонентов, уменьшения их дисперсности и увеличения площади их взаимодействия. Этого можно достичь получением образцов из растворов. Данный способ синтеза включает три этапа — приготовление раствора, его выпаривание и дополнительную термическую обработку сухого остатка. Приготовление растворов осуществляли растворением нитрата стронция в воде, оксида гадолиния — в минимальном количестве азотной кислоты, а метаванадата аммония — в водном растворе перекиси водорода. Полученные растворы смешивали и полностью выпаривали, образуящиеся сухие остатки измельчали в течение 10—15 мин в агатовой ступке, а затем прокаливали в интервале температур 600—800 °С.

Для установления фазового состава образцов и пределов замещений использовали рентгенофазовый анализ (РФА), который проводили на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-2.0 в непрерывном режиме съемки с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Скорость перемещения счетчика составляла 1—2 °/мин для проведения фазового анализа. Для определения относительных интенсивностей по высоте пика находили расстояние от линии фона до вершины пика, приняв наибольшую на изучаемой рентгенограмме интенсивность за 100 %. Для определения межплоскостных расстояний проводили повторную запись

рентгенограмм, при этом для повышения точности скорость вращения счетчика уменьшали до 0.5—0.2 °/мин. Параметры  $a$  и  $c$  элементарной гексагональной ячейки рассчитывали методом наименьших квадратов по семи однозначно индицируемым линиям (Si использовали в качестве внешнего эталона). Метод ИК-спектроскопии применяли для определения содержания  $\text{OH}^-$ -групп при гетеровалентных замещениях в структуре апатита. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе THERMONICOLET. Инфракрасные спектры регистрировали в интервале волновых чисел 4000—400  $\text{cm}^{-1}$ , образцы готовили в виде таблеток методом прессования с KBr.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что постоянство фазового состава твердых растворов данной системы достигается прокаливанием при температуре 800 °С в течение 90 ч. Результаты рентгенофазового анализа образцов системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  представлены в таблице.

**Фазовый состав образцов системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  после 90 ч синтеза при 800 °С**

$x$	$I/I_0$ , %*		$x$	$I/I_0$ , %	
	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ( $hkl$ 015)	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ ( $hkl$ 222)		$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ ( $hkl$ 015)	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ ( $hkl$ 222)
0	—	—	0.16	21	9
0.02	—	—	0.20	27	6
0.04	—	—	0.24	28	10
0.06	—	—	0.28	50	9
0.08	13	7	0.32	55	12
0.12	18	7			

\* Для образца  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  ( $hkl$  211)  $I/I_0=100$  % для всех значений  $x$ .

Для определения времени прокаливания образцы системы нагревали до 800 °С, выдерживали при этой температуре 5—10 ч, перетирали и проводили фазовый анализ. Затем образцы повторно прокаливали 5—10 ч, составы снова анализировали и так поступали до тех пор, пока их фазовый состав не изменился с течением времени.

Как видно из таблицы, однофазные твердые растворы гидроксованадата стронция, модифицированного гадолинием, образуются в довольно узком интервале составов, а именно  $x = 0—0.06$ . На

рентгенограммах последующих образцов данной системы, начиная с состава  $x = 0.08$ , помимо рефлексов фазы гидроксованадата стронция, присутствуют также рефлексы фаз ортованадата стронция  $Sr_3(VO_4)_2$  и оксида гадолиния  $Gd_2O_3$ . Относительная интенсивность этих дополнительных фаз на рентгенограммах возрастает с увеличением значения  $x$  (рис. 1).

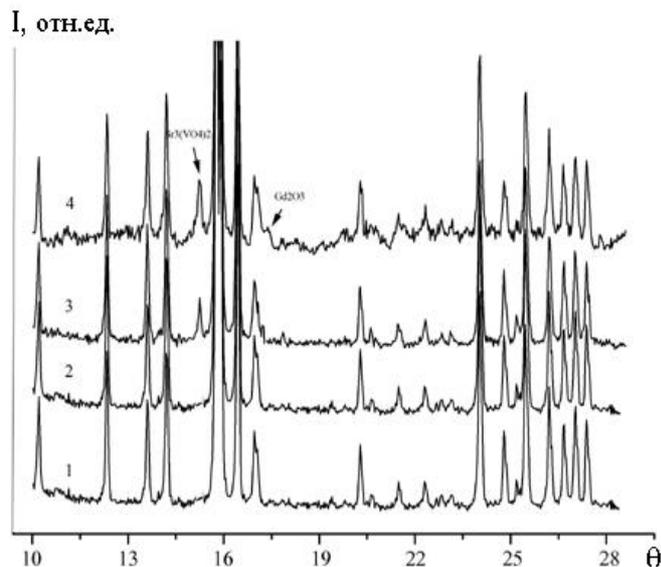


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы  $Sr_{10-x}Gd_x(VO_4)_6(OH)_{2-x}O_x$ :  $x = 0$  (1); 0.04 (2); 0.08 (3); 0.12 (4).

Замещение стронция на гадолиний в структуре апатита сопровождается изменением параметров  $a$  и  $c$  и объема гексагональной элементарной ячейки, которые представлены на рис. 2, но это изменение невелико. Это обусловлено небольшими пределами замещения. Как и ожидалось, в гомогенной области параметры элементарной ячейки уменьшаются. В гетерогенной области для данной системы на концентрационной зависимости имеет место большой разброс точек, соизмеримый с изменением параметров ячеек в гомогенной области, поэтому гетерогенная область не показана. Пониженная точность измерения параметров в гетерогенной области вызвана тем, что на рентгенограммах происходит наложение некоторых линий, соответствующих фазе  $Sr_3(VO_4)_2$ , на линии фазы со структурой апатита.

Поскольку область гомогенности исследуемой системы не удалось определить по перегибу на зависимости параметров элементарной ячейки от состава, данная система также была изучена методом

исчезающей фазы [6], для чего была построена зависимость абсолютной интенсивности (в относительных единицах) линии  $Sr_3(VO_4)_2$  ( $hkl$  015) от состава. Результаты такого исследования приведены на рис. 3. Экстраполяция полученной прямой на ось абсцисс дает величину  $x \approx 0.06$  ( $r = 0.846$ ,  $\sigma = 0.01$ ), что соответствует данным фазового анализа.

Исследование методом ИК-спектроскопии проводилось для образцов, находящихся в пределах области гомогенности, так как отнесение полос неоднородных образцов вряд ли возможно с достаточной надежностью. В ИК-спектрах изученных твердых растворов регистрируются полосы в областях  $560$  и  $3568\text{ см}^{-1}$ , обусловленные соответственно либрационными и валентными колебаниями  $OH^-$ -групп, входящих в состав  $Sr_{10}(VO_4)_6(OH)_2$  [7], а также полосы, соответствующие колебаниям ванадат-иона  $VO_4^{3-}$ , что подтверждает резуль-

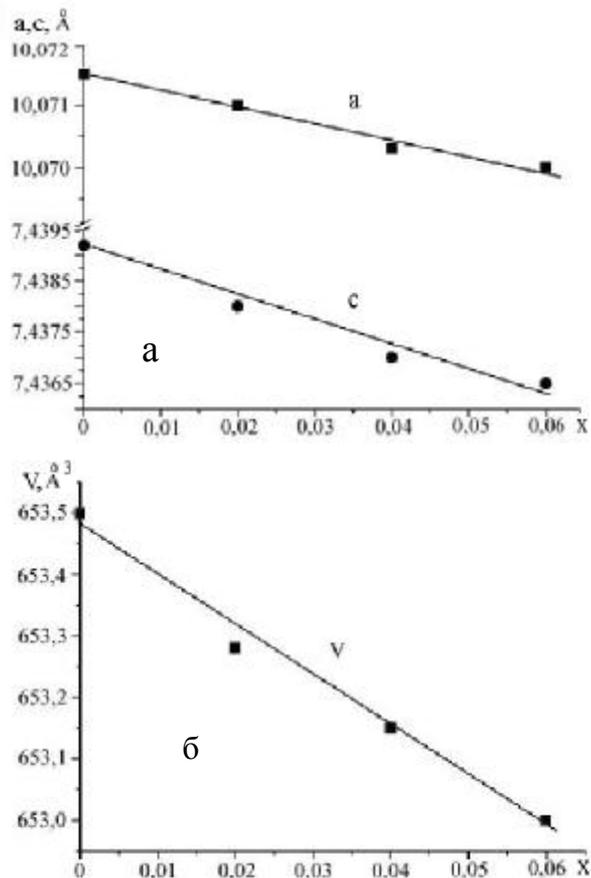


Рис. 2. Зависимость параметров  $a$ ,  $c$  (а) и объема элементарной ячейки (б) от состава для образцов системы  $Sr_{10-x}Gd_x(VO_4)_6(OH)_{2-x}O_x$ .

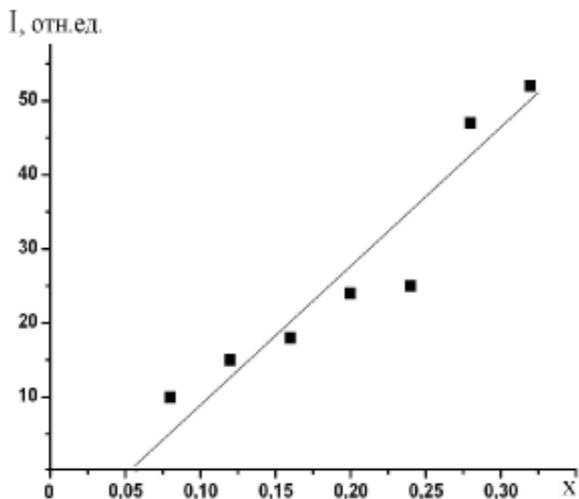


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии (*hkl* 015) фазы  $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$  от состава образцов системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ .

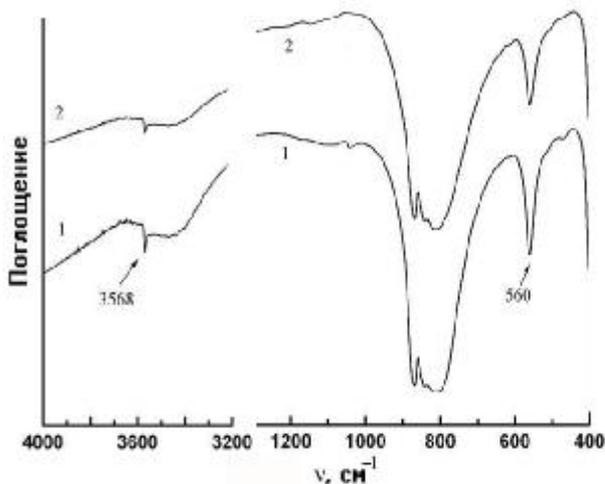


Рис. 4. ИК-спектры образцов системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ :  $x = 0$  (1); 0.06 (2).

таты рентгенофазового анализа состава образований фаз со структурой апатита. ИК-спектры указанных образцов данной системы представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что ни интенсивность, ни расположение фундаментальных колебаний тетраэдра  $\text{VO}_4^{3-}$  практически не меняется с ростом значения  $x$ . Замещение по схеме  $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$  сопровождается уменьшением интенсивности полос либрационных ( $560 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных ( $3568 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний иона гидроксил-группа, что согласуется с результатами работ по изоморфным замещениям в гидроксипатите каль-

ция [8, 9] и подтверждает, что количество  $\text{OH}^-$ -групп в структуре уменьшается.

Полученная область замещения для исследованной системы примерно в 5 раз меньше, чем для аналогичной фосфатной системы  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ , которая была получена ранее в работе [10]. Это объясняется тем, что температура синтеза твердых растворов в ванадатных системах существенно ниже ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), чем в фосфатных ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), что согласуется с влиянием температуры на пределы замещений в теории изоморфной смешимости [11]. Кроме того, исходя из данных предыдущих исследований, наблюдается уменьшение пределов замещения в ряду  $\text{La—Gd}$  и возрастание трудности достижения постоянства фазового состава в системах в этом же ряду. Это объясняется тем, что при переходе от лантана к гадолинию ионный радиус РЗЭ уменьшается, и таким образом становится все большей разница между ионным радиусом стронция и замещающего его РЗЭ.

**РЕЗЮМЕ.** Методами рентгенофазового анализа та ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення йонів стронцію йонами гадолінію згідно зі схемою  $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$  у синтетичному гідроксипатиті, що відповідає складу системи  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.32$ ). Встановлено, що тверді розчини на основі гідроксипатиту стронцію, синтезовані при температурі  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , утворюються в межах  $x = 0—0.06$ . ІЧ-спектри отриманих зразків свідчать про те, що паралельно з основною схемою заміщення відбувається дегідратація гідроксипатиту згідно зі схемою  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$ .

**SUMMARY.** Occurring under the  $\text{Sr}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$  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:  $\text{Sr}_{10-x}\text{Gd}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.32$ ). The samples were synthesized at temperature of  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . It was shown that the solid solutions of strontium hydroxyapatite modified by gadolinium are formed in the range of  $x = 0—0.06$ . The hydroxyapatite dehydration occurring under the  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \bullet$  scheme was confirmed by IR spectra of obtained samples.

1. Ouenzerfi R.El., Kbir-Arighuib N., Trabelsi-Ayedi M., Piriou B. // J. Luminescence. -1999. -**85**. -P. 71—77.
2. Ternane R., Trabelsi-Ayedi M., Kbir-Arighuib N., Piriou B. // Ibid. -1999. -**85**. -P. 165—170.
3. Hara T., Kanai S., Mori K. et al. // J. Org. Chem. -2006. -**71**. -P. 7455—7462.
4. Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Гриценко Н.В. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А. Природ-

- ничі науки. -2005. -Вип. 1. -С. 279—283.
5. Гетьман Е.И., Марченко В.И., Лобода С.Н., Яблочкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2007. -73, -№ 7. -С. 6—9.
  6. Качанов Н.Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов) / Под ред. Н.Н. Качанова, Л.И. Миркина. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во машиностроит. лит., 1960.
  7. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. -М.: Изд-во МГУ, 1976.
  8. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
  9. Get'man E.I., Loboda S.N., Tkachenko T.V. et al. // Functional materials. -2005. -№ 1. -P. 6—10.
  10. Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Игнатов А.В. и др. // Доп. НАН України. -2006. -№ 2. -С. 130—134.
  11. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. -М.: Наука, 1977.

Донецкий национальный университет

Поступила 11.12.2009

УДК 544.47:544.344

А.Ю. Капран

## ПАРЦІАЛЬНЕ ОКИСНЕННЯ І РОЗКЛАД МЕТАНОЛУ НА СТРУКТУРОВАНІХ МЕТАЛООКСИДНИХ Cu-Zn-Ce-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ \*

Показано, що металооксидні каталізатори Cu-ZnO і Cu-ZnO-CeO<sub>2</sub> на структурованих монолітних носіях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит забезпечують утворення водню з селективністю і виходом близько 90 % і вище в процесах парціального окиснення і, відповідно, розкладу метанолу. Роль ключового каталітичного компоненту (бінарних Cu-ZnO композицій) щодо парціального окиснення субстрату відіграє оксид цинку, який забезпечує високі показники селективності і виходу по водню. Стосовно розкладу метанолу оксиди міді та цинку (в складі CuO-ZnO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит) виконують функцію промотуючих добавок, що знижують температуру повної конверсії субстрату, мінімізують утворення побічного продукту метану. Натомість роль ключового компоненту відіграє діоксид церію, що стабілізує роботу каталізатора — перешкоджає відкладенню вуглецю на поверхні, сприяючи утворенню водню з виходом 85—96 %. Виявлено неадитивний ефект зниження селективності по СО (побічного продукту парціального окиснення метанолу) в присутності каталізатора Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордієрит у зіставленні зі зразками на основі індивідуальних активних компонентів — міді і оксиду цинку.

*ВСТУП.* Інтерес до водню як високоефективного і екологічно чистого джерела енергії зумовлює необхідність пошуку зручних і безпечних засобів його зберігання. Зважаючи на те, що задача розроблення абсорбентів, зворотньо поглинаючих і десорбуючих водень без зміни своїх фізико-хімічних характеристик, на сьогодні не вирішена, оптимальною практикою вважається використання водневого палива, яке отримують шляхом риформінгу *in situ* [1]. До найперспективніших носіїв водню відноситься метанол, що характеризується високою енергетичною густиною (H:C=4:1), відносно простотою отримання (з природного газу, вугілля, біомас), низькою вартістю та ін.

Риформінг метанолу здійснюють шляхом роз-

кладу (РМ), парової конверсії (ПКМ), парціального окиснення (ПОМ) і комбінації ПКМ та ПОМ за умов автотермічного режиму (КАТР) [2].

Перший із зазначених процесів (РМ) є альтернативним способом застосування метанолу в якості палива двигунів внутрішнього згоряння — використання синтез-газу (продукту реакції) як такого або його добавки до горючої суміші на основі бензину [1]. Реакція розкладу, внаслідок ендотермічності, може бути застосована при утилізації тепла в промисловості, а також як джерело водню для високотемпературних твердооксидних паливних елементів [3]. Стосовно ж низькотемпературних паливних комірок на основі протонобмінних мембран, якими обладнують електромобі-

\* Роботу виконано в рамках проекту "Розвиток наукових засад отримання водневого палива шляхом риформінгу нижчих вуглеводнів і оксигенатів на структурованих каталізаторах" цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики".