УДК 546.651'824'72

© 2006

Ю. О. Тітов, член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник**, **В. В. Чумак**

Умови ізовалентного заміщення атомів рідкісноземельних елементів у п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $Ln_5Ti_4FeO_{17}$

By the X-ray methods (RFA, analysis of dependences (a, b, c, $V_{el.cell}$) = f (composition)), the condition for the isovalent substitution of REE atoms in the layer perovskite-like structure (LPS) of $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ *by the* $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ *type (*Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb*) has been determined. It is shown that the "growing" of the fifth layer of* FeO_6 *octahedrons by perovskite* $LnFeO_3$ *in perovskite-like blocks* $Ln_4Ti_4O_{14}$ *(*Ln = La – Nd*) reduces the stability of LPS.*

Наявність у сполук та фаз із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ комплексу цінних електрофізичних, оптичних та каталітичних властивостей [1, 2] дає підстави для віднесення їх до перспективних неорганічних матеріалів сучасної техніки.

Серед представників гомологічного ряду сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ найбільш чисельними є п'ятишарові ($n = 5$) сполуки складу $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr, Pb, Cd, Ln = La, Pr, Nd), $NaA^{II}_4Nb_5O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr), $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ (A^{II} = Ca, Sr), $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga, Cr, Al) [1, 3–7].

Одним з дієвих способів регулювання властивостей оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у різних кристалографічних позиціях їх структури. На сьогодні значення меж існування твердих розчинів із ШПС встановлені переважно для фаз на основі тонкоблочних (n = 2–4) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, що робить дослідження ізоморфної ємності товстоблочних ($n \geqslant 5$) представників цього ряду сполук досить актуальними.

Мета даної роботи — дослідження можливості та умов ізовалентного заміщення атомів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у п'ятишаровій ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ за типом $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb).

Полікристалічні зразки $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ синтезували шляхом термообробки (1620 K, 2 год) сумісноосаджених гідроксидів. За вихідні використовували водні розчини $Ln(NO_3)_3$ (Ln = La, Pr, Sm, Gd, Dy, Yb), $NdCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ марок "хч" й $TiCl_4$ марки "ч". Осадження проводили у водному розчині амоніаку з pH 9–10. Рентгенографічні дослідження виконані на приладі ДРОН-3 (Cu_{K_α}-випромінювання з Ni фільтром).

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в системах сполук $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ мають місце два типи фазових областей: область фаз із ШПС та неоднофазна область, яка в основному складається з фаз із ШПС та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми фаз $La_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ (Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb) із ШПС подібні до дифрактограми індивідуальної сполуки $La_5Ti_4FeO_{17}$ і індексуються як у ромбічній (можливі просторові групи: центросиметрична Pmnn = D^{12}_{2h} або полярна P2nn = C^{10}_{2v}), так і у взаємозв'язаній з нею ($a_м = 2a_р$, $b_м = b_р/\sin\gamma$, $c_м = c_р$) моноклінній установці (пр. гр. $P2_1/b$).

Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (Ln = Pr, Nd, Ln^{I} = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) однозначно вказує на належність їх ШПС, як і ШПС вихідних індивідуальних сполук $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ та $Nd_5Ti_4FeO_{17}$, до центросиметричної моноклінної просторової групи $P2_1/b$.

Величини меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у ШПС фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ були встановлені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені, виходячи із залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$, розрахунок яких був здійснений із використанням єдиної моноклінної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Їх чисельні значення та мінімальні величини співвідношень $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ для вказаних фаз наведено у табл. 1.

Характер залежностей періодів та об'ємів елементарних комірок фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ з п'ятишаровою ШПС від складу відповідає закону Вегарда (рис. 1, 2), що дозволяє розглядати їх як ряди твердих розчинів, що неперервні в системах $La_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (Ln = Pr, Nd), $Pr_{5-x}Nd_xTi_4FeO_{17}$ та обмежені в системах $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^{I} = = Sm, Gd, Dy, Yb).

Максимальний ступінь заміщення атомів Ln в обмежених твердих розчинах $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ із ШПС обернено пропорційний різниці кристалічних іонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) й Ln^{I} (Sm – Yb) та визначається співвідношенням іонних радіусів атомів у A- і B-позиціях ШПС ($\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$) (див. табл. 1). Мінімальні значення співвідношень

Таблиця 1. Величини меж ізоморфного заміщення і значення $\overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ для фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ і $Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ із ШПС

Ln	Ln^{I}	$Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$			$Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ [8]	
		X	Інтервал значень $\overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$	Мінімальне значення $\overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$	X	Мінімальне значення $\overline{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$
La	—	$X = 0$	2,00	2,00	$X = 0$	2,03
	Pr	$0 \leqslant X \leqslant 5$	$1{,}95 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$	—	$0 \leqslant X \leqslant 4$	—
	Nd	$0 \leqslant X \leqslant 5$	$1{,}88 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$	—	$0 \leqslant X \leqslant 4$	—
	Sm	$0 \leqslant X \leqslant 2{,}35$	$1{,}93 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$		$0 \leqslant X \leqslant 2{,}8$	
	Eu	–	–		$0 \leqslant X \leqslant 2{,}4$	
	Gd	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}5$	$1{,}94 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$	1,935(5)	$0 \leqslant X \leqslant 2{,}0$	1,92(1)
	Dy	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}3$	$1{,}93 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$		–	
	Yb	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}9$	$1{,}94 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$		–	
	Lu	—	—	—	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}2$	1,92(1)
Pr	—	$X = 0$	1,95	1,95	$X = 0$	1,97
	Nd	$0 \leqslant X \leqslant 5$	$1{,}88 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/R_{B_{VI}} \leqslant 1{,}95$	—	$0 \leqslant X \leqslant 4$	—
	Sm	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}5$	$1{,}92 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}95$		$0 \leqslant X \leqslant 2{,}4$	
	Eu	–	–		$0 \leqslant X \leqslant 2{,}0$	
	Gd	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}2$	$1{,}92 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}95$	1,92	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}4$	1,92(1)
	Dy	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}75$	$1{,}92 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}95$		$0 \leqslant X \leqslant 1{,}2$	
	Yb	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}55$	$1{,}92 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}95$		–	
	Lu	—	—	—	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}6$	1,92(1)
Nd	—	$X = 0$	1,88	1,88	$X = 0$	1,905
	Sm	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}1$	$1{,}87 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}88$		$0 \leqslant X \leqslant 2{,}2$	
	Eu	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}8$	$1{,}87 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}88$		–	
	Gd	–	–	1,870	$0 \leqslant X \leqslant 1{,}2$	1,880(5)
	Dy	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}55$	$1{,}87 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}88$		–	
	Yb	$0 \leqslant X \leqslant 0{,}35$	$1{,}87 \leqslant \overline{R}_{A_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 1{,}88$		$0 \leqslant X \leqslant 0{,}6$	

Примітка. У роботі використано систему кристалічних іонних радіусів [9].

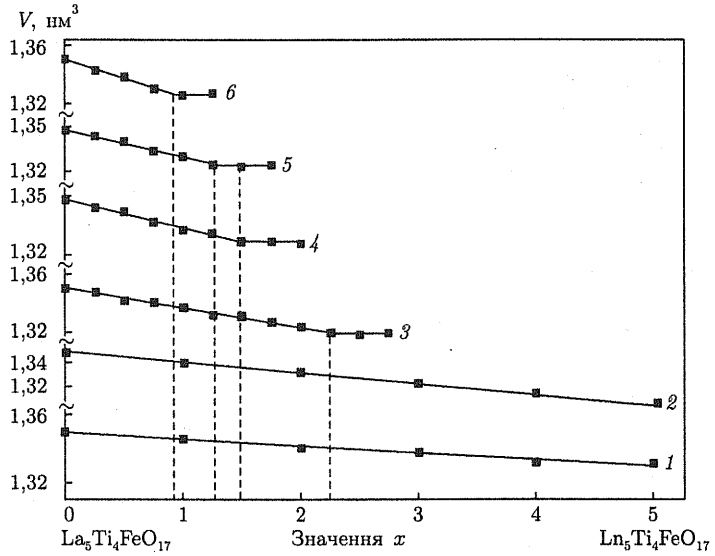

Рис. 1. Залежності об'ємів елементарних ромбічних комірок $La_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (*1* — Ln^{I} = Pr, *2* — Ln^{I} = Nd, *3* — Ln^{I} = Sm, *4* — Ln^{I} = Gd, *5* — Ln^{I} = Dy, *6* — Ln^{I} = Yb) від складу (значення x)

$\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ для фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ не залежать від типу атомів Ln^{I} (Sm – Yb) і близькі у випадку Ln = La, Pr (1,935(5) та 1,92 відповідно), а найменше значення $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ для фаз $Nd_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (1,87) лише трохи менше відповідного значення для $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ (1,88). Незалежність мінімальних значень співвідношень $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ від типу атомів Ln^{I} та наявність двох різних мінімальних значень $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$(одне для Ln = La, Pr, інше для Ln = Nd), які не перекриваються одне з одним, були зафіксовані раніше також і для чотиришарових фаз $Ln_{4-x}Ln^{I}_{x}Ti_4O_{14}$ [8] (табл. 1).

Аналіз одержаних даних про умови існування ШПС фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ дозволяє зробити висновок, що крайнім членом ряду індивідуальних п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ є $Nd_5Ti_4FeO_{17}$, оскільки для $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (Ln = Sm – Lu) величина співвідношення$\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$ не перевищує значення 1,84 і є меншою мінімально можливої для фаз $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ з ШПС (1,87) (табл. 1). Підтвердженням цього висновку є також негативні спроби синтезу шаруватої перовскітоподібної сполуки $Sm_5Ti_4FeO_{17}$ [1].

Слід відзначити досить істотне зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у ШПС при переході від $La_5Ti_4FeO_{17}$ до $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ (табл. 1). Так, для фаз $Nd_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$ межа існування ШПС становить $x \leqslant 1{,}1$, що в два рази менше відповідного значення для $La_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$ ($x \leqslant 2{,}35$), хоча відносна різниця у величинах кристалічних іонних радіусів неодиму й самарію становить лише 2,1% і значно менша відповідної величини для пари лантан — самарій (8%). Така обмеженість в існуванні твердих розчинів $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ із ШПС при величинах ΔR (Ln – Ln^{I}) $\ll$ 15% і близьких інших характеристиках (природа хімічного зв'язку, потенціал іонізації, поляризаційні властивості) атомів Ln й Ln^{I}, вочевидь, обумовлена впливом структурного фактора, а саме, характером розподілу атомів РЗЕ, основні риси механізму дії якого при ізовалентному заміщенні атомів типу A в ШПС сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ були описані нами раніше в роботі [10].

Величина ізоморфної ємності — один із основних факторів, який характеризує стабільність структури. Як показано в [8], серед тонкоблочних (n = 2–4) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ найбільшу ізоморфну ємність (і відповідно стабільність) мають чотиришарові сполуки

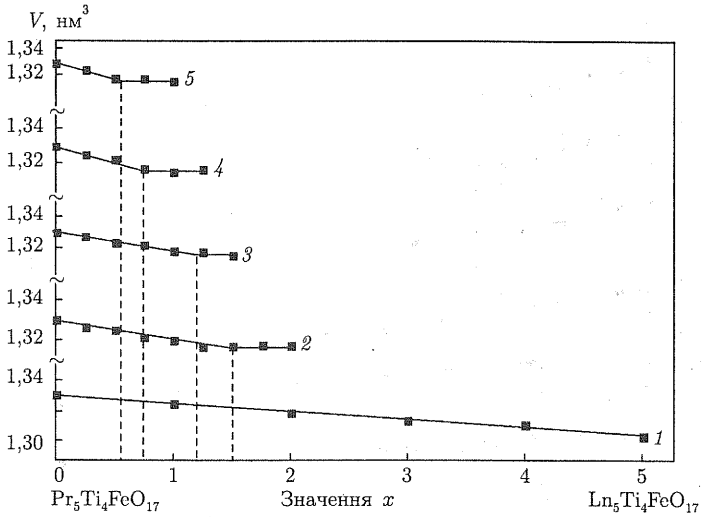

Рис. 2. Залежності об'ємів елементарних моноклінних комірок $Pr_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (*1* — Ln^{I} = Nd, *2* — Ln^{I} = Sm, *3* — Ln^{I} = Gd, *4* — Ln^{I} = Dy, *5* — Ln^{I} = Yb) від складу (значення x)

$A_4B_4O_{14}$, в яких два з чотирьох шарів октаедрів BO_6 є внутрішніми. Значно менша стабільність дво- і тришарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне "перовскітних", шарів октаедрів BO_6 при $n = 2$ та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаедрів BO_6 у тришаровій ШПС сполук типу $A_3B_3O_{11}$ [8].

Зіставлення відомих даних про межі ізоморфної ємності чотиришарових $Ln_4Ti_4O_{14}$ та одержаних у даній роботі аналогічних даних для п'ятишарових $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ (табл. 1) показує, що "дорощування" числа шарів октаедрів BO_6 у чотиришаровому перовскітоподібному блоці титанатів $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La – Nd) перовскітами складу $LnFeO_3$ призводить до зменшення ізоморфної ємності (стабільності) ШПС. Вірогідною причиною цього є кінетичні труднощі утворення довгоперіодної ($b \geqslant 3{,}1$ нм) високовпорядкованої ШПС та зменшення із ростом n "надлишку" іонів O^{2-} в перовскітоподібних блоках сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, що наближає склад та будову їх ШПС до дуже термодинамічно стабільного перовскіту ABO_3.

Таким чином, у даній роботі визначено умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій ШПС сполук $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ за типом $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^{I} = Pr, Nd, Sm, Gd. Dy, Yb). Встановлено природу синтезованих фаз та показано, що розміри областей існування твердих розчинів $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ з ШПС зменшуються в ряду La – Pr – Nd, не залежать від типу атомів Ln^{I} і визначаються лише геометричним фактором (співвідношенням іонних радіусів атомів А-позицій В-: $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}}$). Необхідними критеріями реалізації обмежених рядів твердих розчинів типу $Ln_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$ з ШПС є нерівності: $1{,}92 \leqslant \overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} \leqslant 2{,}00$ (Ln = La, Pr) і $\overline{R}_{Ln_{XII}}/\overline{R}_{B_{VI}} = 1{,}87$ для $Nd_{5-x}Ln^{I}_{x}Ti_4FeO_{17}$. Аналіз одержаних результатів свідчить про зменшення ізоморфної ємності (і відповідно стабільності) п'ятишарової ШПС $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ у порівнянні із чотиришаровою ШПС сполук $Ln_4Ti_4O_{14}$, а також вказує на нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) ШПС сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ від товщини їх перовскітоподібних блоків.

1. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J.* Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties // Progr. Sol. State Chem. – 2001. – **29**, No 1. – P. 1–70.
2. *Hwang D. W., Kim H. G., Kim J. et al.* Photocatalytic water-splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites // J. catalysis. – 2000. – **193**, No 1. – P. 40–48.

3. *Nanot M., Queyroux F., Gilles J.-C.* Etude cristallographique des termes n = 4, 5, 5 et 6 des series $(La, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$, $(Nd, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$ et $Ca_n(Ti, Nb)_nO_{3n+2}$ // J. Sol. State Chem. – 1979. – **28**, No 2. – P. 137–147.
4. *Герман М., Ковба Л., Штурм К.* Рентгенографическое исследование фаз со слоистой перовскитоподобной структурой // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**, № 9. – С. 2201–2205.
5. *Сыч А. М., Максакова Р. В., Дидух И. Р., Титов Ю. А.* Оксидные фазы $A_5B_5O_{17}$ со слоистой перовскитоподобной структурой // Там же. – 1988. – **33**, № 7. – С. 1819–1823.
6. *Исупов В. А., Смирнова Е. П., Исупова Е. Н. и др.* Исследование физических свойств слоистых сегнетоэлектриков типа $A_nB_nO_{3n+2}$ // Физика тверд. тела. – 1977. – **19**, № 3. – С. 933–935.
7. *Голубицький В. М., Приседський В. В., Грінченко О. І. та ін.* Сполуки з шаровою перовскітоподібною структурою в системі $PbTiO_3 - La_2Ti_2O_7$ // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1988. – № 7. – С. 37–40.
8. *Тітов Ю. О.* Синтез, будова і властивості шаруватих перовскітоподібних сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$: Дис... д-ра хім. наук. 02.00.01. – Київ, 2003. – 282 с.
9. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.
10. *Тітов Ю. О, Белявіна Н. М., Марків В. Я.* Взаємозв'язок характеру локалізації атомів РЗЕ та меж ізоморфного заміщення в шаруватій структурі $CaLa_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$ // Доп. НАН України. – 2005. – № 10. – С. 153–158.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 21.03.2006

УДК 678.6:66.042.22:543.637.6

© **2006**

Член-кореспондент НАН України **М. Д. Тронько, І. П. Пастер**

Залежність механічної та осмотичної стабільності альгінатних капсул від концентрації полімеру

The authors suggest a way of optimizing the method of estimation of the mechanical and osmotic stabilities of alginate capsules intended for microencapsulation of tissues or cells, which allows one to select stable capsules. A direct relationship between the alginate capsule stability and the polymer concentration has been shown.

Для запобігання реакції відторгнення трансплантату гормонопродукуючих тканин і клітин при компенсації гіпофункціонального стану ендокринних органів застосовують метод мікроінкапсуляції в капсули з напівпроникними мембранами [1–3]. Такі капсули проникні для гормонів, поживних речовин і кисню, але не проникні для компонентів імунної системи [1–3].

Найчастіше, для виготовлення мікрокапсул застосовують альгінат, отриманий із свіжозбираних морських водоростей шляхом екстракції та очищення, що дозволяє видалити мітогенні та цитотоксичні домішки без руйнування полімеру [1–3]. Функціональні властивості альгінату як матриксу для імобілізації тканин і клітин жорстко корелюють із молекулярною величиною полімеру, а також складом та структурою нерозгалужених подвійних гомо- і гетерополімерних блоків 1–4-зв'язаних β-D-мануронової та α-L-гулуронової кислот, які не мають регулярної повторюваності [4, 5].

Основними фізико-хімічними характеристиками альгінатних мікрокапсул є їх висока механічна та хімічна стабільність, керовані властивості набухання, визначений розмір пор,