

ГЕТЕРОВАЛЕНТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ НА ГАДОЛИНИЙ В СТРУКТУРЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Старостенко Н.В., Грыценко Н.В., Ткаченко Т.В.

Донецкий национальный университет
getman@dongu.donetsk.ua

Апатиты, содержащие ионы редкоземельных элементов, обладают люминесцентными и лазерными свойствами, а также проявляют каталитическую активность в реакциях неполного окисления метана. В природных апатитах содержание РЗЭ не превышает 1-2 мол.% и определяется, в первую очередь, их концентрацией в среде кристаллизации. Получение синтетических апатитов с гетеровалентным замещением кальция ионами РЗЭ(III) и определение пределов изоморфной смесимости является основой создания материалов с заданными свойствами.

В ряду лантаноидов гадолиний занимает переходное положение между элементами цериевой и иттриевой подгрупп, что связано с его электронным строением, с одной стороны, и кристаллохимическими особенностями соединений, с другой. В настоящей работе изучено сопряженное замещение в катионной и анионной подрешетках апатита по схеме $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{O}^{2-}$. В качестве исходных веществ были использованы карбонат кальция, гидрофосфат аммония и оксид гадолиния(III). Было установлено, что по реакциям твердофазного взаимодействия, проводимым при 1100°C, которые использовались ранее для синтеза других РЗЭ-замещенных апатитов, в случае Gd_2O_3 образование твердых растворов кинетически затруднено.

Для ускорения реакции использовано диспергирование и смешение компонентов на молекулярном уровне путем предварительного растворения навесок в азотной кислоте. Методом рентгенофазового анализа установлено образование широкой области гомогенности фазы $\text{Ca}_{5-x}\text{Gd}_x(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{O}_x$, а также наличие фаз со структурой Gd_3PO_7 и GdPO_4 в гетерогенной области системы. Показано, что оба параметра гексагональной элементарной ячейки апатита уменьшаются при увеличении содержания гадолиния в образцах. По ИК спектрам твердых растворов присутствие гидроксогрупп в апатитах обнаруживается при x не более 0.4, что может быть связано с параллельной реакцией перехода гидроксиапатита в оксиапатит по схеме $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \square + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

Уточнение структуры некоторых полученных фаз переменного состава проведено обработкой рентгенограмм по методу Ритвельда. Изучено распределение замещающих друг друга катионов по кристаллографически неравноценным позициям, Ca(1) и Ca(2).