

УДК-548.32

Є.І.Гетьман, Н.В.Яблочкова, Т.М.Саванкова, О.В.Ігнатів, Л.В.Пасічник, М.М.Гавва
СИНТЕЗ ТА МІКРОСТРУКТУРА $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$

Рентгенофазовим аналізом встановлені умови синтезу ванадієвого апатиту натрію-свинцю керамічним методом і з водних розчинів. Синтез із розчинів відбувається при нижчій температурі і в більш широкому її інтервалі ($500\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 650\text{ }^\circ\text{C}$), ніж керамічним методом ($600\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 650\text{ }^\circ\text{C}$), а полікристали мають більш розвинену внутрішню та зовнішню поверхню. Але вміст свинцю на поверхні зразків, одержаних з водних розчинів, перевищує на 3.7—5.2 % мас. теоретичне значення для цієї сполуки, що значно менше, ніж при керамічному методі (0.4—2.3 % мас.).

ВСТУП. Сполуки зі структурою апатиту мають склад $\text{M}_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$, де М — одно-, дво- і тривалентні катіони (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , іони лантанідів та ін.), E — чотири-, п'яти- і шестивалентні катіони (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} та ін.), Z — аніони OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} і вакансії (\bullet).

В останні роки зацікавленість дослідників до таких сполук не слабшає. По-перше, їм притаманний комплекс практично значимих властивостей, тому вони можуть бути використані, наприклад, в якості твердих стабільних форм для утилізації радіоактивних відходів, сорбентів [1], у якості твердих електролітів [2], каталізаторів [3], люмінофорів, лазерних матеріалів [4] і в багатьох інших випадках. По-друге, для них характерний широкий спектр ізоморфних заміщень, що дозволяє шляхом введення ізоморфних компонентів регулювати їх властивості. Зокрема, шляхом часткового заміщення в структурі апатиту іонів двовалентних елементів на іони рідкісноземельних та інших елементів одержують люмінісцентні й лазерні матеріали [5].

Не останнє місце серед цих сполук займає ванадієвий апатит свинцю $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$. При модифікуванні рідкісноземельними елементами (РЗЕ) він може стати люмінофором [6, 7], лужними металами — твердим електролітом з більш високою іонною провідністю, ніж $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ [8].

Однак на відміну від апатитів лужно-земельних елементів в апатиті свинцю заміщення за схемою $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-}$ у значних межах не реалізується, тому що в каналах структури, куди повинні йти аніони кисню, розташовані не тільки аніони OH^- , але й активні електронні пари свинцю (аналогічно [9]). При част-

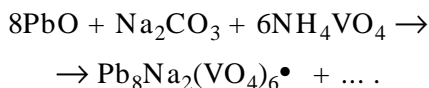
ковій заміні свинцю на натрій за схемою $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \bullet$ сполука зберігає структуру апатиту і має склад $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, але в каналах структури будуть відсутні аніони OH^- , а активних електронних пар стане менше. В цьому випадку сполуку $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ можна модифікувати РЗЕ за схемою $\text{Pb}^{2+} + 1/2\bullet \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{O}^{2-}$ [5].

Окрім того, ванадат натрію-свинцю має температуру синтезу значно нижчу, ніж ванадати лужно-земельних металів, що спрощує методику його синтезу та дозволяє одержати полікристали менших розмірів [8, 10]. Але в роботах, присвячених вивченню цих сполук, тільки наводиться температура твердофазного синтезу без обґрунтування її вибору. Тому метою даної роботи став вибір умов синтезу $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. Рентгенофазовий аналіз проводили на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр) з електронним управлінням і обробкою результатів на ЕОМ. Швидкість обертання лічильника при оглядовій зйомці для визначення фазового складу складала $2^\circ/\text{хв}$. Ідентифікацію сполук здійснювали з використанням програми Match і бази даних PDF-2 (ICCD) (International Centre for Diffraction Data).

Оцінку розмірів зерен, напівкількісний хімічний аналіз поверхні (похибка до 3 % [11]) і визначення рівномірності розподілу елементів по поверхні частинок проводили методом растрової електронної мікроскопії із застосуванням рентгенівського мікроаналізу на растровому електронному мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія) за допомогою енергодисперсійного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англія).

Вихідні компоненти для видалення адсорбованої води просушували і розраховували таким чином, щоб маса наважки складала 1 г. Вважали, що реакція відбувається за схемою:



ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При керамічному методі синтезу суміш реагентів у необхідних кількісних співвідношеннях перемішували в агатовій ступці протягом 30 хв і прожарювали в інтервалі температур 500—700 °С. Час прожарювання зразку при 500 °С складав 6 год. Подальше прожарювання відбувалось протягом 15 год при 600 °С з поступовим підвищенням температури через кожні 50 °С. Після прожарювання при кожній із температур зразок гомогенізували й досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) для визначення його фазового складу.

За результатами РФА встановлено, що при синтезі вихідної сполуки на першій стадії взаємодії при 500 °С протягом 6 год утворюється фаза, що відповідає ортованадату свинцю (рис. 1). Структура апатиту починає кристалізуватись після прожарювання при 600 °С і за цієї температури 15 год достатньо для утворення однофазного зразку. Подальше підвищення температури показало, що досліджувана сполука $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ є термічно нестійкою вже при 650 °С, оскільки прожарювання за цієї температури приводить до появи у зразку невеликої домішки фази, яку можна віднести до ортованадату свинцю (рис. 2), при 700 °С інтенсивність цієї фази ще більше зростає. Таким чином, запропонована в роботі [10] методика синтезу при кінцевій температурі прожарювання 700 °С не дозволить одержати $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ без домішок ортованадату свинцю. Використання її в [10] виправдане тим, що продукт синтезу був прекурсором для отримання монокристалів шляхом наступного плавлення його при 900 °С і охолодження зі швидкістю 5 °С/год.

Оскільки інтервал температур синтезу і, отже, температур спікання виявився дуже вузьким ($600^\circ\text{C} \leq t < 650^\circ\text{C}$), зроблена спроба одержання $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$ з використанням розчинів вихідних компонентів.

Даний спосіб синтезу включає три етапи:

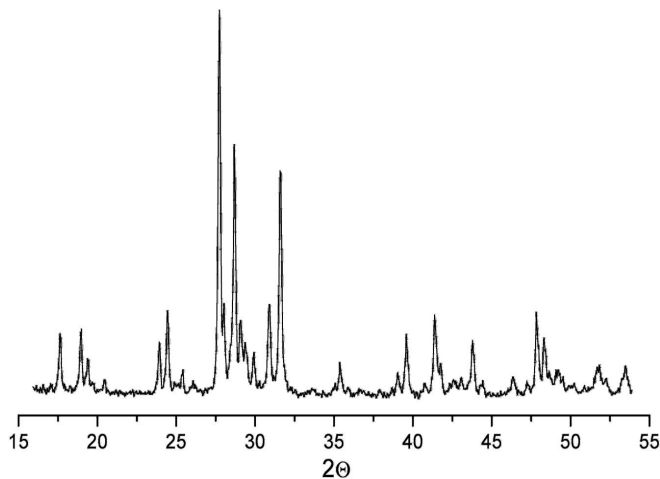


Рис. 1. Рентгенограма суміші $8\text{PbO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_4\text{VO}_3$, випаленої 6 год при 500 °С.

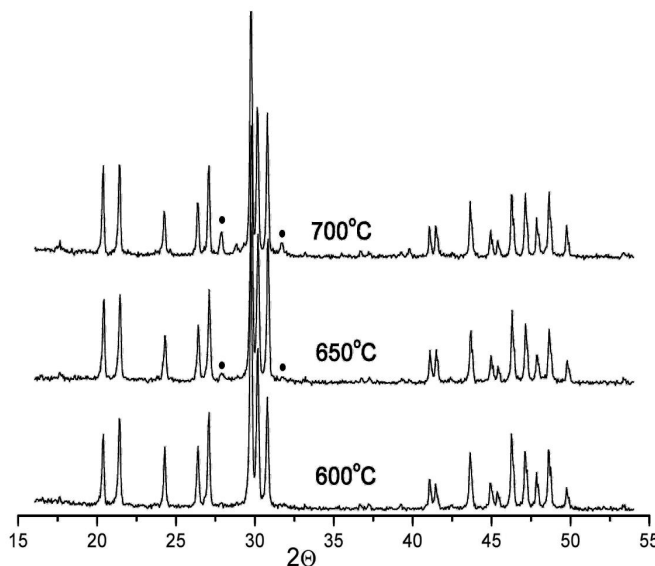


Рис. 2. Рентгенограми зразка $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6$, прожареного за різних температур.

приготування розчину, його випаровування й додаткову термічну обробку сухого залишку. Розчини готували розчиненням оксиду свинцю і карбонату натрію у воді з додаванням мінімальної кількості азотної кислоти, а метаванадату амонію — у водному розчині пероксиду водню. Отримані розчини змішували і повністю випаровували, сухий залишок подрібнювали протягом 10—15 хв у агатовій ступці, потім прожарювали, починаючи з температури 350 °С впродовж 5 год, далі при 500 і 600 °С протягом 8 год при кожній температурі.

Методом РФА встановлено, що прожарювання при 500 °С на протязі 8 год приводить до утворення сполуки зі структурою апатиту без домішок. Таким чином, при використанні розчинів утворення апатиту відбувається при більш низькій температурі, а температура синтезу знижується до 500 °С.

Одержані за двома методами зразки були вивчені методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Всього було проаналізовано по 5—6 точок на 6 фрагментах поверхні для кожного з методів синтезу. Типові результати елементного напівкількісного аналізу по одному з фрагментів поверхні наведені в таблиці. Як видно з наведених даних, для зразків, одержаних керамічним методом, різниця між розрахованими та середніми експериментальними значеннями хімічного складу не перевищує потрійне стандартне відхилення, а хімічні елементи практично рівномірно розташовані по поверхні зразків (рис. 3).

Взагалі по 6 фрагментам середні значення вмісту свинцю склали: 69.9, 71.5, 70.2, 70.3, 69.9 та 69.6 %, що відрізнялось від розрахованого зна-

Елементний склад (% мас.) фрагменту поверхні $Pb_8Na_2(VO_4)_6$, одержаного керамічним методом і з використанням розчинів

Номер точки	Na	V	Pb
Керамічний метод			
1	1.90	13.59	70.00
2	2.02	13.90	70.47
3	1.95	13.23	71.44
4	2.01	13.28	69.75
5	2.00	13.88	68.99
6	1.68	13.83	69.29
Середнє значення	1.93	13.62	69.99
Стандартне відхилення	0.13	0.30	0.88
Розраховано	1.92	12.80	69.20
Використання розчинів			
1	1.39	13.66	74.41
2	1.76	13.33	72.43
3	1.63	13.88	74.53
4	1.54	13.61	72.97
5	1.49	13.63	73.49
Середнє значення	1.56	13.62	73.57
Стандартне відхилення	0.14	0.19	0.91
Розраховано	1.92	12.80	69.20

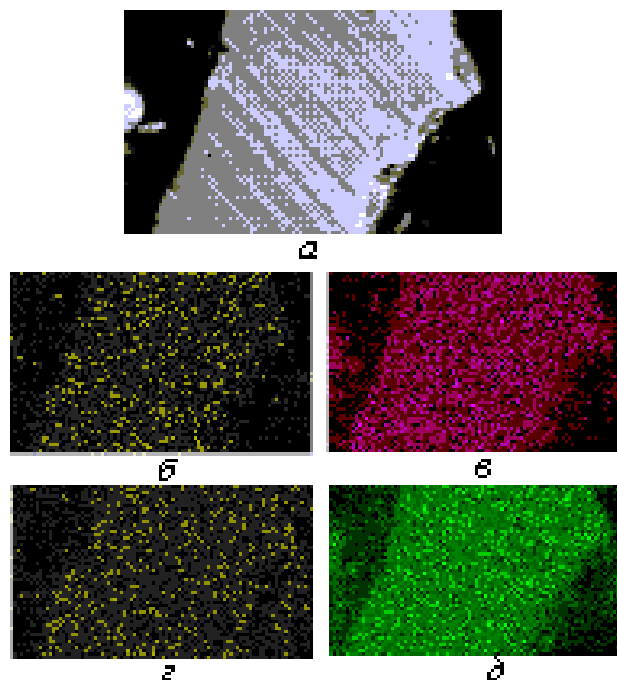


Рис. 3. Електронне зображення поверхні зразка $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ (а) та розподілення окремих елементів: кисню (б); натрію (в); ванадію (г); плюмбуму (д).

чення менше потроєного стандартного відхилення.

У разі зразків, одержаних з розчинів, різниця між розрахованими та середніми експериментальними значеннями хімічного складу поверхні частинок менше потрійного стандартного відхилення тільки для Na, і перевищує для V і Pb, причому середній вміст Pb у наведеному зразку перевищує розрахований на 4.37 %.

Взагалі по 6 фрагментам середні значення вмісту свинцю склали: 74.4, 73.4, 73.6, 73.5, 72.9 і 73.8 %, що у всіх випадках перевищувало розраховане значення більше, ніж потроєне стандартне відхилення.

Типові оглядові мікрофотографії для зразків, одержаних з розчинів і керамічним методом, наведені відповідно на рис. 4, а і б. Як видно з фото, на перший погляд вони мало відрізняються. Кількість більших за розмірами агрегатів переважає в зразках, одержаних за керамічним методом, але їх розміри практично однакові.

На зразках, одержаних керамічним методом (рис. 4, а), також набагато більше малих частинок. На деяких частинках, одержаних з розчинів (рис. 4, б), ледь помітні виходи відкритих пор або каналів.

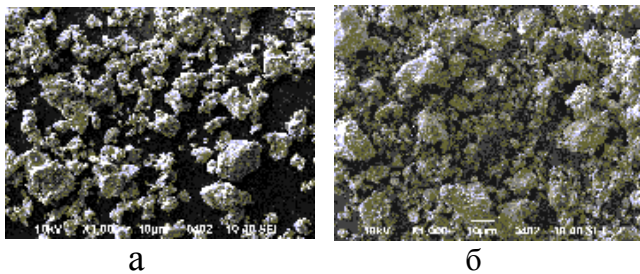


Рис. 4. Оглядові мікрофотографії зразків, одержаних із розчинів (а) та керамічним методом (б).

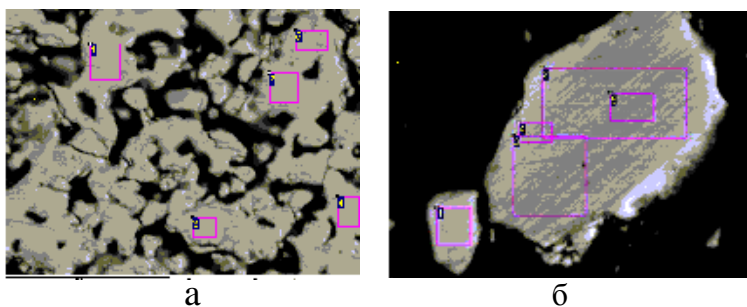


Рис. 5. Мікрофотографії окремих частинок, одержаних із розчинів (а) та керамічним методом (б).

При зйомці з великим збільшенням частинки, одержані з розчинів (рис. 5, а) і керамічним методом (рис. 5, б), суттєво відрізняються. Як видно з фото, частинки, отримані з розчинів, мають розвинену внутрішню і зовнішню поверхню. Вони насичені великою кількістю тріщин, відкритих пор або порожнин. Очевидно, вони утворились внаслідок випарювання розчину, що привело не тільки до розпушення частинок, але і до міграції Pb і збільшення його кількості на поверхні. На мікрофотографіях окремих частинок, одержаних керамічним методом (рис. 5, б), їх практично немає.

ВИСНОВКИ. Розроблені два варіанти синтезу сполуки $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ традиційним керамічним методом та випарюванням з використанням розчину, що дозволяють отримати однофазні полікристалічні зразки при більш низькій температурі, ніж описано раніше. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що поверхня зерен сполуки більш розвинена при синтезі з використанням водних розчинів.

Донецький національний університет

РЕЗЮМЕ. Рентгенофазовим аналізом установлені умови синтезу ванадиевого апатита натрія-свинця керамічним методом і із водних розчинів. Синтез із розчинів проходить при більш низькій температурі і в більш широкому її інтервалі ($500\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 650\text{ }^\circ\text{C}$), ніж керамічним методом ($600\text{ }^\circ\text{C} \leq t < 650\text{ }^\circ\text{C}$), а у полікристаллов більше розвита внутрішня і зовнішня поверхності. Но содержание свинца на поверхности образцов, полученных из водных растворов, превышает на 3.7—5.2 % мас. теоретическое значение для этого соединения, которое значительно меньше, чем при керамическом методе (0.4 —2.3 % мас.).

SUMMARY. Conditions of synthesis of lead sodium vanadate with apatite structure were established using X-ray diffraction. Both method of solid-phase reaction and semicrystalline method were investigated. Synthesis from aqua solution was carried out at $500\text{ }^\circ\text{C}$; at the same time solid-phase synthesis was carried out at $600\text{ }^\circ\text{C}$. In first case polycrystals have more advanced inside and outside surface.

ЛІТЕРАТУРА

1. Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. // Amer. Miner. -2000. -**85**. -P. 932—942.
2. Laperche V., Logan T.J., Gaddam P. et al. // Environ. Sci. Technol. -1997. -**31**. -P. 2745—2753.
3. Yamashita K., Owada H., Kanazawa T. et al. // Solid State Ionics. -1990. -**35**. -P. 401—404.
4. Blasse G. // J. Solid State Chem. -1975. -**14**. -P. 181—184.
5. Gaft M., Reinfeld R., Panczer G. et al. // Optical Materials. -1999. -**13**, № 1. -P. 71—79.
6. Blasse G. // Materials Chemistry and Physics. -1985. -**12**. -P. 551—556.
7. Haiping Z. // J. Alloys and Compounds. -2005. -**396**, № 1—2. -P. 243—246.
8. Chakroun-Ouadhour E. // Materials Res. Bull. -2008. -**43**. -P. 2451—2456.
9. Siidra O., Britvin S., Krivovichev S. et al. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemi. -2010. -**636**. -P. 595—599.
10. Azrour M.M., Ammari L.E. // J. Solid State Chem. -1998. -**141**. -P. 373—377.
11. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 57—64.

Надійшла 22.01.2012