Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 661.865.4:544.015.4:542.468 На правах рукописи

КЕНЕС КАЙРАТ МАРАТУЛЫ

Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов

6D072000 –Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные руководители:
Доктор химических наук, профессор, Алдабергенов М.К.

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Гусаров В.В., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ 4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 5
ВВЕДЕНИЕ 6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Общие сведение об актиноидах 11
1.2 Радиоактивные отходы 12
1.2.1 Характеристика и классификация радиоактивных отходов 12
1.2.2 Источники образования и утилизация РАО 14
1.3 Матрицы для иммобилизации РАО 16
1.3.1 Требования к матрицам 17
1.3.2 Стеклообразные материалы для ВАО 18
1.3.3 Стеклокерамические материалы 19
1.3.4 Титаноксидная керамика 20
1.3.5 Керамики на основе оксидов циркония и гафния 21
1.4 Фосфатные керамики 23
1.4.1 Монацит и ксенотим 23
1.4.2 Хелаты и явапайиты 25
1.4.3 Фосфаты и дифосфаты тория 27
1.4.4 Апатит и бритолит 28
1.5 Термохимия фосфатных керамических материалов 29
1.6 Влияние радиации на фосфатные материалы 30
1.7 Водостойкость фосфатных материалов 32
1.8 Синтез фосфата лантана ($LaPO_4$) 34
1.8.1 Метод осаждения 35
1.8.2 Синтез фосфата лантана при высоких температурах 36
1.8.3 Синтез фосфата лантана в гидротермальных условиях 42
1.9 Получение керамических материалов на основе $LaPO_4$ 47
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 52
2.1 Исходные реактивы и экспериментальные установки 52
2.1.2 Описание лабораторных установок для гидротермального синтеза методами косвенного и прямого нагрева 52
2.2 Синтез наноразмерных образцов ортофосфатов РЗЭ 54
2.2.1 Гидротермальный синтез с использованием косвенного нагрева 54

2.2.2 Гидротермальный синтез с микроволновым (прямым) нагревом 55
2.2.3 Гидротермально-микроволновой синтез образцов в системе $LaPO_4$-YPO_4 ... 55
2.2.4 Получение керамических образцов из нанопорошков ортофосфата лантана ... 56
2.3 Физико-химические методы исследования ... 57
2.3.1 Рентгенодифракционный анализ ... 57
2.3.2 Термический анализ /ДТА, ДТГ/ ... 57
2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспекторный анализ ... 57
2.3.4 Гелиевая пикнометрия и определение кажущийся плотности и пористости ... 57
2.3.5 Дилатометрия ... 58
2.3.6 Микротвердость и пористость ... 58
2.3.7 Температуропроводность и теплопроводность ... 58
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ... 59
3.1 Синтез и физико-химические свойства наноразмерных ортофосфатов РЗЭ ... 59
3.1.1 Осаждение из коллоидных растворов ... 59
3.1.2 Гидротермальный синтез фосфата лантана ... 67
3.1.3 Влияние условий гидротермальной обработки на формирование ортофосфата лантана со структурой монацита ... 73
3.2 Гидротермально-микроволновой синтез образцов в системе $LaPO_4$-YPO_4 ... 83
3.3 Получение и свойства керамических образцов из нанопорошков ортофосфатов РЗЭ ... 89
3.3.1 Синтез и характеризация керамики на основе $LaPO_4$ с включением LaP_3O_9 ... 94
Прикладные аспекты ... 107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ... 111

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями.

Легирование – добавление в состав материалов примесей для изменения физических и/или химических свойств. Легирование кристаллов проводится, в основном, для изменения электрических, магнитных и оптических свойств. Как правило, легирующая примесь замещает атомы в кристаллической решетке кристалла;

Иммобилизация отходов – это преобразование формы отходов путем отверждения, встраивания или инкапсуляции. Форма отходов может быть получена путем химического включения видов отходов в структуру подходящей матрицы (обычно стекла, стеклокерамический материал или керамики), так, чтобы радиоактивные частицы были атомно связаны в структуре (химическое или атомное включение) или инкапсулированы.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АЭС	Атомная электростанция
ВАО	Высокоактивные отходы
ДТА	Дифференциальный термический анализ
ИК-спектроскопия	Инфракрасная спектроскопия
МАГАТЭ	Международное агентство по атомной энергии
НАО	Низкоактивные отходы
НЦФ	Натрий циркониевые фосфаты NZP
ОКЖО	Очень короткоживущие отходы
ОНАО	Очень низкоактивные отходы
РАО	Радиоактивные отходы
РЗЭ	Редкоземельный элемент
САО	Среднеактивные отходы
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
ТГ	Термогравиметрия
SYNROC	Синтетические породы для иммобилизации
ТРНРН	Гидрофосфат фосфата тория
m-$LaPO_4$	Фосфат лантана с моноклинной структурой монацита
h-$LaPO_4$	Фосфат лантана с гексагональной структурой рабдофана
dpa	Смещения на атом (dislocation per atom) - мера радиационной повреждаемости кристаллического материала вследствие бомбардировки материала частицами высокой энергии

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена получению фосфатных материалов в виде порошков гидротермальным методом и приготовлению керамики на их основе. В работе изучены процессы формирования нанокристаллических порошков ортофосфата лантана (далее по тексту фосфат лантана или $LaPO_4$) с кристаллическими структурами рабдофана и монацита, имеющих размеры кристаллитов ~10 нм. Определены технологические режимы получения нанопорошков безводного ортофосфата лантана и их спекания с получением плотной керамики, пористостью на уровне 5-7% и не содержащей открытых пор, с целью использования полученных материалов в качестве матрицы при иммобилизации радиоактивных отходов. Определено влияние технологических параметров синтеза фосфата лантана на его строение и свойства.

Актуальность темы исследования. Область применения материалов на основе ортофосфата лантана ($LaPO_4$), в том числе наноматериалов, в последнее время постоянно расширяется [1, 2]. Благодаря высокой температуре плавления [3], химической стойкости [4], теплофизическим [5] и термомеханическим свойствам [6] материалы на основе $LaPO_4$ перспективны для использования в качестве огнеупоров [7]. Высокий уровень механических свойств и совместимость со многими оксидами позволяют рассматривать возможность использования ортофосфата лантана в качестве компонента композиционного материала конструкционного назначения [8-10]. Такое применение особенно перспективно при использовании наночастиц с квазиодномерной морфологией (наностержней) [6, 11]. Большая изоморфная ёмкость фазы на основе $LaPO_4$ по отношению к щёлочноземельным ионам, ионам лантаноидов и актиноидов, а также химическая и радиационная устойчивость материалов на основе фосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) делают их перспективными для использования в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов [1, 2]. Особый интерес в этом плане проявляется к материалам на основе ортофосфатов РЗЭ со структурой монацита [3]. Такие материалы могут использоваться и в качестве носителей радиоизотопов для биомедицинского применения [4].

В последние годы активно рассматривается вопрос использования $LaPO_4$, легированного щелочноземельными ионами, прежде всего ионами кальция и стронция, с целью получения материалов с высокой протонной проводимостью [13, 14]. Кроме того, они могут найти свое применение в качестве люминесцентных материалов из-за отличных оптических характеристик для изготовления таких изделий как оптические панели дисплеев, электронно-лучевые трубки и плазменные панели. Эти соединения могут быть использованы в виде матриц путем легирования ионами Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+} [15, 16].

Степень разработанности темы. В литературе описаны методы получения ортофосфата лантана как при высоких температурах [17], так и методами «мягкой химии» [18-20]. Несмотря на то, что в последние годы были разработаны методы «мягкой химии», позволяющие получать наночастицы на основе

безводной фазы - *m*-$LaPO_4$ в один этап [21, 22], эти методы имеют ряд проблем, связанных с масштабированием вследствие сложностей их технической и процедурной реализации. Наиболее перспективными для промышленного применения остаются двухстадийные методы синтеза нанокристаллического *m*-$LaPO_4$, на первой стадии которых проводится низкотемпературный синтез наночастиц *h*-$LaPO_4$, а на второй – их высокотемпературная обработка для получения фазы на основе *m*-$LaPO_4$. Термическая обработка нанокристаллических порошков ортофосфата лантана со структурой рабдофана часто приводит не только к трансформации *h*→*m*-$LaPO_4$, но и к росту зёрен *m*-$LaPO_4$ [23] и, следовательно, к потере активности порошков к спеканию и ухудшению многих свойств материалов, прежде всего механических свойств [24, 25].

Процесс получения фосфата лантана гидротермальным синтезом зависит от различных факторов, среди которых следует упомянуть pH среды, время и температуру изотермической выдержки [26]. Полученные таким методом нанопорошки имеют разные морфологические особенности и кристаллическую структуру [27-29].

Целью диссертационной работы является получение фосфата лантана путем гидротермальной обработки и изучение зависимости физико-химических свойств материалов на основе фосфата лантана от условий получения; изучение фазообразования и морфологических особенностей фосфата лантана, легированного иттрием.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Синтезировать фосфат лантана разными методами, включая метод осаждения с последующей термообработкой и гидротермальный синтез с прямым и косвенным нагревом, и определить условия получения наноматериала с монацитной кристаллической структурой.

2) Определить оптимальные условия технологического режима спекания кристаллической керамики из полученных порошков фосфата лантана $LaPO_4$ со структурой монацита.

3) Определить термические и физико-механические свойства полученных керамических материалов на основе фосфата лантана $LaPO_4$.

4) Выдать рекомендации по получению нанокристаллических материалов на основе фосфата лантана $LaPO_4$ методом гидротермальной обработки.

5) Исследовать фазообразование в системе $LaPO_4$ - YPO_4.

Объекты исследования: фосфата лантана ($LaPO_4$), $La_{1-x}Y_xPO_4$.

Предмет научного исследования: гидротермальный синтез фосфата лантана $LaPO_4$, физико-химические, термические свойства керамических материалов на основе $LaPO_4$, фазообразование в системе $LaPO_4$ - YPO_4.

Методы исследования. При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и современные методы физико-химические исследования: гидротермальный синтез с прямым и косвенным нагревом; порошковый рентгенофазовый анализ (РФА); высокотемпературный рентгенодифракционный анализ; сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ;

термогравиметрия (ТГ); дифференциальный термический анализ (ДТА); ИК-спектроскопия; дилатометрия; гелиевая пикнометрия; исследование микротвердости, пористости, температуропроводности.

Теоретическая значимость исследования. Выявленные особенности гидротермального синтеза фосфата лантана и легированного иттрием соединения на его основе (фазовые изменения, изменения размеров наночастиц и их форм) вносят теоретический вклад в химию лантана, тогда как определенные технологические режимы спекания керамик представляют теоретический интерес в химической технологии лантана и его соединений.

Научная новизна:

- Определены технологические режимы, позволяющие получать нанокристаллические порошки ортофосфата лантана со структурой монацита, а также спекать из них плотные керамические материалы с пористостью на уровне 5-7%;

- Определено влияние pH, температуры и продолжительности гидротермальной обработки на морфологию и структуру моноструктурного фосфата лантана.

- Показано, что к резкому понижению значения пористости до ~5 % при незначительном увеличении размера зерен (200-400 нм) приводит термическая обработка фосфата лантана в виде нанопорошка при температуре 1100°C. Для полученного материала наблюдались предельные значения теплопроводности (λ(25°C)=3,2 Вт/м·К), микротвердости (H_v(25°C)=4,6±0,4 ГПа), модуля Юнга (E(25°C)=132±9 ГПа), трещинностойкости (K_{1c}(25°C)=1,6±0,1 МПа·м$^{1/2}$);

- Показано, что наличие примесной фазы метафосфата лантана не оказывает существенного влияния на возможность использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного вплоть до 1500°C в качестве альтернативы однофазному материалу на основе $LaPO_4$. Вместе с тем, наличие включений метафосфата лантана оказывает стабилизирующее воздействие на зависимость коэффициента линейного термического расширения материала от технологических параметров его синтеза;

- Определено влияние допирования фосфата лантана иттрием в гидротермальных условиях при микроволновом нагреве на структурное состояние получаемых нанокристаллических материалов.

Практическая ценность. Полученные результаты по синтезу фосфата лантана гидротермальным методом и спекание нанокристаллических керамических материалов имеют практическое инженерное значение, так как материалы на их основе могут быть использованы в качестве материалов для иммобилизации и хранения радиоактивных отходов. Благодаря высокому эффективному сечению лантана в совокупности с отличными механическими и физико-химическими свойствами полученные материалы имеют высокую перспективу в использовании их в ядерной энергетике и урановой промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов и защиты от ионизирующего излучения.

Личный вклад диссертанта. Автором проведен обзор и анализ литературы по теме диссертационной работы, тщательно освоены и использованы при

синтезе наноматериалов методики проведения экспериментов по гидротермальному синтезу с микроволновым и косвенным нагревом, а также проведена характеризация синтезированных соединений. Кроме того, прямой вклад диссертанта заключается в обработке и интерпретации полученных результатов и их апробации на конференциях и оформлении в виде научных трудов.

Связь с научно – исследовательскими работами и государственными программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках программы Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00532) «Влияние структуры предзародышевых кластеров на механизм образования и строение оксидных нанокристаллов, полученных в условиях методов "мягкой химии», проект № 19-33-50056 «Влияние строения наночастиц и нанокомпозитов на основе системы YPO_4-$LaPO_4$-YVO_4-$LaVO_4$ на их фотокаталитические свойства».

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Фазовый переход фосфата лантана из структуры рабдофана в структуру монацита, наблюдающийся при 520-540°С и не сопровождающийся значительным изменением размеров наночастиц (10 нм). До температуры 600°С процесс формирования нанокристаллов $LaPO_4$ как со структурой рабдофана, так и монацита протекает по механизму зародышеобразования и только после 700°С активируется процесс роста кристаллов.

2 Понижение значения пористости (до ~5 %) материала керамики на основе $LaPO_4$ с примесью фазы LaP_3O_9 при незначительном росте зерен (200-400 нм) в результате термической обработки керамики при 1100°С с измеренными предельными значениями теплопроводности (λ(25°С)=3,2Вт/м·К), микротвердости (H_v(25°С)=4,6±0,4ГПа), модуля Юнга (E(25°С)=132±9ГПа), трещинностойкости (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1МПа·м$^{1/2}$). Коэффициент линейного термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки материала и составляет $(8,2\pm0,2)\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$.

3. Наличие LaP_3O_9 (~7,5 об. %) в составе $LaPO_4$ не оказывает существенного влияния на его теплофизические, механические и термомеханические характеристики, что позволяет говорить о возможности использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного (до 1500°С) в качестве альтернативы однофазному материалу на основе $LaPO_4$.

4. С ростом pH меняется морфология наночастиц образующегося фосфата лантана и размеры кристаллитов. Минимальное время для фазового перехода гексогональной кристалической структуры в моноклинную при гидротермальной обработке при 210°С наблюдается при использовании микроволнового нагрева.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на республиканских и зарубежных международных симпозиумах и научно-практических конференциях:

- III международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция (27-29 апреля 2017 г., РФ, Новосибирск);

- XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразваония в растворах» (1-6 июль 2018 г., РФ, Суздаль);

- IV международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция (12-13 апреля 2018 г., Алматы);

- Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі» (10-11 апрель 2018 г. Алматы);

- 5th International conference on Competitive Materials and Technology processes (8-12 октябрь 2018 г., Мишкольц, Венгрия);

- 14th International Congress for Applied Mineralogy (23-27 сентябрь 2019 г., Белгород, Россия).

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 12 научных работах, в том числе:

- в двух статьях, опубликованных в международных научных журналах, имеющих по данным информационной базы компании Томсон Рейтерс (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) ненулевой импакт фактор;

- в трех статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 7 тезисах докладов на республиканских и зарубежных международных конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения, а также списка использованных источников из 184 наименований. Работа изложена на 123 страницах, содержит 65 рисунков и 11 таблиц.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведение об актиноидах

Актиноидами называются радиоактивные металлические элементы с атомными номерами Z от 89 (актиний) до 103 (лоуренций) с последовательно заполненными 5f атомными подоболочками (рисунок 1.1).

Более тяжелые актиноиды (Z = 97-103) имеют короткие периоды полураспада, вырабатываются в небольших количествах и, таким образом, не считаются представляющими существенный риск для окружающей среды. Изотопы $^{233,\,235}$U, ^{237}Np и ^{241,243}Am и все изотопы Pu являются делящимися, что вызывает дополнительные опасения в отношении безопасности их хранения [30]. Как правило, актиноиды проявляют большую изменчивость в своих состояниях окисления по сравнению с элементами группы лантаноидов, что увеличивает сложность изучения их поведения в окружающей среде.

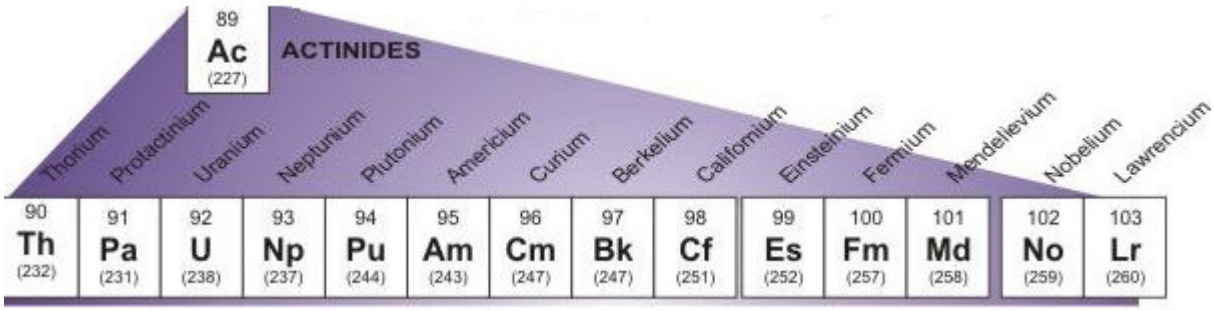


Рисунок 1.1 – Таблица актиноидов [30]

Торий и уран являются единственными природно-богатыми актиноидами с типичными концентрациями в земной коре 10^{-15} и 2-4 ppm [31,36]. Изотопы ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U являются предшественниками длинных цепей α- и β- распада, которые приводят к образованию сравнительно короткоживущих дочерних изотопов ^{231}Pa, ^{230,234}Th и ^{227,228}Ac [32, 35]. В рудах, богатых ураном, следовые количества других изотопов актиноидов, главным образом ^{237}Np и ^{239}Pu, могут быть получены естественным путем захвата нейтронов ^{235}U и ^{238}U, соответственно [33]. Примечательными примерами реакций захвата нейтронов, происходящих в природе, являются реакторы естественного деления, обнаруженные на урановых месторождениях Окло и Багомбе в Республике Габон. Приблизительно 2 миллиарда лет назад, когда естественное соотношение ^{235}U / ^{23}8U составляло 3,7% (значение, намного превышающее текущее значение 0,725%, но типичное для легководных реакторов), в этих богатых ураном месторождениях происходили устойчивые реакции деления. В течение естественного периода жизни реактора (0,6–1,5 млн. лет) было получено около 2–3 тонн ^{239}Pu и около 6 тонн продуктов деления [34]. Остальные актиноиды образуются только в высокоэнергетических нейтронах типичной для нуклеосинтеза.

Из-за коротких периодов полураспада, связанных с нейтронно-богатыми ядрами, большинство актиноидов подверглось серии α- и β- распадов и спонтанных реакций деления с образованием более легких элементов с Z< 92.

Сегодня, помимо естественных актиноидов (прежде всего, урана и тория, и их изотопов), значительное количество актиноидов образуются в ядерных реакторах и при ядерных взрывах [30]. С точки зрения экологии актиноиды являются нежелательными элементами, присутствующими в окружающей среде и образующимися в результате деятельности человечества. Прежде всего, это обусловлено их природой: естественной и техногенной радиацией и токсичностью. В результате большинство актиноидов, в частности, плутоний, нептуний, америций и кюрий, передаются временно в окружающую среду. Хотя полезные и промышленные применения некоторых актиноидов растут, поскольку они являются мишенями или побочными продуктами ядерной промышленности и производства оружия.

1.2 Радиоактивные отходы

Использование актиноидов в целях получения энергии и производства оружия связано с очень большими проблемами для окружающей среды. Так, большинство актиноидов попало в окружающую среду на разных стадиях ядерного топливного цикла, главным образом, в результате: (1) ненадлежащего удаления шахтных отходов и стоков, (2) прямых сбросов в атмосферу с заводов по обогащению и переработке, (3) удаления высокоактивных отходов и сильно загрязненных растворителей непосредственно в подземные и поверхностные воды, или в результате неправильного хранения, (4) рассеивания в результате испытаний ядерного оружия в атмосфере и под землей и (5) случайных выбросов из реакторов. Эти же актиноиды далее будут называться радиоактивными отходами (РАО), то есть ядерными материалами и радиоактивными веществами, дальнейшее использование которых не предусмотрено [37,38].

Отходы от первичного ядерного топливного цикла обычно представляют собой альфа-излучающие отходы от добычи урана. Они часто содержат радий и продукты его распада. Последняя часть ядерного топливного цикла, в основном отработавшие топливные стержни, часто содержат продукты деления, которые испускают бета- и гамма-излучение, и могут содержать актиноиды, испускающие альфа-частицы, такие как уран-234, нептуний-237, плутоний-238 и америций- 241, и даже иногда некоторые нейтронные излучатели, такие как Cf [39]. Отходы промышленных источников могут содержать альфа-, бета-, нейтронные или гамма-излучатели. Радиоактивные медицинские отходы, как правило, содержат излучатели бета-излучения и гамма-излучения.

1.2.1 Характеристика и классификация радиоактивных отходов

Классификация радиоактивных отходов осуществляется на всех стадиях работы с РАО: в момент образования, в процессе использования, при хранении, транспортировке, при определении способа окончательного захоронения. Существуют разные качественные и количественные системы классификации РАО, разработанные с учетом требований радиационной и экологической

безопасности, технологических особенностей обработки, транспортирования, хранения и захоронения.

Двумя основными параметрами классификации радиоактивных отходов МАГАТЭ [40] являются период полураспада радионуклидов и содержание радиоактивности. С точки зрения безопасности радиоактивных отходов, радионуклид с периодом полураспада более длительным, чем у ^{137}Cs (30,17 года), считается долгоживущим, тогда как радионуклиды с периодом полураспада менее 30 лет считаются недолговечными [41,42]. Также используется термин «содержание активности» - это общее название, которое охватывает концентрацию активности, удельную активность и общую активность и используется в схемах классификации [40]. Содержание активности может варьироваться от незначительного до очень высокого. Очень высокий уровень означает очень высокую концентрацию радионуклидов или очень высокую удельную активность. Чем выше содержание активности, тем больше необходимость удерживания отходов и изоляции их от биосферы при более строгих требованиях к схемам безопасности.

Схема классификации МАГАТЭ определяет пять классов радиоактивных отходов: очень короткоживущие отходы (ОКЖО), очень низкоактивные отходы (ОНАО), низкоактивные отходы (НАО), среднеактивные отходы (САО) и высокоактивные отходы (ВАО).

ОКЖО – радиоактивные отходы, которые могут хранится для распада в течение ограниченного периода времени, а затем выводиться из-под контроля в соответствии с порядком, утвержденным регулирующим органом, для захоронения, использования или сброса. Этот класс включает в себя отходы, содержащие в основном радионуклиды с очень коротким периодом полураспада, часто используемые для исследовательских и медицинских целей [40].

ОНАО – радиоактивные отходы, не требующие высокого уровня локализации и изоляции и, следовательно, может подходит для захоронения на установках приповерхностного захоронения (траншеи с земляной засыпкой) с ограниченным регулирующим контролем. Такие захоронения типа траншей с земляной засыпкой могут также содержать другие опасные отходы [40].

НАО - отходы, превышающие уровень использования из-под регулирующего контроля, но с ограниченным объемом долгоживущих радионуклидов. Такие отходы требуют надежной изоляции и локализации на срок нескольких сотен лет, они пригодны для захоронения в приповерхностных пунктах с инженерно-техническими барьерами.

САО – радиоактивные отходы, которые из-за своего содержания, особенно из-за содержания долгоживущих радионуклидов, требуют большей степени изоляции, чем это предусмотрено критериями приповерхностного захоронения. Тем не менее, САО не нуждаются в обеспечении или же нуждаются только в ограниченном обеспечении отвода тепла в процессе хранения и захоронения.

ВАО - отходы с достаточно высокими уровнями концентрации активности, чтобы генерировать значительное количество тепла в процессе радиоактивного распада, или отходы с большим объемом долгоживущих радионуклидов, которые необходимо учитывать при проектировании установки для захоронения

таких отходов. Общепризнанным вариантом захоронения ВАО является захоронение в стабильных глубоких геологических формациях, обычно на глубине в несколько сотен или более метров от поверхности [40].

Свойства и состав отходов должны быть тщательно охарактеризованы для дальнейшей переработки, хранения и утилизации. Изучение характеристик радиоактивных отходов проводится для определения важных параметров отходов и обеспечения возможности разделения радиоактивных отходов для исключения повторного использования и выбора варианта захоронения, например, в приповерхностных пунктах или в глубоких геологических объектах. Наконец, характеристика радиоактивных отходов позволяет их классифицировать в соответствии с национальными правилами.

Характеристика отходов включает в себя сбор данных, относящихся к конкретным свойствам отходов, а также параметрам обработки и обеспечения качества. Ключевые элементы включают в себя следующее:

– радиоактивность,
– химические свойства,
– физические свойства,
– механические свойства,
– тепловые свойства,
– биологические свойства.

Характеристика радиоактивных отходов учитывает ионизирующую радиацию и любую возможность утечки и загрязнения окружающей среды [43]. Оборудование для определения характеристик обычно включает в себя инструменты для отбора проб, радиологические и спектрометрические (спектроскопические) измерительные устройства, устройства для физико-химического анализа и разделения. На основании данных характеристик радиоактивные отходы классифицируются для переработки [44].

1.2.2 Источники образования и утилизация РАО

Источником радиоактивных отходов АЭС являются процессы деления ядер топлива и активации нейтронами различных материалов, присутствующих в активной зоне реактора и околореакторном пространстве, продуктов коррозии конструкционных материалов, примесей теплоносителя и замедлителя, ядер самого топлива, воздуха прореакторных помещений и др. Подавляющая часть радиоактивных веществ, образующихся в процессе работы реактора, сконцентрирована в топливе [45]. К радиоактивным отходам АЭС относятся также отходы от снятия АЭС с эксплуатации (демонтирование оборудования, разборка зданий и сооружений и т. д.).

Различные виды радиоактивных отходов следуют различным маршрутам переработки, схематично показанным на рисунке 1.2 для твердых и на рисунке 1.3 для жидких радиоактивных отходов. После определения характеристик радиоактивные отходы сначала обрабатываются, затем хранятся и утилизируются [41]. Обработка радиоактивных отходов включает любую операцию, которая изменяет характеристики радиоактивных отходов, и включает предварительную обработку, обработку и кондиционирование.

Предварительная обработка радиоактивных отходов является начальным этапом обращения с отходами, который происходит после образования отходов. Обработка радиоактивных отходов включает все операции, предназначенные для повышения безопасности или экономии путем изменения характеристик радиоактивных отходов. Тремя основными целями обработки являются: (1) уменьшение объема, (2) удаление радионуклидов из отходов и (3) изменение физического и химического состава [41]. Примеры процессов обработки включают сжигание горючих отходов, уплотнение сухих твердых отходов, испарение, фильтрацию или ионный обмен потоков жидких отходов (удаление радионуклидов), а также нейтрализацию, осаждение или флокуляцию химических веществ (изменение состава).

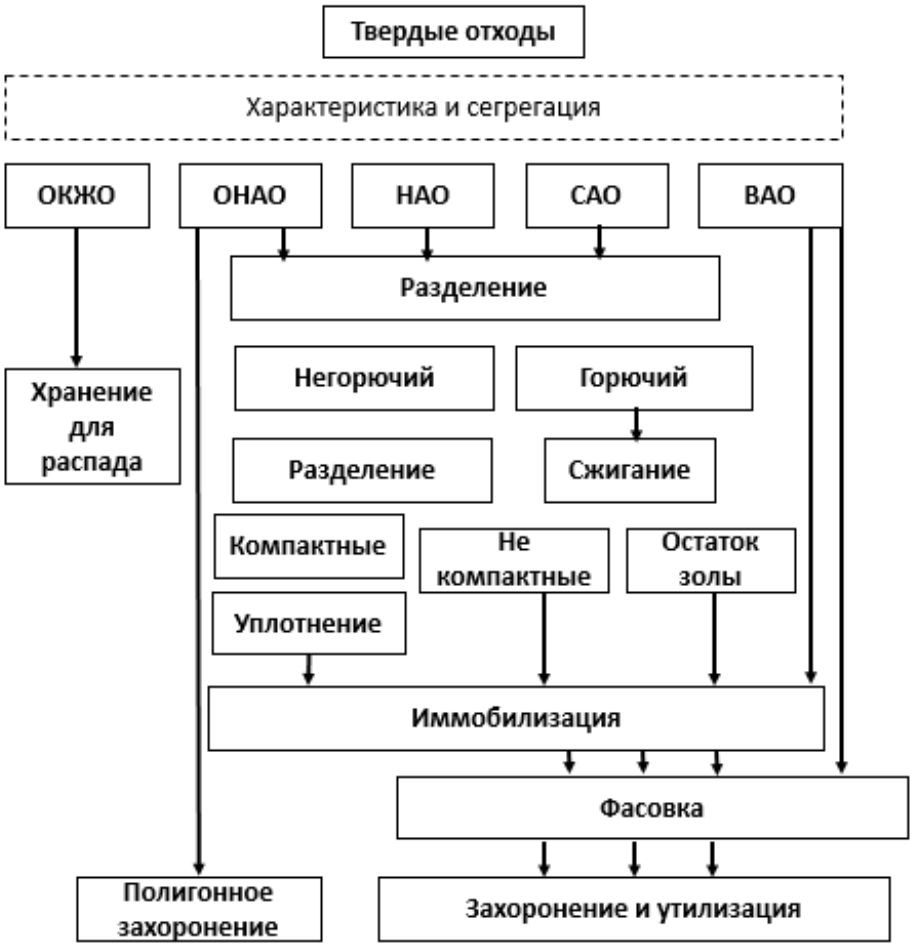


Рисунок 1.2 – Схема переработки твердых РАО [41]

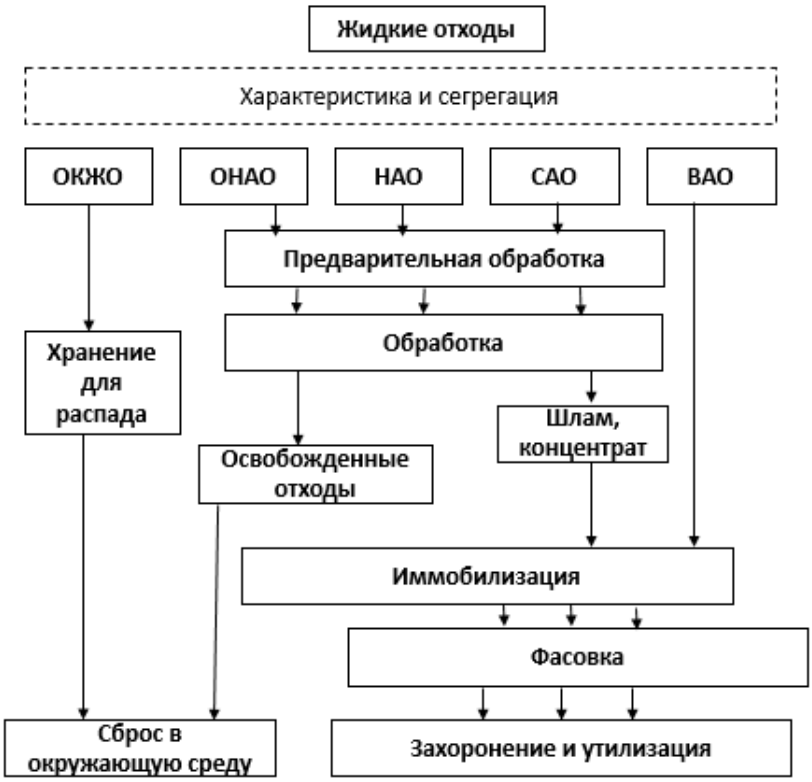


Рисунок 1.3 – Схема переработки жидких РАО [41]

1.3 Матрицы для иммобилизации РАО

Иммобилизация «отходов», образующихся в результате ядерного топливного цикла, является одной из наиболее острых и потенциально дорогостоящих экологических проблем XXI века, поэтому возрастает интерес к иммобилизации или утилизации избыточных коммерческих запасов уранового и плутониевого топлива [46, 47]. Кроме того, с окончанием холодной войны в последнее время также проявился интерес к иммобилизации избыточного плутония и связанных с ним материалов из демонтированного ядерного оружия [48].

Основная цель иммобилизации состоит в хранении радионуклидов в одном месте в стабильной форме при постоянном отслеживании состояния радионуклидов, т.е. их количества, формы и места нахождения. Некоторые из радионуклидов имеют чрезвычайно длительный период полураспада (^{239}Pu - 2,411 × 10^4 лет, ^{237}Np - 2,140 × 10^6 лет, ^{99}Tc - 2,13 × 10^5 лет, ^{129}I - 1,57 × 10^7 лет), и они должны быть изолированы от биосферы на возможно долгое время.

Одним из способов решения этой проблемы является иммобилизация этих материалов в жестких кристаллических матрицах, которые могут длительно удерживать радионуклиды [49]. Некоторые из встречающихся в природе минералов обладают способностью соединять/включать радиоактивные элементы в свои кристаллические структуры. Многие из них термодинамически стабильны и химически долговечны. Разнообразные керамические фазы на

основе таких природных минералов были исследованы во всем мире с целью применения их в качестве удерживающих матриц для ядерных отходов [50].

Базовая концепция матриц керамических отходов состоит в том, чтобы использовать природные минералы и фазы, которые сохранились в естественной среде в течение геологического периода времени с включенными радионуклидами. Известно, что некоторые природные минералы содержат значительное количество актиноидных элементов, например, U и Th, и сохраняют их в течение чрезвычайно длительного времени.

1.3.1 Требования к матрицам

Логическое обоснование иммобилизации радиоактивных отходов в стеклянных или керамических матрицах заключается в создании твердого, стабильного и долговечного материала, который можно хранить или утилизировать. Иммобилизация может быть достигнута либо путем растворения элементов отходов в атомном масштабе внутри решетки матрицы, либо путем инкапсуляции отходов в инертной матрице.

Кристаллические матрицы на основе искусственных минералов обладают преимуществом, так как их природные аналоги просуществовали в изменяющихся природных условиях в течение длительного времени (до 4 миллиардов лет), доказав свою долговременную стабильность при разных условиях «природы» / среды.

Материалы кристаллических матриц для иммобилизации высокоактивных РАО с содержанием трансурановых элементов должны отвечать следующим требованиям:

- Высокая химическая устойчивость,
- Радиационная устойчивость,
- Долговременная (термодинамическая) стабильность,
- Максимальный коэффициент уменьшения объема,
- Механическая прочность,
- Хорошая теплопроводность (для ВАО),
- Величина вязкости, позволяющая достичь гомогенизации продукта (для форм РАО, получаемых из расплава или замешиванием твердых РАО в расплав),
- Величина удельного электросопротивления (электропроводности) расплава, позволяющая осуществлять его электроварку (для форм РАО, получаемых электроваркой),
- Гомогенное распределение радионуклидов (особенно для делящихся материалов),
- Совместимость с геологической средой,
- Простота, надежность и безопасность технологии производства,
- Возможность получения при наиболее низких температурах во избежание потерь радионуклидов за счет испарения,
- Устойчивость к биодеградации,
- Максимально затрудненное извлечение радиоактивных компонентов из формы РАО (особенно для делящихся материалов, таких как плутоний) [51,52].

Основываясь на этих аспектах, были исследованы различные типы керамических фаз. В таблице 1.1 приведены примеры керамических фаз, исследованных в качестве матрицы для радионуклидов [53]. Формулы в таблице являются простыми примерами, показанными в качестве руководства, помогающего понять основную кристаллическую структуру керамических фаз, и они могут не представлять точные формулы минералов и фаз. Существуют четыре «типа» базовой кристаллической структуры, которые часто исследуются: апатитовый тип (1), цирконовый тип (2), флуоритовый тип (3) и другие типы (4). Кроме того, их можно разделить на четыре «группы» на основе основного катиона в четырех основных типах кристаллов, а именно: (i) силикат, (ii) фосфат, (iii) диоксид циркония и (iv) диоксид титана (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Кристаллические структуры апатитового типа [53]

	Силикат	Фосфат	Циркон основание	Титан основание
Апатит типа *X обозначает O, OH, F, Cl, I	Бритолит $[Ca_2Ln_8 (SiO_4)_6X_2]$	Апатит $[Ca_{10} (PO_4)_6X_2]$		
Циркон типа Монацит имеет искаженную цирконную структуру	Циркон $[ZrSiO_4]$ Торит $[ThSiO_4]$	Ксенотим $[YPO_4]$ Монацит $[LnPO_4]$		
Флюорит-типа Бадделеит и цирконолит имеют моноклинную структуру			Кубический цирконий $[ZrO_2$-X] Бадделеит $[ZrO_2]$	Пирохлор $[Ln_2Ti_2O_7]$ Цирконолит $[CaZrTi_2O_7]$
Другие типы	Гарнет (гранат) $[Ca_3Al_2 (SiO_4)_3]$	НЦФ $[NaZr_2 (PO_4)_3]$		

1.3.2 Стеклообразные материалы для ВАО

Большинство ВАО иммобилизуются либо в боросиликатном, либо в фосфатном стекле. Одной из основных причин того, что стекло стало наиболее широко используемой иммобилизационной средой, является относительная простота процесса стеклования. Процесс включения отходов в стекло заключается в добавлении оксидов ВАО к стеклообразующим материалам и последующем плавлении полученной смеси до образования гомогенной массы.

Следующая причина заключается в том, что аморфная и менее жесткая структура стекол по сравнению с керамикой позволяет включать очень широкий диапазон элементов, которые атомно связаны в структуре гибкого стекла. Таким образом, стекла могут выдерживать большие колебания состава отходов, чем керамика [54].

Кроме того, стекла с ВАО плавятся при более низких температурах (1050–1150°C) по сравнению с более высокими температурами обработки керамических отходов, что сводит к минимуму летучесть радиоактивных компонентов, таких как ^{99}Tc, ^{137}Cs и ^{129}I. Часто в керамике, изготовленной холодным прессованием и спеканием или горячим изостатическим прессованием, межзеренная стеклообразная фаза образуется на границах керамических зерен, и радионуклиды преимущественно мигрируют в стеклообразную фазу [55-57]. В то время как керамике часто приписывают более высокую химическую стойкость, чем стеклам, если радионуклиды включены в межзеренные стеклообразные фазы, они выщелачиваются с теми же скоростями, что и из стеклообразных отходов [58].

Наконец, стекла для ядерных отходов имеют хорошую долговременную стабильность, включая устойчивость к облучению и превосходную химическую стойкость. Кроме того, простота моделирования долговечности гомогенного, а не гетерогенного материала также является преимуществом с точки зрения наличия только одного радионуклидного источника.

1.3.3 Стеклокерамические материалы

Из-за проблем, связанных с производством стекловолокна с высоким содержанием кварца, некоторые работы были направлены на получение этих материалов путем спекания. При использовании спекания может быть достигнуто снижение температуры обработки на несколько сотен градусов. Эти более низкие температуры сводят к минимуму или устраняют потери на испарение летучих элементов, в частности Cs, Ru, Mo и Tc.

В работе [59] исследовали горячее прессование смоделированных отходов с помощью ряда различных стекол, в том числе, из боросиликата. Впоследствии работа, проведенная в Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) в Германии, подтвердила, что горячее прессование было необходимо для получения форм отходов достаточно высокой плотности, особенно для образцов с диаметром более 20 см в диаметре [60]. В работе на KfK были продемонстрированы смоделированные загрузки отходов до 35 маР.% Для спеченного стекла, полученного горячим прессованием, компактные плотности достигли 95% от теоретического значения. Эти формы отходов были получены путем одноосного горячего прессования смесей, имитирующего ВАО кальцита и стеклянного порошка в атмосфере Не с использованием графитовых красителей. Использовались относительно низкие давления в диапазоне 0,2-2,0 МПа, высокие давления не требовались для уплотнения стеклообразных неорганических материалов. В этих исследованиях были использованы композиции стекла на основе боросиликата натрия, и было показано, что полученные формы отходов демонстрируют хорошую химическую стойкость и

механическую целостность. Из микроскопического исследования было установлено, что большая часть отходов была включена в стекло не растворением, а в основном путем капсулирования, хотя диффузия в стекло некоторых видов действительно происходила, особенно Cs и Ba, и происходила некоторая химическая реакция с другими составляющими, например, Ce, Nd и Zr.

В качестве альтернативного подхода в Католическом университете в США была разработана потенциальная форма отходов из пористого стекла с высоким содержанием кремнезема [61]. В этом процессе гомогенное стекло разделяется на фазу, обогащенную кремнеземом, и фазу с низким содержанием кремнезема. Фаза с низким содержанием диоксида кремния растворяется в кислоте, давая пористое стекло, состоящее из взаимосвязанных пор размером 10-50 нм, распределенных в матрице с высоким содержанием диоксида кремния. Стержни из этого материала могут быть пропитаны жидкими отходами, при этом отходы попадают в поры под действием капиллярных сил. Затем стержни нагревают до 900°C, чтобы запечатать отходы в конструкцию.

1.3.4 Титаноксидная керамика

Керамика на основе титаната является наиболее широко изученной керамической формой отходов. Был проведен ряд исследований, направленных на оценку пригодности этих материалов для иммобилизации ВАО и трансурановых отходов, из которых наиболее широко известно семейство синтетических пород (SYNROC). SYNROC был разработан Рингвудом и его коллегами в Австралии в 1970-х годах [62-64].

Это группа материалов используется для иммобилизации радионуклидов путем включения их и другие компоненты отходов в виде твердых растворов в кристаллические решетки различных керамических фаз. Основанием для выбора этих материалов в качестве формы отходов является то, что SYNROC представляет собой титанатную керамику, основанную на природных минералах, которые включают в себя актиноидные элементы. SYNROC обычно представляет собой комбинацию холландита ($BaAl_2Ti_2O_6$), перовскита ($CaTiO_3$), цирконолита ($CaZrTi_2O_7$) и рутила (TiO_2). В эти кристаллические фазы может быть включен широкий диапазон катионов различных зарядов, и минералогия имеет тенденцию самопроизвольно приспосабливаться к любым колебаниям в составе отходов (по крайней мере, в определенных пределах). Сообщалось о ряде различных типов SYNROC [65,66], причем конкретный состав зависит от предполагаемого применения; например, SYNROC-C, разработанный для иммобилизации коммерческих отходов от переработки отработавшего реакторного топлива, SYNROC-D для оборонных отходов, SYNROC-E с улучшенной долгосрочной стабильностью и SYNROC-F для необработанного отработавшего топлива, содержащего значительные количества U и Pu.

Обычно 10-20 маР.% оксидов ВАО могут быть включены в первые три фазы SYNROC, при этом все еще остаются какие-либо металлические элементы, например, Pd, Ru, Rh, Mo, Re и Tc, будучи микроинкапсулированными внутри этих фаз и внутри рутильной фазы (таблица 1.2). Цирконолит - это фаза, в

которой присутствуют актиноидные элементы. Трехвалентные элементы замещают Ca в структуре цирконолита, тогда как четырехвалентные элементы замещают Zr в структуре. Был проведен ряд исследований, направленных на оценку пригодности SYNROC для иммобилизации альтернативных отходов, особенно фаз актиноидов [65,67].

Таблица 1.2 – Типичные основные фазы в Synroc [65]

Фаза	Формула	Содержание	Отходы для размещения
Цирконолит	$CaZrTi_2O_7$	30-35 % мас	An
Перовскит	$CaTiO_3$	20-25 % мас	Sr, Ba, An
Холландит	$BaA_{12}Ti_6O_{16}$	35-40 % мас	Cs, K, Rb, Ba
Рутил	TiO_2	~15 % мас	-

1.3.5 Керамики на основе оксидов циркония и гафния

Цирконий может образовывать моноклинные, тетрагональные и кубические структуры (рисунок 1.4) в зависимости от температуры.

Таблица 1.3 – Химический состав матрицы НЦФ и симуляторов отходов [68]

	Оксид	% маР.	Оксид	% маР.	Оксид	% маР.	Общий вес (% маР.)
НЦФ матрица	Na_2O	6.3106	ZrO_2	50.265	P_2O_5	43.424	100
Имитаторы отходов	Ag_2O	15.626	MoO_3	13.986	SrO	1.2664	100
	BaO	4.0177	Ru_2O_3	0.87049	TeO_3	1.3347	
	CdO	0.34981	Pr_6O_{11}	6.7273	NiO	0.82225	
	Ce_2O_3	6.7248	Ru_2O	0.54434	Fe_2O_3	2.9797	
	Cs_2O	11.158	Sb_2O_5	0.15247	Cr_2O_3	0.52981	
	Nd_2O_3	13.666	SeO_2	0.16139	TiO_2	0.16598	
	Gd_2O_3	0.26618	Sm_2O_3	4.5972	MnO_2	0.15731	
	La_2O_3	4.3545	SnO2	0.43700	ZrO_2	9.1046	

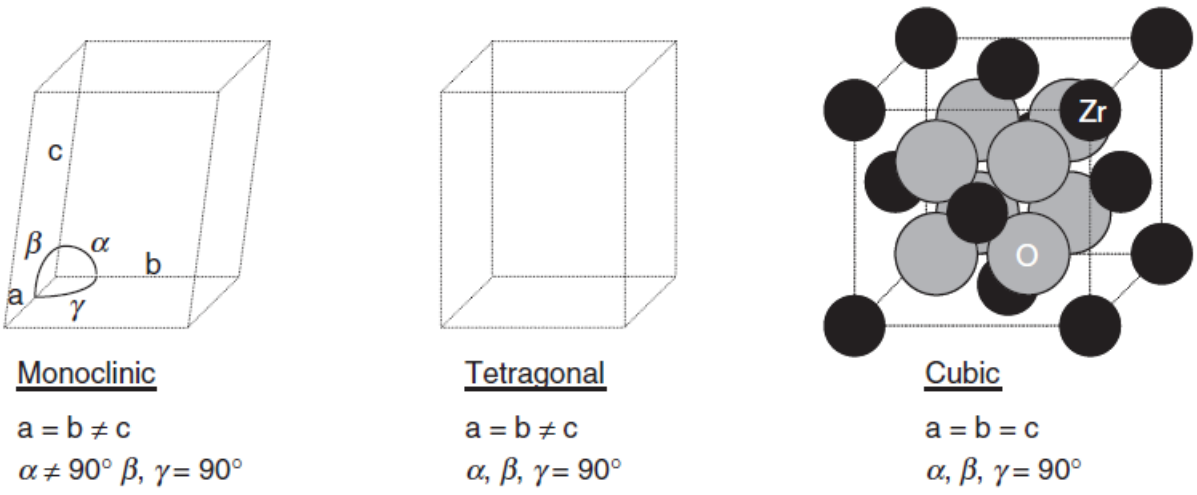


Рисунок 1.4 – Кристаллические структуры чистого ZrO_2 при разных температурах: структура становится более симметричной с ростом температуры, и структура изменяется от моноклинной к кубической [68]

В природе встречается в виде бадделеита с моноклинной структурой. В работе [68, с. 207] рассматривались различные аспекты использования бадделеита как потенциального носителя ядерных отходов, и сообщалось о значительно меньшем геохимическом изменении по сравнению с другими минеральными фазами и о возможности высокой устойчивости к повреждению α-распадом.

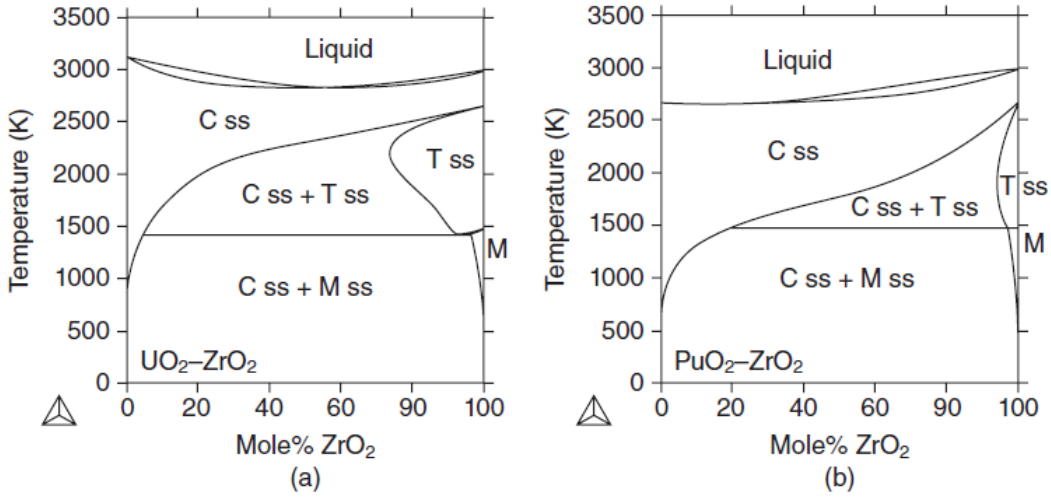


Рисунок 1.5 – Фазовые диаграммы для систем (a) UO_2 – ZrO_2 и (b) PuO_2 – ZrO_2: Css, Tss и Mss обозначают кубические, тетрагональные и моноклинные твердые растворы, соответственно [69]

Исследование диоксида циркония в качестве матрицы для актиноидных элементов было проведено преимущественно на кубической фазе, а не на моноклинной. Одной из причин было то, что растворимость актиноидных элементов в моноклинной фазе очень низкая, тогда как растворимость в

высокотемпературной кубической фазе со структурой флюорита намного выше, как показано на рисунке 1.5 [69]. Эту высокотемпературную кубическую фазу можно получить при более низких температурах путем введения других катионов, так называемого стабилизаторов, обычно двух- или трехвалентных ионов с большим ионным радиусом.

Таблица 1.4 – Основная информация о диоксиде циркония [87]

Базовая формула	AX_2
Вместо A, может быть	A: (Zr, An, Ln, REE, Ca), X: (O, O-vacancy)
Структура	Кубическая m3m
Типичная скорость выщелачивания	10^{-6} г/см^2/сут.
Радиационная стойкость	> 10 dpa.

Следовательно, фаза кубического диоксида циркония, как показано в таблице 1.4, имеет основную формулу AX_2 с A-элементом, занятым ди-, три- или четырехвалентными катионами, а X-элемент - ионы кислорода или вакансии для поддержания баланса заряда [70].

1.4 Фосфатные керамики

Керамические формы отходов могут быть изготовлены для иммобилизации определенных радиоактивных отходов, состоящих из отдельных элементов или групп элементов с аналогичными химическими свойствами [71-73]. В последние десятилетия многочисленные одно- и многофазные керамические материалы рассматривались как потенциальные формы для иммобилизации определенных типов ядерных отходов. На данный момент исследования направлены на многофазные материалы типа Synroc и однофазные цирконолитовые, перовскитовые и пирохлорные керамики, а также внимание было уделено силикатам, таким как циркон ($ZrSiO_4$) и торит ($ThSiO_4$), и фосфатам, таким как монацит [71-75].

В течение многих лет керамические материалы на основе фосфатов, в частности монациты, подвергались обширным исследованиям на предмет их пригодности в качестве матриц для хранения ядерных отходов. Эти материалы представляли интерес благодаря своим специфическим физико-химическим свойствам [74, 75], в том числе, высокой структурной гибкости, допускающей включение значительного количества отходов [74], высокой химической стойкости [74] и высокой устойчивости к радиационному повреждению [76].

Существуют большие разновидности керамических материалов на основе фосфатов, которые обеспечивают широкую структурную гибкость для включения катионов. Катионы имеют различные размеры и валентные состояния в определенных узлах решетки кристаллической структуры.

1.4.1 Монацит и ксенотим

Как сообщалось в главе 1.3, в последние десятилетия включение второстепенных актиноидов и Pu в природные и синтетические ортофосфаты типа монацита было предметом обширных исследований, поскольку многие свойства монацитов соответствовали критериям иммобилизации в керамике.

Основной формулой монацита является ABO_4, где A может принимать трех- или четырехвалентные катионы, а B обычно заняты P. Эта минеральная и кристаллическая структура тесно связана с структурой циркона и описывается как искажение структуры циркона [77].

Катионы имеют различные размеры и валентные состояния на определенных узлах решетки кристаллической структуры, что можно увидеть по данным таблицы 1.5.

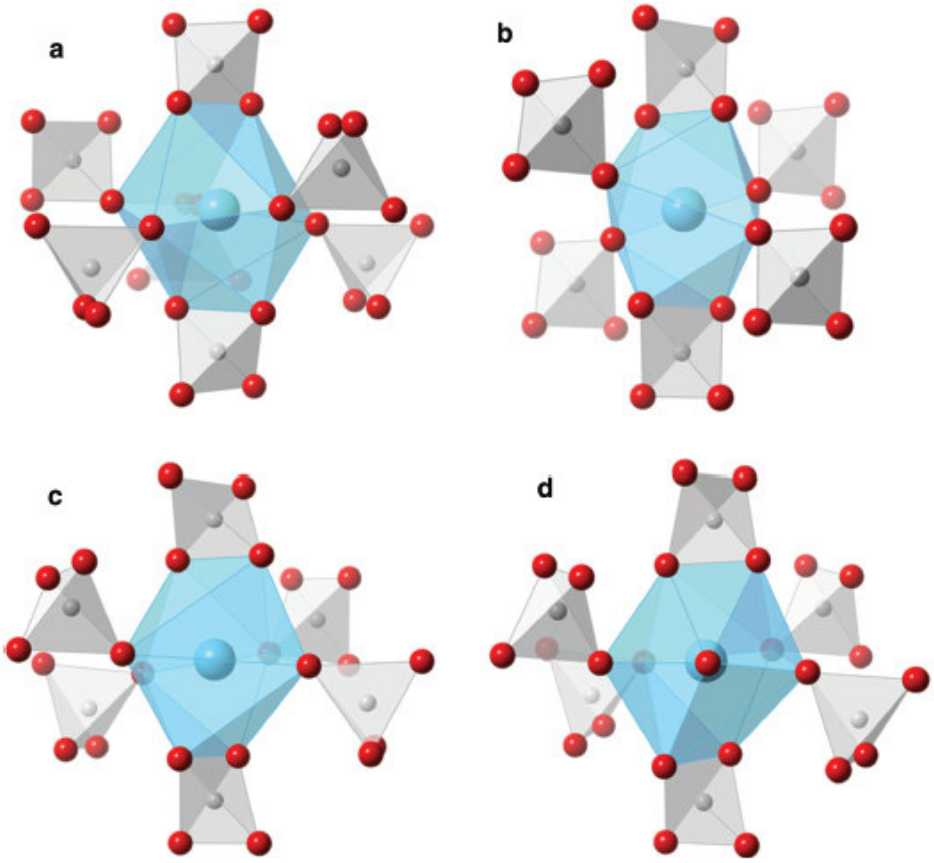
Таблица 1.5 – Обзор о соответствующих формах отходов и фосфатов [87]

Название	Общая формула	Кристальная структура	Обездвиженный радионуклид	Натуральные аналоги
Монацит	$LnPO_4$ (Ln = La - Gd)	Моноклинная	$An^{3+/4+}$	Да $_{крист.}$
Ксенотим	$LnPO_4$ (Ln = Tb - Lu, Sc и Y)	Тетрагональная	An^{4+}	Да
Хералит	$CaAnPO_4$	Моноклинная	An^{4+}	Да $_{мет.}$
Th-фосфат-дифосфат	β-$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$	Орторомбическая	An^{4+}	Да
Апатит	$Me^{II}_{10}(X^{V}O_4)_6Y_6$	Гексагональная	Cs^+, Sr^{2+}, I^- $An^{3+/4+}$	Да $_{крист.}$
Бритолит	$Ca_9Ln^{III}_{1-x}$ $An^{IV}_x(PO_4)_{5-x}$ $(SiO_4)_{1+x}F_2$	Гексагональная	Cs^+, Sr^{2+}, I^- $An^{3+/4+}$	Да $_{мет.}$
Коснарит	$KZr_2(PO_4)_3$	Тригональная	$An^{3+/4+}$	Да
Флоренцит	$Ln^{III}Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ (Ln=в основном Ce)	Тригональная	An^{3+}	Да

Ортофосфаты легких и более крупных лантаноидов ($LnPO_4$; Ln = La–Gd) кристаллизуются в моноклинной структуре монацита с пространственной группой $P2_1/n$ (рисунок 1.6a). Напротив, более тяжелые и более мелкие лантаноиды (Ln = Tb–Lu) принимают тетрагональную структуру циркониевого типа ксенотима с пространственной группой $I4_1/amd$ (рисунок 1.6b) [78. 79]. Границы между структурой монацита и ксенотима для лантаноидов, расположенных в середине ряда, не определены строго и, по-видимому, сильно зависят от процедур синтеза и условий окружающей среды. Актиноиды, рассматриваемые для иммобилизации, имеют ионные радиусы, сравнимые с более легкими лантаноидами [80], и, как известно, образуют фосфаты со

структурой монацита. Следовательно, монацит является предпочтительной кристаллической структурой для включения трехвалентных актиноидов и Pu.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что второстепенные актиноиды и Pu могут быть иммобилизованы в структуре матрицы типа монацита. Твердые растворы, содержащие актиноид, со структурой монацита были успешно получены путем твердофазного синтеза.



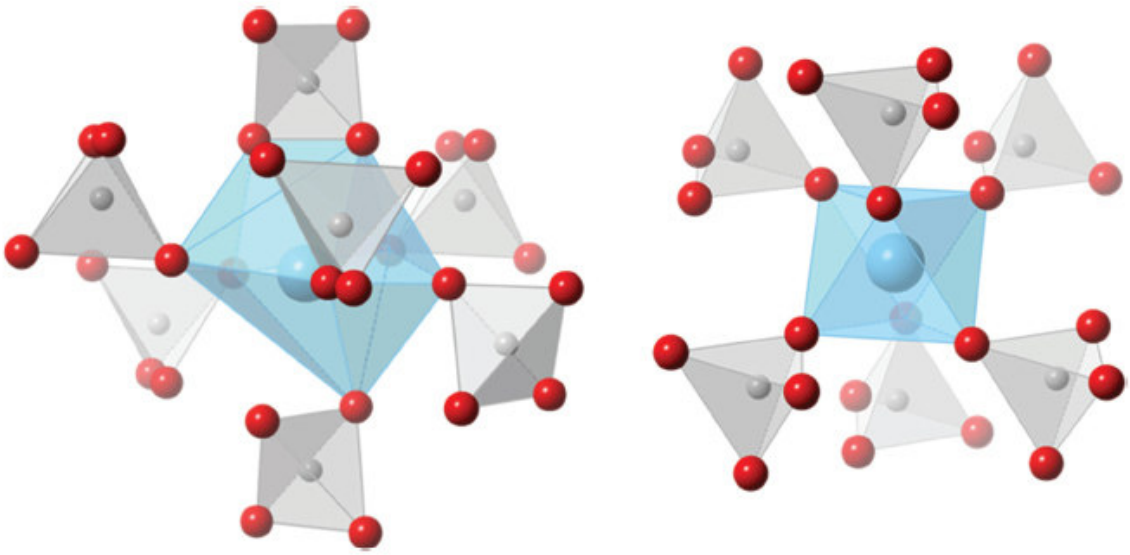
Структуры монацита (A), ксенотима (B) и рабдофана (C и D). Центральный атом гидратированной структуры рабдофана демонстрирует как восьмикратную (C), так и девятикратную (D) координацию. Синий: центральный атом (Ln, An) и (Ln, An) O_9 многогранник; красные сферы: атомы кислорода; серый: атомы фосфора и тетраэдры PO_4

Рисунок 1.6 – Локальное структурное окружение центрального атома ортофосфатов [87]

1.4.2 Хелаты и явапайиты

Таким образом, высокая гибкость структуры монацита позволяет включать четырехвалентные актиноиды в виде Th^{4+}. В природных и синтетических монацитах [81] ограниченное количество, а именно, несколько весовых процентов четырехвалентных актиноидов, могут быть включены путем прямой замены трехвалентных лантаноидов, связанных с образованием вакансий в кристаллической структуре [82].

Связанное замещение исключает образование вакансий, поскольку оно удовлетворяет условиям принципа электронейтральности [83]. В зависимости от катионных радиусов можно выделить основное семейство (рисунок 1.7): семейство явапайитов, например $BaAn(PO_4)_2$ (An = Np^{IV} и Th^{IV}) [87, 88] с моноклинной структурой $KFe(SO_4)_2$ (C2/m) [89]; и хелатной структурой (ранее известной как брабантит, например, $CaAn(PO_4)_2$ (An = Th^{IV}, U^{IV}, Np^{IV} и Pu^{IV}), который изотипичен монациту [84].



Структуры хералите (слева) и в структуре явапайита (справа). Синий: (Me^{II}, Me^{IV}) атом и (Me^{II}, Me^{IV}) O_X полиэдры; красные сферы: атомы кислорода; серый: атомы фосфора и тетраэдры PO_4

Рисунок 1.7 – Локальное структурное окружение центральных атомов [87]

На основании данных, доступных в литературе, Bregiroux et al. [85] исследовали устойчивости структур явапайит/хералит в системе $Me^{II}Me^{IV}(PO_4)_2$. На рисунке 1.8 показана зависимость между структурой соединений типа хералит и явапайит в зависимости от радиационных радиусов. Pora и соавт. [86] исследовали структуру $SrNp(PO_4)_2$. Эта структура представляет собой слоистую структуру, характерную для двойных фосфатов явапайитового типа. По словам Подора и соавторов. [82, с. 191], образование структуры типа холестерина ограничено средними радиусами двух- и четырехвалентных катионов. Из-за этих ограничений все известные хералиты являются актинидсодержащими соединениями с Ca^{2+} в качестве единственного приемлемого двухвалентного катиона, который совместим с Th^{IV}, U^{IV} , Np^{IV} и в меньшей степени Pu^{IV}.

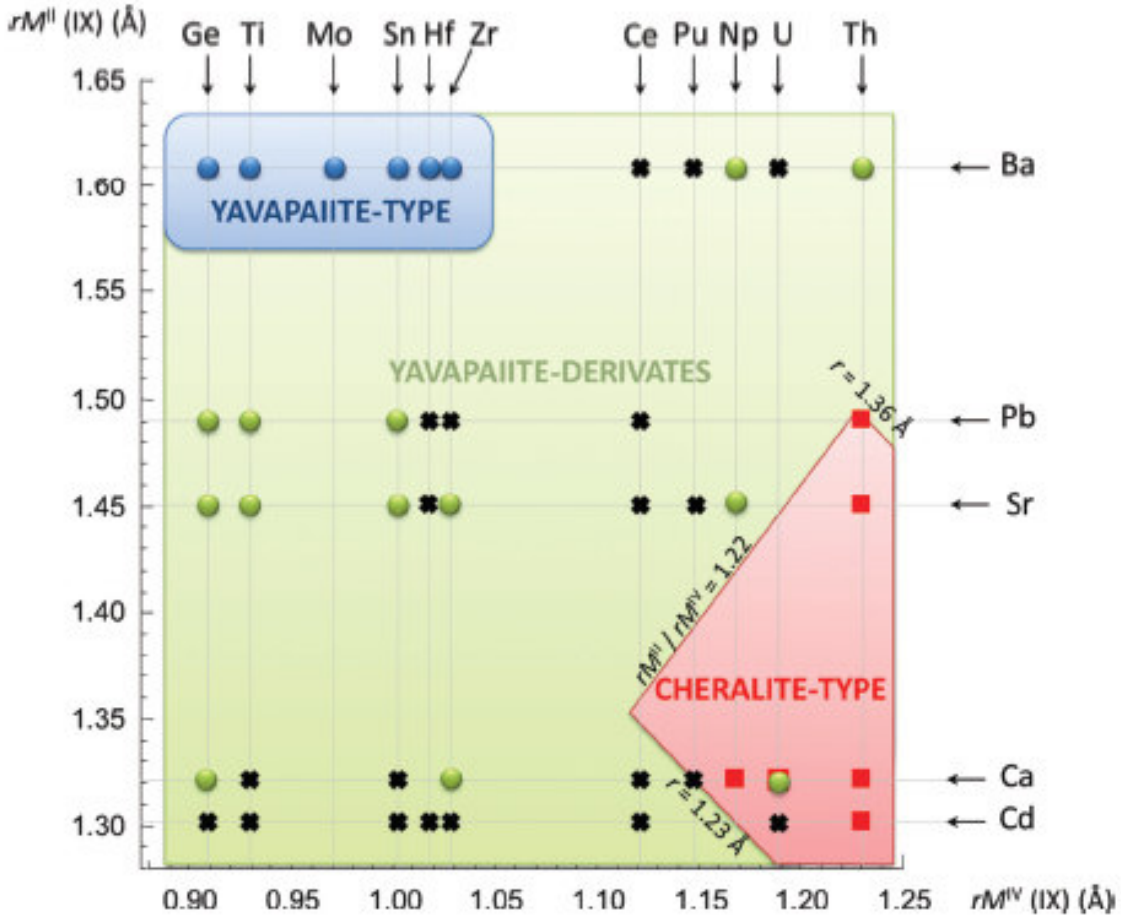


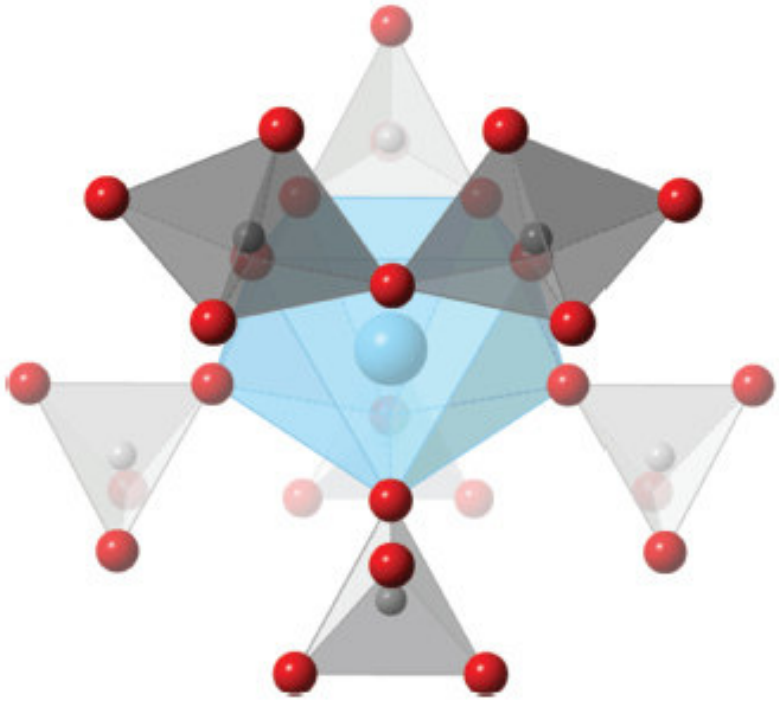
Рисунок 1.8 – Поля устойчивости соединений типа хералит и явапайит в зависимости от химического состава и ионных радиусов [87]

1.4.3 Фосфаты и дифосфаты тория

Другим вариантом иммобилизации четырехвалентных актинидов является торий-фосфат-дифосфатная фаза β-$Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ (β-TPD).

Была определена кристаллическая структура TPD, и были проведены многочисленные испытания выщелачивания на TPD, чтобы квалифицировать его как соединение с очень низкой растворимостью. Путем распада ^{239}Pu ($T_{1/2}$= 524 500 лет), который является основным компонентом отходов плутония, дает ^{235}U ($T_{1/2}$ =57,10 года) [87].

Он кристаллизуется в ромбической системе, Pbcm, Z = 2 (риР. 1.9). Торий может быть в значительной степени замещен U^{IV} (47,6 маР.%), Np^{IV} (33,2 маР.%) и Pu^{IV} (26,1 маР.%), образуя β-$Th_{4-x}An^{IV}_x(PO_4)_4P_2O_7$ (β-TAnPD).



Синий: Th атом и многогранник ThO_8; красные сферы: атомы кислорода; серый: атомы фосфора и тетраэдры PO_4

Рисунок 1.9 – Локальное структурное окружение Th в торий-фосфат-дифосфатной структуре. [87]

Аналогично фосфатам монацитного типа гидрофосфат фосфата тория ($Th_2(PO_4)_2(HPO_4)\cdot H_2O$ (TPHPH)) получали с использованием низкотемпературных методов химического синтеза при 160°C [88]. Он преобразуется в β -TPD при термической обработке при 900-1000°C [89]. Очень низкая растворимость TPHPH и полученных твердых растворов позволяет количественно осаждать актиноиды из раствора [90].

1.4.4 Апатит и бритолит

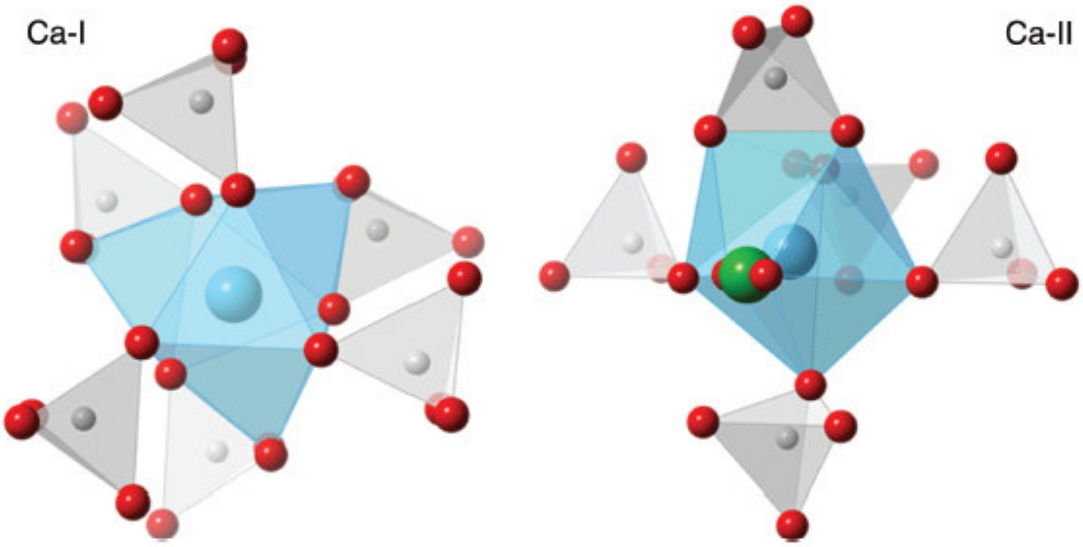
Основная формула апатита - $A_{10}(BO_4)_6X_2$, в его структуру могут быть включены различные типы элементов (таблица 1.6). Одна из интересных особенностей этой структуры связана с частью BO_4, которая обычно представляет собой $(PO_4)^{3-}$ или $(SiO_4)^{4-}$. Они могут быть взаимозаменяемыми в зависимости от размера и валентности катионов A [87].

Керамика апатитового типа в основном исследовалась в отношении иммобилизации изотопов Cs^+, Sr^{2+} и I^-. Тем не менее, природные апатиты, в частности, из района Окло, содержат четырехвалентные актиниды (до 100 ppm Th^{IV} и 1000 ppm U^{IV}) [2]. Включение моно- (Na^+, Cs^+), три- (Al^{3+}, Ln^{3+}, An^{3+}) и четырехвалентных (Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}) ионов может быть осуществлено путем совместного замещения на Me и XO_4 [Ca^{2+}, PO_4^{3-}] ↔ [Ln^{3+}, SiO_4^{4-}], чтобы удовлетворить принципу электронейтральности.

Таблица 1.6 –Базовая информация про апатит [87]

Базовая формула	$A_{10}(BO_4)_6X_2$
Вместо A, B, X может быть	A: (Ca, Ln, An, Pd, Na, Sr), B: (P, Si, V), X: (O, OH, I, F)
Структура	Гексагональная, $P6_3/m$
Типичная скорость выщелачивания	$2x10^{-7}$ г/см^2/сут.
Радиационная стойкость	0.24 dpa

В работе [91] показано, что включение Nd^{3+} за счет совместного замещения Ca с Nd и одновременно фосфатных групп силикатными группами приводит к образованию Nd-бритолита, который кристаллизуется в той же симметрии в той же пространственной группе, что и апатит (рисунок 1.10), а также в таблице 1.6 показана схожесть структур бритолита и апатита.



Синий: центральные атомы (Ca, Ln) и (Ca, Ln)O_6 многогранники; красные сферы: атомы кислорода; серый: атомы фосфора и (PO_4, SiO_4) тетраэдры; зеленый: атом фтора (возможно замещенный атомами кислорода)

Рисунок 1.10 – Локальное структурное окружение двух разных центров Ca в структуре бритолита. [87]

1.5 Термохимия фосфатных керамических материалов

Термохимия фосфатных форм, таких как однофазные твердые растворы и их составляющие, обеспечивает необходимую информацию о стабильности фосфатов, их стойкости к дестабилизации из-за несмешиваемости и разделения фаз с течением времени. Из-за своей технологической особенности и термодинамическим свойствам синтетические аналоги природных фосфатных минералов, таких как монацит и ксенотим, представляют интерес с начала 1950-х годов.

Термодинамические данные доступны экспериментально из калориметрических измерений или могут быть получены из данных растворимости. Калориметрия используется в последние десятилетия для расширения возможностей по сбору термодинамических данных материалов при различных условиях окружающей среды (например, атмосфера кислорода, атмосфера аргона) и до температуры 2000°C. Большинство термохимических исследований было проведено на чистых концевых элементах $LnPO_4$, твердых растворах типа монацита и в меньшей степени на твердых растворах типа монацита-хералита [92].

Термодинамические данные фосфатных материалов представляют особый интерес, поскольку они обеспечивают понимание свойств материалов, близких к химическому составу реалистичной формы отходов. В работе [95] наблюдали избыточные свойства из измерений приращения энтальпии твердых растворов фосфатов ($La_{1-x}Ln_xPO4$; Ln = Nd, Eu, Gd) с использованием высокотемпературной калориметрии. Было обнаружено, что твердые растворы этих фосфатных серий представляют собой обычные твердые растворы и разность наблюдается только в несоответствиях размеров замещающих ионов. Избыточная энтальпия смешения твердых растворов $La_{1-x}Ln_xPO_4$ (Ln = Pr, Eu, Gd) была получена методом капельной калориметрии. Результаты в сочетании со спектроскопическими и модельными исследованиями подтверждают несоответствие ионных радиусов, а также деформацию решетки, ответственную за избыточные свойства этих твердых растворов типа монацита. Эти наблюдения объясняются деформацией решетки, обусловленной распределением длин связей в твердых растворах.

Важным аспектом фосфатов как потенциальной формы ядерных отходов является термодинамическая устойчивость твердых растворов к образованию зазора смесимости. Разрывы смесимости в системе монацит-ксенотим были исследованы в работе [93] с применением простой модели деформации, в которой избыточные энтальпии (описываемые параметром взаимодействия Маргулеса W) были рассчитаны с учетом замещения катионов Ln разного размера и связанные с этим эффекты деформации.

В работе [94], рассматривая энергию деформации, связанную с включением катионов разного размера, они обнаружили простую связь между параметром W и модулем Юнга, E, ($W=E/(6V)\Delta V^2$), что объясняет вышеупомянутое квадратичное соотношение в формуле модуля Юнга. Обоснованность и важность этого вывода были подтверждены термохимическими измерениями твердых растворов (La, Eu) и (La, Gd) [96]. Одним из важных результатов этих исследований является предсказание, что (La, Pu)-твердые растворы термодинамически стабильны во всем диапазоне составов твердых растворов и при температурах выше 300 К.

1.6 Влияние радиации на фосфатные материалы

Один из ключевых вопросов для кристаллических форм отходов керамики касается потенциальных изменений свойств в ответ на радиационные фазовые превращения, вызванные α-распадом включенных актиноидов [94].

Радиационный ущерб, вызванный самооблучением в формах керамических отходов, вызван, главным образом, баллистическими эффектами тяжелого отдающего ядра (~ 1500 смещений на атом (dpa) на его траектории ~ 20 нм) и в меньшей степени испускаемыми α-частицами из-за ионизации (~ 100 dpa в течение ~ 20 мкм) [98].

Экспериментальное исследование радиационных повреждений в керамических материалах может быть выполнено различными способами. Наиболее реалистичным методом является включение короткоживущих радионуклидов, таких как ^{244}Cm ($T_{1/2}$ = 18,1 a) или ^{238}Pu ($T_{1/2}$ = 87,7 a) [99], поскольку поврежденная зона распространяется на весь объемный материал образцов. Однако из-за высокой радиотоксичности элементов эти эксперименты выполнить трудно. Они являются дорогостоящими и трудоемкими, поскольку требуются временные рамки в несколько лет, пока не будет накоплено заметное радиационное повреждение. Более гибким, практичным и широко распространенным методом является метод облучения ионным пучком [99]. Этот метод позволяет обрабатывать нерадиоактивные образцы с использованием суррогатов и может быть выполнен в течение нескольких часов. Недостатком метода облучения ионным пучком является тот факт, что создается очень тонкая поврежденная зона от нескольких сотен нм до нескольких микрон - в зависимости от энергии иона. Чрезвычайно чувствительные аналитические методы, например, рентгеновская дифракция или просвечивающая электронная микроскопия необходимы для характеристики поврежденных зон в образцах, причем оба метода пригодны для исследования эффектов радиационного повреждения. Однако исследования самооблучения, основанные на легировании короткоживущими радионуклидами (объемное облучение), не всегда вызывают такие же повреждения и последствия по сравнению с более локализованным облучением на поверхности материала из-за внешнего воздействия тяжелыми ионами.

В результате накопленных радиационных повреждений кристаллическая структура изначально кристаллической керамики может претерпевать полную аморфизацию. Фосфаты монацитного типа известны своей радиационной стойкостью, поскольку природные минералы монацита не существуют в состоянии метамикта, хотя они могут содержать значительное количество α-распадающихся актиноидов в течение нескольких сотен миллионов лет. Этот эффект, вероятно, вызван самоотжигом структуры, приводящей к рекристаллизации облученных материалов [100]. Процесс рекристаллизации преимущественно зависит от критической температуры (ТС), выше которой аморфизация не происходит. Meldrum et al. исследовали критические дозы аморфизации и ТС для различных чистых фосфатов лантаноидов с использованием облучения Kr^{2+} с энергией 800 кэВ [101]. Они обнаружили, что ТС зависит от химического состава, например, ТС ($LaPO_4$) = 333 K, ТС ($EuPO_4$) = 450 K и ТС ($GdPO_4$) = 485 K. Апатит демонстрирует одинаковую тенденцию к восстановлению и перекристаллизации. Облучение Pb- и 160 кэВ частиц He с энергией 320 кэВ на Nd-бритолите и фторапатите показало, что фосфатные

группы в основном способствуют эффекту отжига, а не силикатные группы [102].

Насдала и соав. [103] и Picot. [104] изучали поведение $CePO_4$ при облучении ионами Au 1–7 МэВ при суммарных флюенсах $0{,}6 \cdot 10^{13}$–$5{,}1 \cdot 10^{13}$ ионов · $см^{-2}$, демонстрируя аморфизацию при максимальной дозе. Недавно Ji и сооавторами [105] сообщалось об аморфизации твердого раствора $La_{0.2}Gd_{0.8}PO_4$ при флюенсе ~ 10^{13} ионов·$см^{-2}$ с использованием быстрого облучения тяжелыми ионами Au с энергией 100 МэВ при комнатной температуре. Эти эксперименты были подтверждены моделированием (SRIM / TRIM) и методами атомистического моделирования [105] для выбора наилучшего параметра для экспериментов по облучению и интерпретации данных.

Влияние матричных элементов и мощности дозы на аморфизацию монацита было продемонстрировано Bregiroux и сооавторами, соответственно, используя прямое включение относительно короткоживущих ^{238}Pu ($T_{½}$ = 87,74 года) и ^{241}Am ($T_{½}$ = 432,6 года). Бураков и соавторы. наблюдали полную аморфизацию монацита $PuPO_4$, легированного ^{238}Pu, в дозе $4{,}2 \cdot 10^{24}$ α · $м^{-3}$, в то время как монацит $LaPO_4$, меченный ^{238}Pu, оставался кристаллическим при дозе $1{,}19 \cdot 10^{25}$ α · $м^{-3}$. Было обнаружено, что $PuPO_4$ полностью аморфизуется при более низкой дозе по сравнению с $^{241}AmPO_4$ [106].

Аморфизация β-TPD и β-TUPD наблюдалась при облучении Kr при 840 МэВ при флюенсе 10^{13} ионов·$см^{-2}$ и существенно зависит от мощности электронного торможения [236–238]. Критический порог для потери энергии электронами был определен как 5 МэВ · $мкм^{-1}$ [107]. В режиме ядерной остановки полная аморфизация происходит при критической дозе 0,2 dpa. Перекристаллизация за счет отжига до исходной кристаллической структуры была получена при 973 К. Кроме того, были приготовлены образцы TPD с высоким содержанием ^{239}Pu (до 16,1 маР. %), которые оставались кристаллическими, несмотря на полученную ими высокую дозу [108].

Кроме того, увеличивается количество работ по атомистическому моделированию процессов радиационного повреждения фосфатов. Jolley et al. [109] выполнил ab initio моделирование плавления и теплового расширения $CePO_4$. Джи и соавт. [105] и Ли и сооавторы [110] вычислили пороговые энергии смещения (E_d) в $LaPO_4$ и нашли значения E_d для La, которые в ~ 2 раза превышают общие значения, обычно принимаемые при моделировании радиационного повреждения (например, код SRIM). Ковальский и соавт. [111] также обнаружили интересную корреляцию между значениями E_d и измеренными скоростями растворения для твердого раствора $La_{1-x}Eu_xPO4$ [96, с. 402].

1.7 Водостойкость фосфатных материалов

Контейнеры для отходов, размещенные в глубоком геологическом хранилище для ядерных отходов, встроенные в кристаллические породы или глинистые образования, неизбежно вступят в контакт с грунтовыми водами после закрытия, после повторного насыщения хранилища. Даже в хранилищах в соляных породах присутствие воды не может быть полностью исключено для

менее вероятных сценариев, например, раннего выхода из строя уплотнений вала и пробок. Как следствие, после разрушения контейнера из-за водной коррозии формы отходов вступают в контакт с подземными водами, что может привести к последующему выбросу радионуклидов в результате растворения формы отходов. Существует ряд актуальных вопросов для выбора подходящей матрицы отходов для геологического захоронения отделенного плутония и / или второстепенных актиноидов, если они объявлены как отходы, таких как достижимая загрузка отходов, долгосрочная долговечность, контроль критичности, а также зрелость технологии изготовления и гарантий. Важные вопросы, касающиеся безопасности для установки геологического захоронения и безопасности после закрытия, которая в основном определяет возможность утилизации, включают, в частности, водную стойкость формы отходов в условиях, встречающихся в хранилище, и скорость, с которой выделяются радионуклиды и могут мигрировать в хранилище ближнего и дальнего расстояния. Возможность отклонений критичности после закрытия из-за накопления делящихся материалов, выщелоченных из матриц отходов или из-за преимущественного выщелачивания нейтронных ядов, также связана с долгосрочным поведением растворенных форм отходов в условиях захоронения. Процессы, имеющие отношение к долгосрочным характеристикам форм отходов в глубоком геологическом хранилище и их долговечности в воде, в той или иной степени контролируются термодинамикой и кинетикой реакции, и на них могут влиять гидро- (гео-) химия ближнего поля и гидродинамика [112].

Скорости растворения могут быть получены из стандартизированных статических лабораторных тестов растворения, например, MCC-1 [113] и тестов динамического однопроходного прохождения. Все стандартизированные тесты на статическое растворение, как правило, представляют собой кратковременные лабораторные тесты, обычно проводимые в течение менее 1 месяца в условиях дрейфа, которые происходят в соответствии с ходом растворения матрицы отходов. Динамическая установка SPFT предотвращает постепенное накопление продуктов реакции, которые могут влиять на скорость высвобождения элемента. В ходе эксперимента непрерывный поток свежего входящего раствора поддерживает постоянные, четко определенные химические условия в проточном реакторе. Скорость растворения может быть получена путем количественного определения концентрации растворенных частиц в выщелачиваемой среде по отношению к первоначальному запасу в твердом веществе. Наконец, скорость растворения может быть выражена как элементные потери по массе, нормированные на единицу площади поверхности в единицу времени. В целом, скорость растворения существенно зависит от pH, температуры, химического состава и микроструктуры [114]. Кроме того, необходимо учитывать влияние фазовых превращений из-за радиационных повреждений, силы и видов ионов в воде.

Природный монацит с острова Мадагаскар систематически исследовался Oelkers и Poitrasson [115] на влияние температуры (от 50 до 230°C) и pH (от 1,5 до 10). Было обнаружено, что скорости растворения увеличиваются с $4{,}3 \cdot 10^{-17}$ моль $\cdot$ см $^{-2} \cdot$ с$^{-1}$ до $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ моль $\cdot$ см$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$ при pH 2 с повышением температуры

и до минимума при почти нейтральном pH. Была определена энергия активации 40 кДж·моль$^{-1}$, указывающая на механизм поверхностного растворения. Du Fou de Kerdaniel [116] исследовал поведение растворения монацита $LnPO_4$ (Ln = La, Ce, Nd, Eu и Gd) в статических экспериментах в 0,1 M HNO_3 при 90°C, получая почти такую же нормированную скорость растворения ($1\cdot10^{-3}$ г · м$^{-2}$· день$^{-1}$ до $1{,}8\cdot10^{-3}$ г·м$^{-2}$·день$^{-1}$) для всех лантаноидов в соответствии с данными, определенными Oelkers и Poitrasson [116]. Ishida [117] обнаружили в независимых тестах по растворению скорость растворения синтетического монацита на три порядка ниже, чем у боросиликатных стекол. Через 10 дней наблюдалось быстрое снижение нормированной скорости растворения из-за процессов насыщения и осаждения новообразованных фаз.

В отличие от различных исследований монацита, доступно лишь немного данных относительно водостойкости материалов типа хералита ($Ca_{0,5}(U,Th)_{0,5}PO_4$) и твердых растворов типа монацита-хералита ($Ln_{1-2x}Ca_x$ (U, Th))$_x$PO4). Наблюдалось, что поведение при растворении этих фаз существенно зависит от природы включенного актиноида. Например, дю Фу де Керданиэль исследовал кинетику растворения различных твердых растворов $La_{0.4}Eu_{0.1}Ca_{0.25}An_{0.25}PO_4$ (An = Th, U) при pH 1 и 90°C [118]. Было обнаружено, что растворение этих материалов в значительной степени несовместимо с тем, что скорость растворения твердого раствора, содержащего Th ($1{,}7–4{,}3\cdot10^{-6}$ г·м$^{-2}$ сут$^{-1}$), на два порядка ниже по сравнению с U-содержащим твердым раствором ($2–4\cdot10^{-4}$ г·м$^{-2}$сут$^{-1}$). Преимущественное высвобождение U, вероятно, можно объяснить окислением U(IV) в U(VI) (UO_2^{2+}) [119], в то время как быстрое насыщение и осаждение ТРНРН происходили с образованием пассивирующего слоя на поверхности Th-содержащих материалов [112].

Хотя с химической точки зрения бритолит похож на твердые растворы монацит-хералит, их поведение при растворении существенно различается. Обычно нормализованные скорости растворения в 0,1 M HNO_3 составляют 2,2 10^{-5}г·м$^{-2}$·день$^{-1}$ при 90°C для Th-хералита и 2,1 г·м$^{-2}$·день$^{-1}$ для Th-бритолита при 25°P. Поведение при растворении обеих систем систематически исследовалось, чтобы понять влияние кристаллографического аспекта [119], и ясно продемонстрировало, что химическая стойкость An-бритолита значительно ниже, чем у твердых растворов (Ln, Ca, An)-монацита-хералита. Дополнительные проведенные DFT-расчеты выявили явные различия в энергии когезии Ca в обеих структурах, которые, по-видимому, вызывают такие огромные различия в химической стойкости обеих матриц.

1.8 Синтез фосфата лантана ($LaPO_4$)

В литературе описаны методы получения ортофосфата лантана как при высоких температурах [18, с. 402], так и методами «мягкой химии» [19, с. 29; 20, с. 2230]. Несмотря на то, что в последние годы были разработаны методы «мягкой химии», позволяющие получать наночастицы на основе безводной фазы монацита - *m*-$LaPO_4$ в один этап [21, с. 5720; 22, с. 393], эти методы в настоящее время не имеют перспективы масштабного применения вследствие сложностей их технической и процедурной реализации. Наиболее перспективными для

промышленного применения остаются двухстадийные методы синтеза нанокристаллического *m*-$LaPO_4$, на первой стадии которых проводится низкотемпературный синтез наночастиц с гексагональной структурой рабдофана *h*-$LaPO_4$, а на второй – их высокотемпературная обработка с целью получения фазы на основе *m*-$LaPO_4$. Термообработка нанокристаллических порошков ортофосфата лантана со структурой рабдофана часто приводит не только к трансформации *h*→*m*-$LaPO_4$, но и к росту зёрен *m*-$LaPO_4$ [23, с. 1119] и, следовательно, к потере активности порошков к спеканию и понижению уровня многих свойств материалов, прежде всего механических свойств [24, с. 225; 25, с. 437]. В связи с перечисленными причинами актуальным является изучение процесса трансформации нанокристаллических порошков $LaPO_4$ со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита с целью определения условий получения нанокристаллических порошков *m*-$LaPO_4$ и материалов на их основе.

1.8.1 Метод осаждения

Методы «мокрой химии» для синтеза микро- или нанокристаллов $LaPO_4$ были разработаны более 50 лет назад. Интерес ранних исследований состоял в разработке мягкого и экономичного способа производства кристаллического $LaPO_4$ для использования в качестве эффективной матрицы для лантаноидов и актиноидов.

Монацитный фосфат лантана можно синтезировать с помощью различных реакций или их комбинаций [130-132].

Первый метод предполагал использование равного молярного соотношения $LaCl_3$ и H_3PO_4:

$$LaCl_3 + H_3PO_4 \rightarrow LaPO_4 + 3HCl$$

Образование белого осадка фосфата лантана происходило при взаимодействии 20 маР.% раствора фосфорной кислоты с раствором хлорида лантана. Осадок трижды промывали водой и высушивали при комнатной температуре.

Второй метод заключался в осаждении фосфата лантана нейтральной реакцией нитрата лантана с фосфатом аммония при комнатной температуре (реакции 2-4). Сообщалось, что в результате этой реакции могут быть получены крупные кристаллы $LaPO_4$ высокой чистоты [133]. Недостатками этой реакции были громоздкие процедуры и различные побочные продукты.

$$H_3PO_4 + NH_4OH \rightarrow NH_2H_2PO_4 + H_2O$$
$$La_2O_3[\text{или } 2La(OH)_3] + 6HNO_3 \rightarrow 2La(NO_3)_3 + 3H_2O$$
$$La(NO_3)_3 + NH_2H_2PO_4 \rightarrow LaPO_4 + NH_4NO_3 + 2HNO_3$$

Фосфат аммония готовили путем постепенного добавления 85 маР.% фосфорной кислоты к водному раствору гидроксида аммония до достижения pH 7 и 8. Затем его охлаждали, чтобы дать возможность кристаллизоваться $NH_4H_2PO_4$, а затем отфильтровали. Нитрат лантана готовили путем добавления

по каплям концентрированной азотной кислоты в раствор оксида лантана и воды. Смесь перемешивали до тех пор, пока все твердые вещества не исчезали. pH раствора составлял около 6 и 7. Поскольку нитрат лантана крайне трудно кристаллизовать, из-за его высокой растворимости в воде [134], полученному раствору давали остыть до 4°C для кристаллизации. Кристаллы отделяли вакуумной фильтрацией и снова перекристаллизовывали для получения очищенного нитрата лантана. Затем кристаллы высушивали на воздухе перед использованием.

Следующая прямая реакция между оксидом лантана и фосфорной кислотой является чистой реакцией без побочных продуктов, кроме воды.

$$La_2O_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2LaPO_4 + 3H_2O$$

Из-за гигроскопической природы оксида лантана [135] исходный порошок прокаливали при 700°C в течение 2 часов. Порошок La_2O_3 медленно добавляли к 85 маР.% H_3PO_4. Реакция была экзотермической. Крупнодисперсный осадок сразу образовывался, а затем постепенно распадался на отдельные частицы. Золь был чрезвычайно плотным и стабильным и не разделялся в течение длительного периода времени. Если концентрация золя составляла менее 0,1 М, наблюдали видимое разделение между золем и водой. Золь перемешивали в течение 30 минут и затем отделяли центрифугированием. Следы избытка H_3PO_4 удаляли путем трехкратной промывки водой.

Синтез $LaPO_4$ по реакции $La(OH)_3$ и H_3PO_4 был изучен и воспроизведен в работе [136].

$$La(OH)_3 + H_3PO_4 \rightarrow LaPO_4 + 3H_2O$$

Примерно 20 маР. % раствора H_3PO_4 использовали для приготовления золя фосфата лантана. Реакция не завершилась в течение нескольких часов, когда концентрация используемой фосфорной кислоты была менее 10 маР.%. Реакцию инициировали медленным добавлением порошка $La(OH)_3$ в 20 маР.% раствор H_3PO_4.

Образец перемешивали в течение 10 часов, чтобы обеспечить завершение реакции. За этим последовало центробежное разделение и промывание образца водой три раза. Крупную порцию (2 моля $LaPO_4$) золя легко получить с использованием этой реакции. Соотношение между фосфатом и лантаном в реакционной смеси имеет важное значение с точки зрения образования конечного фосфата лантана [136]. Был проведен эксперимент для подтверждения образования LaP_3O_9 в соответствии со следующим уравнением реакции

$$La(OH)_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow LaP_3O_9 + 6H_2O$$

В этом случае золь готовили с молярным соотношением 1:3 вместо 1:1. Высушенный золь подвергали термообработке в течение 2 часов при 700°C перед исследованием с использованием XRD.

1.8.2 Синтез фосфата лантана при высоких температурах

Синтез при высоких температурах приводится в работе Галлини [120]. Для синтеза использовались следующие реактивы в виде порошков: (химическая чистота): $La(NO_3)_3*6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ и химическая чистая мочевина в качестве топлива. Порошки и топливо смешивали, используя стеклянную палочку в керамической стеклоподобной посуде с широким горлом, до образования однородной вязкой смеси. Затем чашку помещали на горячую плиту и нагревали до 100°C в течение 10 минут, далее идет конечная обработка в течении 1 часа при 300°P.

Реакция происходит за несколько минут, оставляя белую пену в посуде. Порошок, полученный путем дробления пены, является белым и мелким, и его легко просеивают через сито 100 мкм. Порошки прокаливали на воздухе при температурах 200, 400 и 800°C в течение 12 часов, скорость нагрева 5°C/мин. Заключительные обработки заключались в прокаливании на воздухе для повышения кристалличности порошка при 800°C в течение 12 ч, и истиранию в этаноле в течение 3 часов, используя циркониевые шарики диаметром 1 мм. Содержание азота в порошках при каждой температуре прокаливания определяли с помощью анализатора азота LECO TC-436 с использованием метода газового синтеза. Химический анализ содержания углерода в порошках при каждой температуре прокаливания проводили с использованием анализатора LECO. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ (DTA / TG) на воздухе свежеприготовленного порошка проводили на термоанализаторе NETZSCH STA-409 с использованием Al_2O_3 в качестве эталонного материала в диапазоне температур 20-1350°C со скоростью нагрева 3°C/мин. Идентификацию фаз проводили методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре Siemens D-5000. Размеры кристаллитов рассчитывали с использованием уравнения Шеррера. Средний размер агломерата измеряли с помощью лазерного анализатора размера частиц, предоставленного Malvern Instruments, модель Mastersizer. Удельную поверхность по БЭТ порошков определяли с использованием анализатора Monosorb MS13 QuantaChrome. Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне частот 400-4000 $см^{-1}$ получали с использованием FTIR-спектрометра Perkin-Elmer 1760X на таблетках холодного прессования, состоящих из 0,01 г приготовленных порошков и 0,3 г KBr.

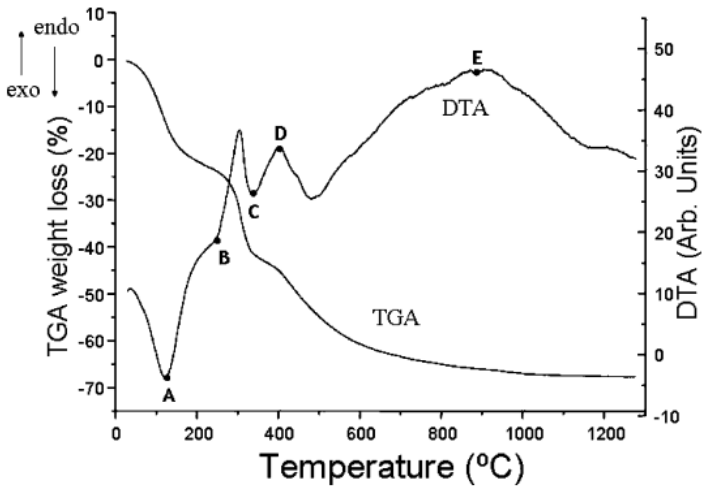


Рисунок 1.11 – ТГА свежеприготовленного порошка фосфата лантана [120]

Данные TGA свежеприготовленного порошка $LaPO_4$ (рисунок 1.11) показали большую потерю веса (~ 68 маР.%) между комнатной температурой и 1100°С. Потеря веса может указывать на то, что во время реакции горения образуются побочные продукты, такие как H_2O, NH_4NO_3, NH_3 и т.д. Фактически, обнаруживаются два эндотермических пика, первый с центром при 120°С, а второй (в виде плеча) при 250°С (А и В соответственно), соответственно. Эндотермический пик с центром при ~ 120°С, может быть отнесен на счет потери воды, подвергнутой физосорбции, также может быть отнесен к фазовым переходам от ромбической к тетрагональной структуре (55°С) и от тетрагональной к кубической структуре (130°С) и плавлению (170°С) NH_4NO_3, и этот эндотермический пик сопровождается потерей веса ~ 25 маР.%. Второй эндотермический пик с центром при 250°С (плечо пика) может соответствовать как прогрессивной дегидратации фазы рабдофана, так и разложению NH_4NO_3 (272°С), и сопровождается также потерей веса около 5%. Вода в кристалле рабдофана представляет собой цеолитную воду, присутствующую в структуре канального типа, и ее температура дегидратации зависит от используемого метода синтеза. С другой стороны, как хорошо известно, мочевина подвергается первой стадии разложения в интервале температур 154-263°С; этот процесс происходит с большой потерей веса, резким эндотермическим эффектом и энергичным выделением газа. Таким образом, возможная непрореагировавшая мочевина может способствовать, согласно литературным данным, как потере веса в TGA, так и эндотермическому процессу в ДТА в вышеупомянутом температурном интервале. Потеря веса на 17% и острый эндотермический пик с центром при ~ 325°С (С) могут быть связаны с эмиссией NO_2. Это промежуточное соединение в реакциях горения приводит к образованию газов N_2 и O_2.

Кроме того, в литературе приведены различные температуры в диапазоне от 375 до 900°С для фазового перехода $h \rightarrow m$-$LaPO_4$. В этом исследовании экзотермический пик при ~ 400°С (D) может соответствовать этому преобразованию. Наблюдается широкий экзотермический пик от 500°С до 900°С

(E), который может соответствовать как кристаллизации фазы монацита, так и разложению органического материала.

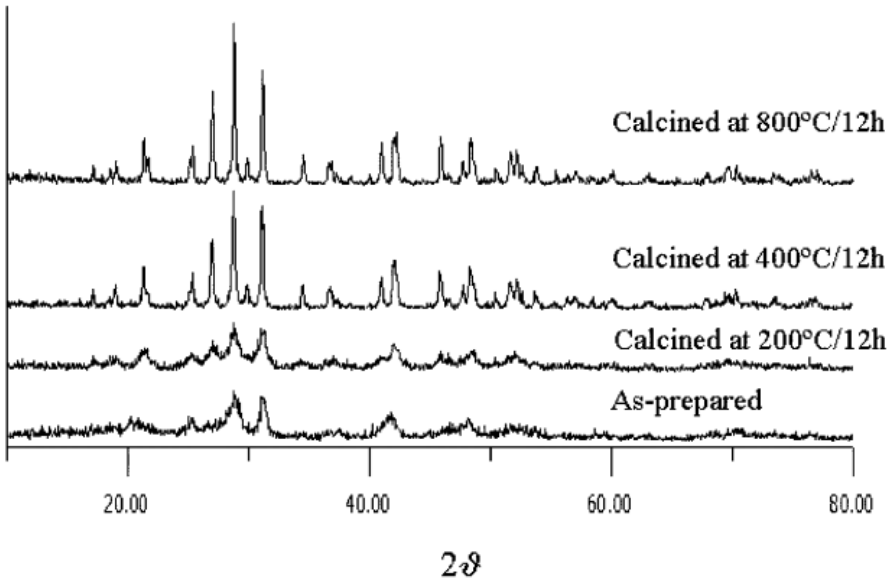


Рисунок 1.12 – Данные РФА свежеприготовленного и прокаленного порошка фосфата лантана [120]

Данные рентгеновской дифракции показаны на рисунке 1.12. Данные для свежеприготовленного порошка и порошка, прокаленного при 200°C, достигнутой во время сгорания, характеризуются низкой кристалличностью; то есть пики очень широкие, что указывает на небольшой размер кристаллитов. Согласно литературным данным ортофосфаты лантаноидов существуют в пяти полиморфных формах: рабдофан, вайншенкит, монацит, ксенотим и фаза с ромбической симметрией. Рентгенограммы приготовленных и высушенных порошков соответствуют рабдофану $LaPO_4*H_2O$ (PDF 46-1439). При 200°C кристалличность увеличивается, хотя пики все еще очень широкие. При 400°C рентгенограмма соответствует монациту $LaPO_4$ (PDF 32-0493). Кристалличность монацита увеличивается путем прокаливания при 800°C в течение 12 часов. Как упоминалось ранее, по данным ДТА / ТГ дальнейшая кристаллизация фазы монацита происходит при температуре от 500 до 900°C (экзотермический пик).

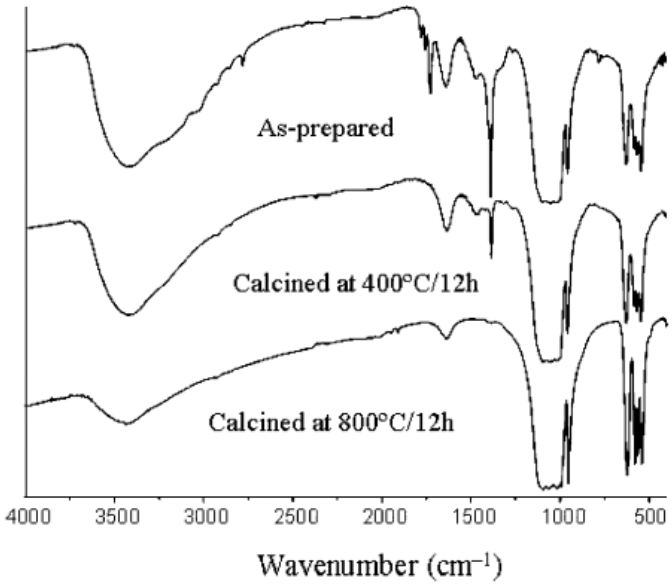
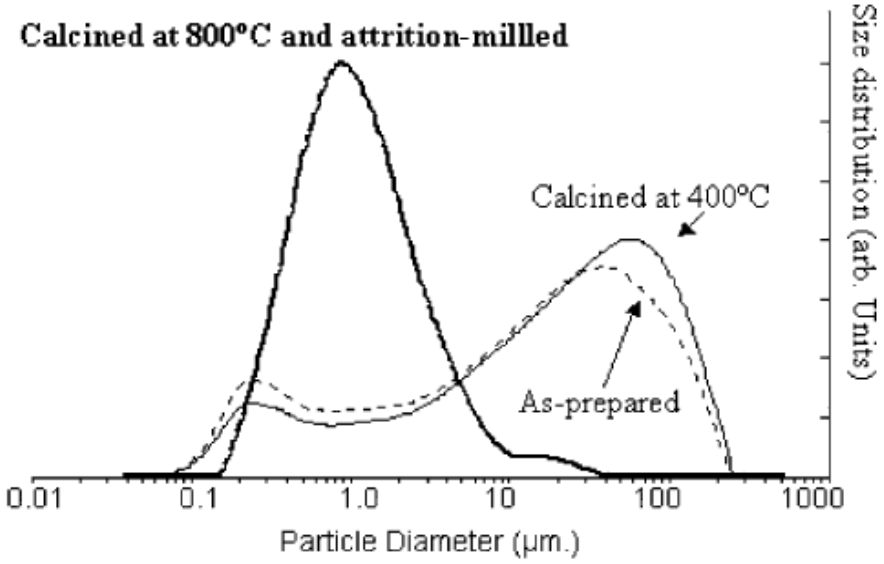


Рисунок 1.13 – Данные ИК исходного и прокаленного порошка фосфата лантана [120]

На рисунке 1.13 показаны полосы пропускания исходного порошка $LaPO_4$ и того же порошка после прокаливания при 400 и 800°C в течение 12 часов. Полоса при 1620 $см^{-1}$ на ИК-спектре свежеприготовленного порошка может быть отнесена к воде от гидратации гексагонального $LaPO_4*H_2O$. Эта полоса полностью исчезает при 400°C. Это указывает на то, что фаза рабдофана не присутствует в порошке при этой температуре в соответствии с данными XRD. Другие полосы, присутствующие в спектре FTIR у свежеприготовленного порошка, относятся к фосфатным группам. Четыре полосы 541, 564, 579 и 617 $см^{-1}$ четко наблюдались в области колебаний групп PO_4. Наличие этих четырех полос характерно для колебаний фосфатных групп в моноклинной структуре монацита $LaPO_4$. Для фазы рабдофана имеются только три полосы (541, 579 и 617 $см^{-1}$). Этот факт указывает на то, что приготовленный порошок представляет собой смесь фаз как рабдофана, так и монацита, хотя XRD не обнаруживает наличие монацитовых фаз.

Средний размер агломератов изучали с помощью лазерного анализатора. Данные как свежеприготовленного, так и прокаленного порошка $LaPO_4$ представлены на рисунке 1.14. Во всех случаях размер агломерата соответствует бимодальному распределению.



Исходный порошок $LaPO_4$ по сравнению с порошком, прокаленным при двух разных температурах, 400 и 800°C, и измельченным при истирании

Рисунок 1.14 – Анализ распределения частиц по размерам [120]

Диапазон размеров готового порошка составляет 0,07-250 мкм. В распределении явно присутствуют два пика, один из которых центрирован на 0,25 мкм, а второй - на 40 мкм. Можно наблюдать три различия в распределении прокаленного порошка при 400°C по отношению к свежеприготовленному порошку: первое состоит в том, что пик при 0,25 мкм имеет более низкую интенсивность, второе - в том, что пик при 40 мкм имеет более высокую интенсивность, чем у свежеприготовленных порошков, а третье состоит в том, что максимум слегка сдвигается к более высокому значению (70 мкм) при прокаливании порошка. Такое поведение указывает на то, что средний размер агломерата увеличивается, что является нормальным явлением в поликристаллических материалах, когда они прокаливаются. Чтобы уменьшить размер агломерата и получить лучшее поведение при спекании, порошки подвергали истиранию в течение 3 ч после окончательного прокаливания при 800°P. После истирания распределение по размерам агломерата значительно изменяется: диапазон диаметров частиц составляет 0,15-40 мкм, и два пика в распределении по размерам все еще присутствуют, но они находятся в положениях, отличных от найденных в прокаленных не измельченных порошках. Новые положения пиков находятся на уровне 1 и 20 микрометров, последний имеет очень низкую плотность, и ясно, что размер агломерата резко уменьшился примерно на 2 порядка. Кроме того, на размер агломератов не влияло 2,5 или 5% замещение Sr в порошках $La_{(1-x)}Sr_{(x)}PO_4$. К порошкам применяли измельчение при истирании в течение более 3 часов, и не было обнаружено существенных различий ни по размеру агломератов, ни по их распределению.

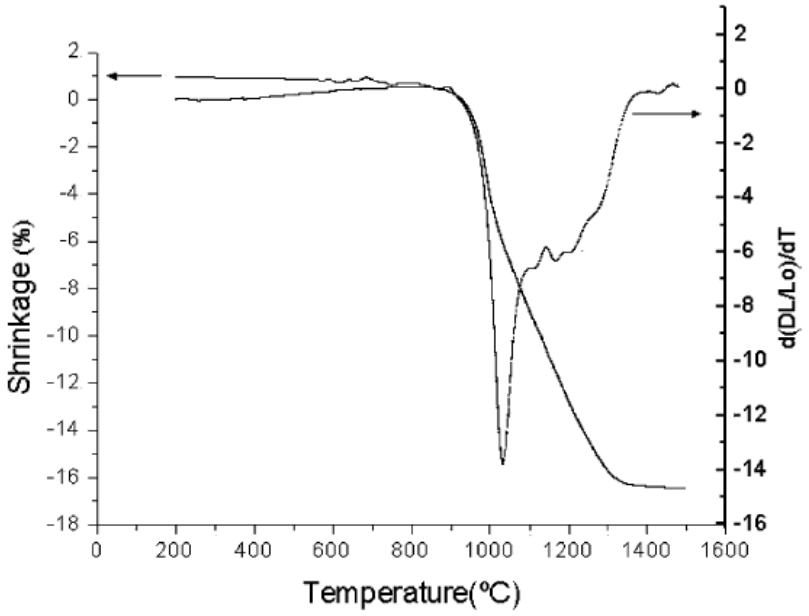


Рисунок 1.15 – Дилатометрические кривые $La_{0,95}Sr_{0,05}PO_4$, усадка в зависимости от температуры и скорость усадки в зависимости от температуры [120]

Из дилатометрической кривой (рисунок 1.15) 5% замещенного Sr: $LaPO_4$ можно сделать вывод, что начальная температура уплотнения составляет 850°C, и выше этой температуры была обнаружена большая усадка (16,5% от общей длины) до 1300°P. Максимальная степень усадки была достигнута при 1030 ° C. Важно отметить, что на поведение при уплотнении влияет замена La^{3+} на $Sr^{2+.}$ В случае чистого $LaPO_4$ процесс спекания не завершается при 1500°C. Однако для легированных образцов процесс спекания завершается при 1300°C. Таким образом, ионы Sr^{2+} усиливают процесс уплотнения, как и ожидалось, поскольку Sr^{2+} генерирует вакансии кислорода при замене на ионы La^{3+} в решетке, что позволяет снизить температуру спекания. Следовательно, отсутствие пламени при сгорании может увеличить уплотнение керамических брикетов.

1.8.3 Синтез фосфата лантана в гидротермальных условиях

В литературе описан синтез редкоземельных фосфатных соединений различными методами. Химический состав, кристаллическая структура, размеркристаллитов и частиц, морфология получаемых порошков зависят от способа синтеза, и, в свою очередь, влияют на физико-химические свойства этих соединений. Следовательно, выбор процесса получения этих соединений имеет первостепенное значение.

В настоящее время большинство исследований $LaPO_4$ сфокусировано на синтезе и характеристике получаемых порошков. Экспериментальное изучение его особенностей по сравнению с теоретическим расчетом все еще является актальной задачей и имеет смысл для контроля получаемого материала и объяснения механизма трансформации.

Моноклинные нанопорошки $LaPO_4$ синтезировали гидротермальным методом. Но есть различие в исходных реагентах, а также в условиях

гидротермальной обработки. В статье [121, с. 508] использовали следующие исходные материалы высокой чистоты: нитрат лантана ($La(NO_3)_3$; 99,99%), гидрофосфат аммония ($(NH_4)_2HPO_4$; 99,99%) и гидроксид натрия (NaOH; 99,99%). В работе [122] использовали реагенты аналитической марки $LaCl_3{*}7H_2O$, $Ce(NO_3)_3{*}6H_2O$, H_3PO_4, циклогексан, пентанол и цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ). В других работах использовали как основной реагент оксид лантана. Например, в работе [3] при низкотемпературном приготовлении использовали подходящие количества высокочистых La_2O_3 и Eu_2O_3 (1:0,05 в молярном соотношении), где сначала растворяли в 10 мл (3М) хлороводородной кислоты и добавляли соответствующий объем фосфорной кислоты. После перемешивания раствор выливали в автоклав с тефлоновым покрытием и затем добавляли 20 мл деионизированной воды. Автоклав с тефлоновым покрытием герметизировали и нагревали при 100°С в течение 24 часов.

Методики гидротермальной обработки зависели от используемых реагентов и конечных целей синтеза. В работе, где использовались нитраты РЗЭ в качестве исходных веществ, сначала 5 ммоль $La(NO_3)_3$ растворяли в 30 мл деионизированной воды. Тридцать миллилитров 0,6 М $(NH_4)_2HPO_4$ добавляли по каплям в раствор $La(NO_3)_3$. Когда эти реакционные растворы смешивали, скорость перемешивания устанавливали на уровне 90 рад / мин. Гомогенную суспензию доводили до pH 1 с помощью 0,05 М раствора NaOH, выливали в автоклав с тефлоновым покрытием и нагревали при 200°С в течение 12 часов. Чистый и относительно сухой предшественник был получен путем трехкратной промывки деионизированной водой и вакуумной фильтрации. И затем эти прекурсоры сушили в вакуумной печи при 80°С в течение более 12 часов, чтобы убедиться, что вся вода была удалена. Другие образцы готовили аналогичным образом с pH = 3, 5 и 7 соответственно.

В работах, где получали легированные фосфаты лантана с разными ионами, использовали ПАВы и другую методику получения. В работе [122, с. 282] использовалась типичная процедура получения обратных мицелл с концентрацией поверхностно-активного вещества к маслу 0,1 М и молярным отношением $[H_2O]/[$поверхностно-активного вещества$]=10$. Добавляли водные растворы 1 М $Ln(NO_3)$ (Ln = La и Ce) и 0,7 М H_3PO_4 к раствору ЦТАБ в циклогексане и н-пентаноле. Два раствора обратных мицелл одного и того же объема с $Ln(NO_3)$ (Ln = La и Ce) в одном растворе и H_3PO_4 в другом смешивали и перемешивали в течение 30 минут. Полученную микроэмульсию затем переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновой футеровкой и нагревали при 140°С в течение 12 часов.

После гидротермальной обработки исследовались фазовые структуры и элементный состав полученных образцов.

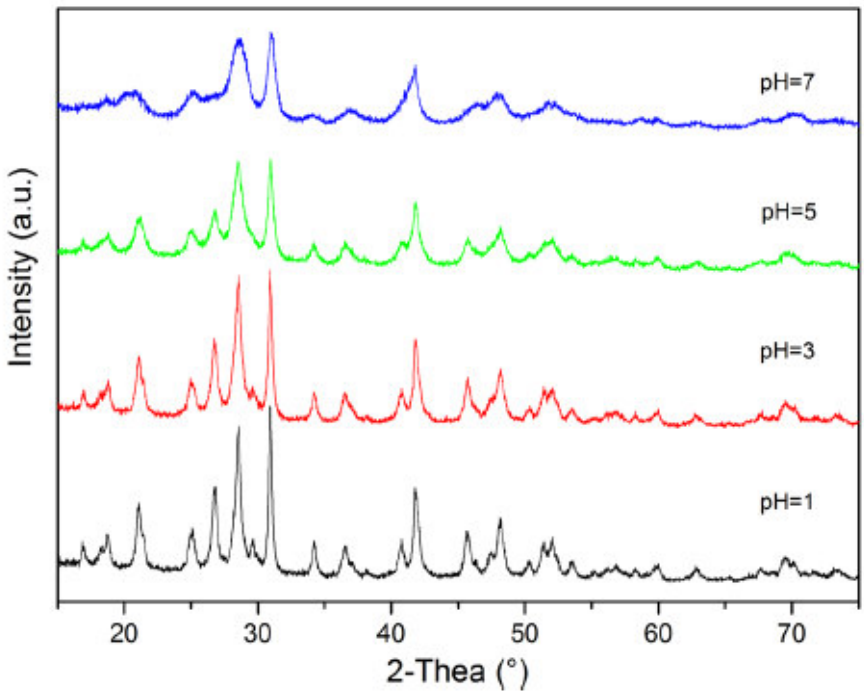


Рисунок 1.16 – Рентгеновские дифрактограммы синтезированного $LaPO_4$ в различных условиях pH [121]

Рентгеновские данные полученных веществ приводились в виде сравнения в зависимости от температуры и pH гидротермальной обработки, а также от легирующего иона. На рисунке 1.16 представлены дифрактограммы синтезированного $LaPO_4$ при различных pH. В кислотных условиях никаких характерных линий примесных фаз не наблюдалось, и все дифракционные пики указывали, что эти образцы были однофазными нанокристаллами с моноклинной структурой типа монацита и пространственной группой $P2_1/n$ (JCPDS № 32-0493). При pH 7 некоторые характерные пики были пропущены, а вид пиков имел тенденцию к сглаживанию, что означало, что образец имел более низкую кристалличность. Между тем, было некоторое несоответствие некоторых интенсивностей пиков для образцов, полученных в кислых условиях и в нейтральной среде [121, с. 508].

Дифрактограмма порошка, полученного в результате приготовления при 100°C, показана на рисунке 1.17. Она соответствует карточке рабдофана 46-1439 в базе данных PDF. Уточнение программы TREOR показывает гексагональную структуру с симметрией пространственной группы $P6_222$, N180 и Z= 3. Определенные параметры элементарной ячейки a=7,078(4)A˚ и c=6,475(9)A˚ находятся в хорошем согласии с литературными данными. Эта гексагональная структура состоит из тетраэдра PO_4 и многогранников LaO_8, соединенных вместе для образования цепочек чередующихся многогранников PO_4 и LaO_8. Цепочки связаны между собой связями P – O – La, оставляя открытый канал вдоль гексагональной оси. Открытый канал имеет минимальный диаметр 3.4A˚ и может содержать 0–1 моль молекул воды.

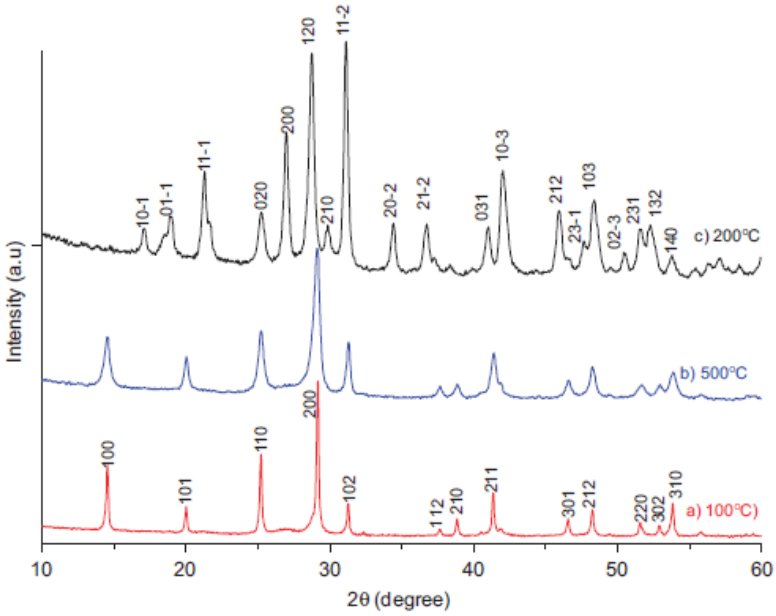


Рисунок 1.17 – Дифрактограммы $LaPO_4$: Eu (5%) до и после термической обработки [123]

После определения фазового состава полученного фосфата лантана для подтверждения рассматривается FTIR и ДТА/ТГ анализы. ИК-спектр пропускания представлен на риР. 1.18. Большинство полос были характеристическими колебаниями фосфатных групп: 542, 566 и 615 $см^{-1}$ для деформационных колебаний, 1050^{-1} см для валентного колебания. Полосы между 3250 и 3750 $см^{-1}$ и полоса при 1633 $см^{-1}$ были отнесены к колебаниям H_2O. Отсутствие полосы колебания воды в области 700–900 $см^{-1}$ указывает на цеолитную природу воды, содержащейся в этих соединениях. Цеолитная вода была определена количественно в следующем эксперименте TGA и DTA. Кривые TGA и DTA показаны на риР. 1.19. Предполагается, что испарение воды является единственным явлением, ответственным за потерю веса. Кривая ТГА подтверждает значительную потерю веса от комнатной температуры до примерно 300°C, происходящую в два этапа, о чем свидетельствуют два эндотермических эффекта. Первый этап - от комнатной температуры до 180°C соответствует остаточной воде, адсорбированной на поверхности порошка из-за условий хранения на воздухе, тогда как второй этап - от 180 до 300°C (потеря веса 4%) соответствует постепенной потере 0,5 моль структурной воды. Стехиометрия исходного образца соответствует $LaPO_4$*0,5H_2O: Eu(5%).

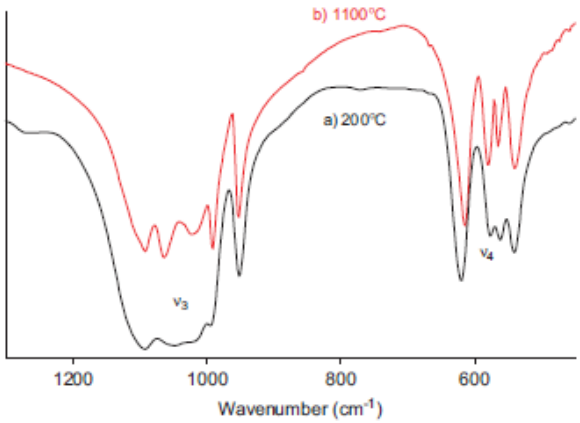


Рисунок 1.18 – ИК-спектры $LaPO_4$: Eu (5%) с моноклинной структурой [123]

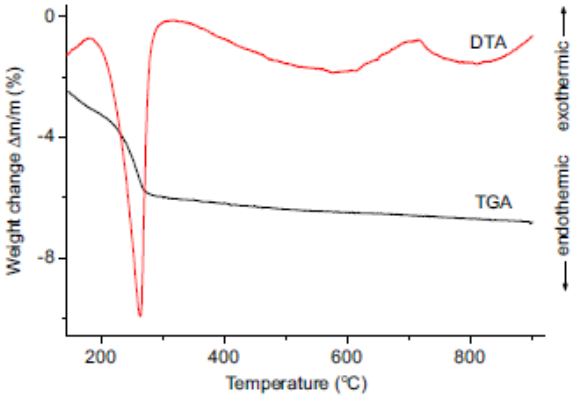


Рисунок 1.19 – ТГА и ДТА гексагонального $LaPO_4$: Eu (5%), полученные при 100°C [123]

Анализ СЭМ фотографий полученных образцов фосфата лантана дает информацию о морфологии полученных веществ. Морфология и относительные размеры наночастиц в зависимости от pH приведены в работе [121].

СЭМ-микрофотографии синтезированного $LaPO_4$ показаны на рисунке 1.20. На рисунке 1.20а показано, что продукт, синтезированный при нейтральном pH, представлял собой агломерированные гранулы небольших размеров. В кислых условиях продукты представлены стержнями с различным соотношением длина/диаметр, соответствующим различным значениям pH. На рисунке 1.20б средняя длина этих стержней была менее 150 нм при pH 5. Когда концентрация кислоты в реакционном растворе возросла до pH = 3, наностержни имели длину около 300 нм (рисунок 1.20 с). Дальнейшее снижение pH привело к большему изменению морфологии. Длина стержней выросла до более 450 нм, как показано на рисунке 1.20 г. Полученные результаты показали, что только что приготовленный нанопорошок $LaPO_4$ имел явную склонность к анизотропному росту, и это явление стало более выраженным при увеличении концентрации кислоты. Соотношение сторон этих наностержней или нановолокон сильно зависит от значений pH, что также подтверждено многими работами.

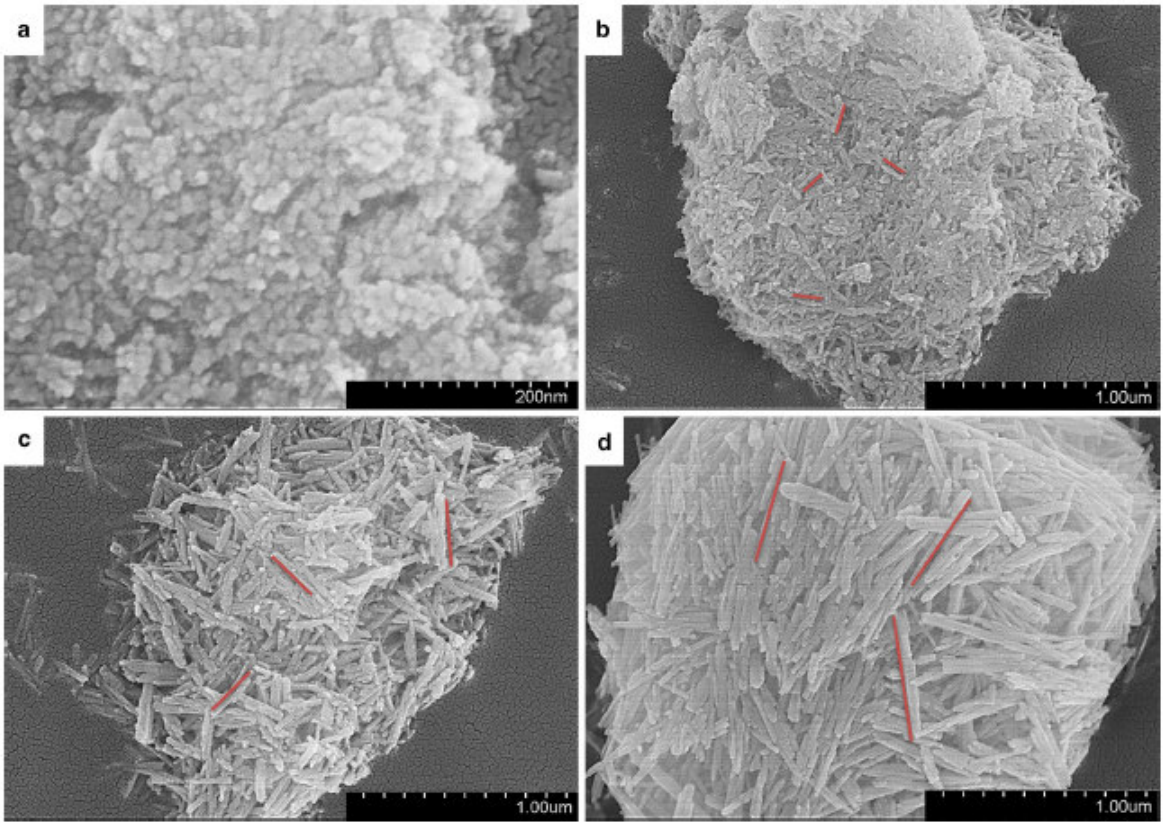


Рисунок 1.20 – СЭМ микрофотографии синтезированного $LaPO_4$ [121]

Дальнейшие исследования проводились по изучению прикладных характеристик получаемого вещества. Благодаря теплофизическим свойствам керамические материалы на основе ортофосфатов РЗЭ представляют интерес как высокотемпературные теплоизоляторы, в таких работах исследуются физико-термические свойства. Легированный некоторыми элементами $LaPO_4$ приобретает люминесцентные свойства, и в таких работах рассматривают люминесцентные свойсва полученных порошков. А ортофосфат лантана, допированный стронцием и рядом других элементов, может использоваться в качестве протонпроводящего электролита. Такие твердотельные протонные проводники исследуются в качестве потенциально перспективных электролитов для топливных элементов, ион-селективных мембран и датчиков. $LaPO_4$ используется в виде двухфазных смесей с тугоплавкими оксидами для получения армированной высокотемпературной керамики [124].

В нашем случае ортофосфат лантана со структурой рабдофана является гидратированной формой ортофосфата лантана (h-$LaPO_4$*nH_2O) и используется при получении монацитной керамики, которая может использоваться для иммобилизации радиоактивных отходов.

1.9 Получение керамических материалов на основе $LaPO_4$

Для использования монацитной формы ортофосфата лантана для иммоблизации отходов нужно, чтобы спеченный керамический материал обладал определенными свойствами. В работе [125] исследуются термические и

физические свойства керамического материала. Удельную площадь поверхности порошков после термообработки при 800°C определяли с использованием метода Брунауэра, Эммета и Теллера (BET) на основе изотермы адсорбции азота при 77 K с помощью аппарата Quantachrome Autosorb. Для дилатометрических измерений порошки, полученные после термообработки при 800°C, были гранулированы при 250 МПа. Уплотнение образцов изучали на приборе Setaram Setsys Evolution (Caluire, Франция) на воздухе со скоростью нагрева 10°C·мин$^{-1}$ до 1450°C для определения оптимальной температуры спекания. Уплотнение образцов во время обычного спекания при 1340 ° C было изучено изотермически с помощью дилатометрии при идентичных условиях (скорость нагрева 30°C·мин$^{-1}$, время выдержки 7 часов). Плотность исходных гранул определяли геометрически. Плотность спеченных тел измеряли с использованием принципа Архимеда с водой в качестве иммерсионной жидкости при температуре окружающей среды и с помощью гелиевого пикнометра (Micromeritics ACCUPYC 1340) для определения общей и закрытой пористости, соответственно. Динамические аспекты спекания изучались in situ с использованием сканирующего электронного микроскопа (модель FEI Quanta 200 ESEM FEG), оборудованного термоприставкой до 1500° C. Исходные образцы $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ были измельчены, фракции диаметром около 2 мм были помещены в керамический тигель из MgO с внутренним диаметром 5 мм, покрытый платиной, и нагреты до 1340°C со скоростью нагрева 30°C·мин$^{-1}$. Эту температуру впоследствии сохраняли в течение 8 часов.

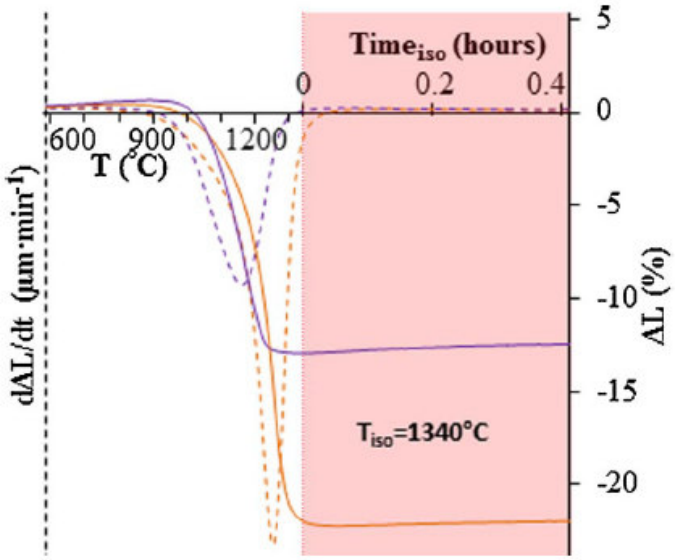


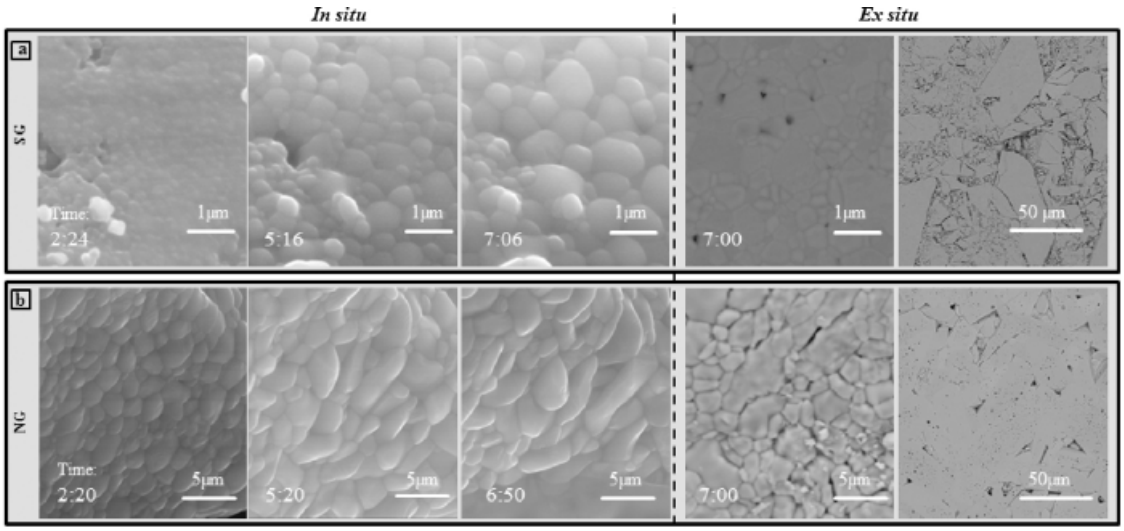
Рисунок 1.21 – Дилатометрические кривые (сплошная линия) и их производные (пунктирная линия) для двух предшественников (NG, оранжевый; SG, фиолетовый) как функция температуры (скорость нагрева 30°C·мин$^{-1}$) или времени (розовая область T_{iso} = 1340°C) [125]

Контроль температуры осуществлялся с помощью специальной термопары, размещенной рядом с тиглем MgO. Эксперимент проводился под водяным паром

при рабочем давлении 120 Па, а специальный детектор GSED использовался для визуализации газообразных вторичных электронов in situ при высокой температуре. Микрофотографии с увеличением до 20000 регистрировали каждые 2–5 мин во время термообработки на репрезентативной части образца.

Исследованные образцы показали одинаковые профили уплотнения, но с немного отличающимися характеристическими температурами. Действительно, в то время как начало уплотнения было обнаружено при температуре около 920°C для обоих порошков, максимальная скорость усадки была достигнута при более низкой температуре для образца SG (1170°C), чем для образца NG (1230°C), вероятно, из-за более высокой реакционной способности наноразмерного порошка, полученного в основных условиях. Как следствие, полное уплотнение гранулы было достигнуто при более низкой температуре для SG (1300° C), чем для NG (1340°C). Этот результат хорошо согласуется с данными, представленными в литературе, в которых часто указывается, что 1350°C является оптимальной температурой для спекания соединений из монацита, которая может быть снижена при использовании наноразмерных порошков (таких как образец SG).

Изучение морфологии поверхностей полученных образцов керамики позволяет оценить вид и размеры образованных зерен.



SG (a); NG (b), спеченных изотермически при T = 1340°C in situ в течение 2, 5 и 7 часов и ex situ при T = 1340°C в течение 7 часов

Рисунок 1.22 – СЭМ-микрофотографии гранул $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ [125]

Кинетику роста зерен и эволюцию микроструктуры образцов SG и NG затем оценивали путем непосредственного наблюдения их поверхности во время экспериментов in situ. Изображения ESEM были записаны при T = 1340°C на той же части образца. В качестве примера выбранные изображения из серии, полученной in situ для порошков NG и SG, представлены на риР. 1.22 и изображают процесс роста зерен во время спекания. В соответствующих видео

можно наблюдать как рост зерна, так и его динамику. Важно отметить, что любая серия изображений микроструктуры in situ на поверхности гранул сравнивалась с наблюдениями гранул, спеченных ex situ в аналогичных условиях. Размер зерна и морфология, наблюдаемые во время экспериментов in situ, хорошо согласуются с полученными в экспериментах ex situ (рисунок 1.22). Это подтверждает, что отсутствует эффект отбора проб исходных образцов, а также электронного пучка. В конце 7-часовой изотермической термообработки при 1340°C объемная микроструктура гранулы SG состоит из хорошо спеченных агломератов, окруженных менее плотными участками (риР. 1.22а). Предварительное механическое измельчение должно быть необходимо для улучшения однородности микроструктуры [126]. Хорошо спеченные агломераты состоят из сферических зерен диаметром до 1,3 мкм с незначительной межзеренной пористостью (рисунок 1.23а). С другой стороны, микроструктура спеченной таблетки NG является более однородной и представляет собой удлиненные зерна с типичной длиной до 50 мкм и шириной до 20 мкм, состоящие из более мелких субзерен со средним диаметром зерна 3,6(5) мкм с захваченными внутризерновыми порами и незначительной пористостью в междоузлиях зерна (рисунок 1.22б). Тем не менее, относительная плотность образцов была измерена до 94% и 96% теоретической плотности для гранул SG и NG, соответственно, что характерно для конечной стадии спекания и подтвердило завершение процесса уплотнения для таких рабочих условий.

Микроструктурные и структурные анизотропные эффекты игольчатых частиц порошка NG также могут быть усилены применением одноосного прессования для приготовления гранул [127].

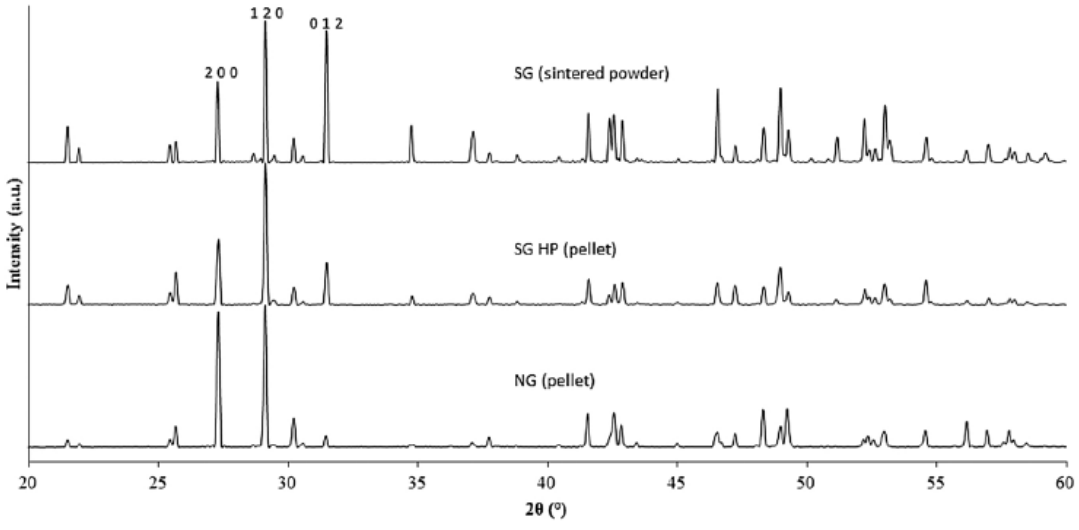


Рисунок 1.23 – Дифрактограммы образца порошка SG, а также полированных поверхностей гранул горячего прессования NG и SG, нормализованные до наиболее интенсивного рефлекса 120 [125]

Эффекты текстуры в гранулах NG и SG, полученных горячим прессованием, были затем исследованы методом XRD. Чтобы получить поликристаллический монацит, то есть эталонный порошок со случайной ориентацией кристаллов, прокаленный порошок SG без предварительного гранулирования спекали при 1450°C в течение 2 часов и затем измельчали. Данные XRD были получены для образца порошка SG, а также для полированных поверхностей гранул NG и SG, полученных горячим прессованием (рисунок 1.23). Анализ данных XRD показал значительное увеличение относительной интенсивности отражения 200 с одновременным уменьшением отражения 012 для образца NG HP по сравнению с таковым для спеченного порошка SG. Это указывает на преимущественную ориентацию зерен вдоль плоскости (100). Преимущественная (100) ориентация была подтверждена с использованием уточнения Ритвельда данных XRD, что привело к поправочному коэффициенту Марча-Долласа 1,72(2) для гранул горячего прессования NG соответственно. Такая преимущественная ориентация и удлинение, параллельно оси c, также наблюдались как одна из распространенных особенностей роста природных монацитов [128]. Для спеченной гранулы SG этот эффект текстуры менее выражен, что указывает на явно случайную ориентацию кристаллитов (поправочный коэффициент Марча-Долласа 1,20(1)). По данным литературы направление роста игл монацита - вдоль оси c [129]. По-видимому, иглы монацита порошка предшественника ориентированы перпендикулярно направлению прессования, что приводит к предпочтительной (100) ориентации зерен спеченной таблетки перпендикулярно направлению прессования. Таким образом, даже при использовании горячего прессования для изготовления гранул микроструктурные и текстурные свойства все еще наследуются от исходной морфологии зерна исходных порошков, что может существенно влиять на физико-химические свойства материала.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реактивы и экспериментальные установки

2.1.1 Исходные реактивы

В качестве исходных веществ для получения ортофосфата лантана $LaPO_4$ использовали следующие реактивы:

– 6-водный нитрат лантана;

– однозамещенный фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ квалификации «осч»;

– азотная кислота HNO_3 квалификации «осч» и концентрацией 6 моль/л;

– водный раствор аммиака NH_4OH квалификации «осч»;

– дистиллированная вода.

Для получения образцов в системе $La_{1-x}Y_xPO_4$:

– 6-водные нитраты лантана и иттрия;

– однозамещенный фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ квалификации «осч»;

– азотная кислота HNO_3 квалификации «осч» и концентрацией 6 моль/л;

– водный раствор аммиака NH_4OH квалификации «осч»;

– дистиллированная вода.

2.1.2 Описание лабораторных установок для гидротермального синтеза методами косвенного и прямого нагрева

Гидротермальная обработка методом косвенного нагрева проводилась:

1) в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами, помещаемыми в печь, нагретую до заданной температуры (рисунок 2.1а);
2) в установке высокого давления КИ-250 (КемКо Инжиниринг) со встроенной термопарой и обогревом стенок автоклава (рисунок 2.1б).



а б

Рисунок 2.1 – Стальной автоклав с тефлоновым вкладышем на 150 мл (а); установка высокого давления КИ-250 (б).

Гидротермальная обработка методом прямого нагрева проводилась в реакторе Monowave 400 (Anton Paar) с микроволновым нагревом (рисунок 2.2). Технические характеристики оборудования указаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Технические характеристики реактора Monowave 400.

Максимальный объём заполнения	6 мл для виалы на 10 мл, 20 мл для виалы на 30 мл, 2 мл для виалы на 4 мл
Максимальное рабочее давление	30 бар
Максимальная температура	300 °C
Максимальная мощность	850 Вт
Материал виал	Боросиликатное стекло, карбид кремния
Материал колпачка	PEEK
Материал уплотнителя	Силикон покрытый тефлоном
Видеокамера	Наличие
Типичные приложения	Разработка методов, Оптимизация, Базовые промышленные и академические исследования



Рисунок 2.2 – Реактор для микроволнового синтеза Monowave 400

2.2 Синтез наноразмерных образцов ортофосфатов РЗЭ

Поликристаллические порошки ортофосфатов РЗЭ, в том числе наноразмерные, получают с помощью нескольких видов синтеза: осаждение из растворов, гидротермальный синтез и твердофазная реакция. Структура и морфология полученных наноразмерных ортофосфатов зависят от методов, а также условий проведения синтеза. Кроме того, метод термообработки имеет влияние на структуру и свойства получаемых веществ.

2.2.1 Гидротермальный синтез с использованием косвенного нагрева

Этот метод позволяет получать тонкодисперсные порошки синтезируемых наноматериалов, в частности ортофосфатов РЗЭ. Особенностью гидротермальной обработки является влияние pH среды, температуры и времени выдержки на структуру и трансформацию структуры получаемых продуктов синтеза [137-139].

В нашем случае в качестве исходных веществ для синтеза ортофосфата лантана использовались эквимолярные растворы нитрата лантана 6-ти водного (хч) и монозамещенного фосфата аммония (хч). Раствор фосфата аммония при постоянном перемешивании добавляли к раствору нитрата лантана. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре, pH дисперсионной среды был равен около 1. Суспензия подвергалась гидротермальной обработке в разных условиях. Соответствующие режимы гидротермальной обработки описаны ниже.

1. Исходная суспензия помещалась в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем, который нагревался в печи с установленной температурой T=210°Р. Автоклавы выдерживались при данной температуре печи от 30 минут до 20 часов. После термообработки автоклавы вынимались из печи и самопроизвольно остывали до комнатной температуры.
2. Гидротермальная обработка исходного прекурсора проводилась в установке КИ-250 (Кемко Инжиниринг) со встроенной термопарой и обогревом стенок автоклава. Продолжительность изотермической выдержки фиксировали по достижению температура внутри автоклава T=210°Р. При этом температура наружной стенки автоклава была около 225°Р. Изотермическая выдержка составляла 30, 60, 120 и 240 минут. После выключения нагрева автоклав самопроизвольно охлаждался до комнатной температуры.

Все полученные образцы промывались дистиллированной водой до pH=7, осаждались центрифугированием и высушивались при T=80°С в течении 24 часов.

Процесс гидротермального синтеза происходит при определенных температурах в водной среде, где пары воды создают давление в замкнутом сосуде. Используемые при этом температуры относительно невысоки – от 150 до 800°Р. Гидротермальный метод дает возможность получать вещества разного химического состава, дисперсности и морфологии за счет вариации используемых реагентов, их концентрации, температурного режима, давления и времени обработки [140-143]. При этом в зависимости от типа

взаимодействующих компонентов и концентрации осадителя, температуры раствора и pH среды могут выпадать кислые, средние и основные ортофосфаты.

В настоящее время большинство исследований гидротермального синтеза фосфата лантана сосредоточены на морфологии и свойствах $LaPO_4$, которые зависят от условий эксперимента [144-146]. Изучение его морфологических изменений по сравнению с теоретическим расчетом все еще является актуальным и важно для контроля получаемого материала и более разумного объяснения механизма трансформации.

В работе [147] был исследован один из основных факторов гидротермального синтеза: влияние значения pH гидротермальной обработки на морфологию роста $LaPO_4$ на основе экспериментальных и теоретических расчетов. В ходе работы относительно стабильные грани нанокристаллов $LaPO_4$, выявляющие морфологию, (110) и (031) грани, были исследованы с использованием термодинамических моделей. Когда концентрация ионов водорода в растворах увеличивается, соотношение двух поверхностных энергий становится больше. В результате морфология представлена в виде гексагонального карандаша, а отношение длины к диаметру имеет тенденцию к увеличению. Это исследование имеет значение для дальнейшего изучения механизма роста и трансформации морфологии.

2.2.2 Гидротермальный синтез с микроволновым (прямым) нагревом

Гидротермальный синтез - это низкотемпературный мягкий химический путь, подходящий для получения наночастиц, особенно в сочетании с микроволновым излучением, которое обеспечивает быстрый, селективный и объемный прямой нагрев, что само по себе очень желательно для синтеза неорганических нанокристаллов [148, 149].

Для микроволнового нагрева использовался реактор Monowave 400 (Anton Paar). Осуществлялось перемешивание содержимого автоклава со скоростью вращения магнитной мешалки 1000 об./мин. Температура 210°C фиксировалась внутри автоклава из кварцевого стекла при помощи погружной термопары (ruby thermometer). Температура автоклава, которую фиксировал внешний ИК-термометр (IR thermometer), составляла 200°P. Изотермическая выдержка осуществлялась в течение 3 - 210 минут. Реактор Monowave 400 охлаждает содержимое автоклава до T=70°C за 15 минут.

2.2.3 Гидротермально-микроволновой синтез образцов в системе $LaPO_4$-YPO_4

В качестве исходных веществ для синтеза ортофосфата образцов $La_{1-x}Y_xPO_4$ (x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.25; 0.40; 0.50; 0.60; 0.75; 0.80; 0.85; 0.90; 0.95; 1), использовались растворы 6-ти водных нитратов лантана и иттрия (хч), а также монозамещенного фосфата аммония (хч). Взвешенные в рассчитанном соотношении нитраты иттрия и лантана растворялись в воде и перемешивались в течение 5 минут. К полученной смеси растворов добавляли раствор фосфата аммония при постоянном перемешивании. Полученная суспензия перемешивалась в течение 10 мин при комнатной температуре, pH полученного

раствора был равен 1. Суспензия подвергалась гидротермальной обработке в микроволновом реакторе Monowave 400 (Anton Paar) (коэффициент заполнения автоклава 0.4).

Осуществлялось перемешивание содержимого автоклава со скоростью вращения магнитной мешалки 1000 об./мин. Температура 180°С фиксировалась внутри автоклава из кварцевого стекла при помощи погружной термопары (ruby thermometer). Изотермическая выдержка осуществлялась в течение 2 часов.

Все полученные образцы промывались дистиллированной водой до pH=7, осаждались центрифугированием и высушивались при Т=80°С в течении 8 часов.

2.2.4 Получение керамических образцов из нанопорошков ортофосфата лантана

В качестве исходных веществ при синтезе ортофосфата лантана ($LaPO_4$) использовались растворы нитрата лантана (ХЧ) и монозамещённого фосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (Ч). Раствор фосфата аммония при перемешивании добавлялся к раствору нитрата лантана. Перемешивание осуществлялось в течение 30 минут, затем осадок отделялся центрифугированием, промывался дистиллированной водой и высушивался при 60°С в течение 12 часов. Осадок подвергался термообработке в режиме «быстрый нагрев – изотермический обжиг в течение 1 часа – закалка» при температурах от 100°С до 1200°С с шагом 100°С.

Перед спеканием исходный порошок $LaPO_4$ был термообработан при температуре 700°С в течение 1 часа в режиме «быстрый нагрев – изотермический обжиг в течение 1 часа – закалка». После этого двусторонним сухим прессованием под давлением 20 МПа были получены образцы в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной около 3 мм. Таблетки спекали при 900, 1100, 1300 и 1500°С в режиме «быстрый нагрев – изотермическое спекание в течение 1 часа – медленное охлаждение в печи».

Для получения керамики на основе ортофосфата $LaPO_4$ с включением метафосфата LaP_3O_9 использовались растворы нитрата лантана (ХЧ) и монозамещённого фосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ (Ч). Раствор фосфата аммония при перемешивании добавлялся к раствору нитрата лантана. Перемешивание осуществлялось в течение 30 минут, затем осадок отделялся центрифугированием, промывался дистиллированной водой и высушивался при 60°С в течение 12 часов, в соответствии с методикой, представленной в [5].

Перед спеканием исходный порошок фосфата лантана был термообработан при температуре 700°С в течение 1 часа для перехода фазы рабдофана в фазу монацита в режиме «быстрый нагрев – изотермический обжиг в течение 1 часа – закалка». После этого односторонним полусухим прессованием под давлением 20 МПа были получены образцы в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной около 3 мм. Таблетки спекали при 900, 1000, 1100, 1300 и 1500°С в режиме «нагрев со скоростью 300°С/час – изотермическое спекание в течение 1 часа – медленное охлаждение в печи».

2.3 Физико-химические методы исследования

2.3.1 Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционный анализ образцов проводили по порошковым дифрактограммам, полученным с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Cu K_α-излучение) в диапазоне углов 2θ = 12-50° с шагом 0.01 и скоростью съемки 2°/мин.

Высокотемпературное рентгенодифракционное исследование выполнялось с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с высокотемпературной приставкой Anton Paar HTK 1200 N. Температура повышалась пошагово, с 500°C до 600°C с шагом 20°C, а с 600 до 1000°C с шагом 100°Р. При каждой температуре производилась изотермическая выдержка образца в течение 20 минут. Съемка дифрактограммы осуществлялась в режиме: шаг сканирования 0.04, время выдержки в точке 0.6 Р.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли с использованием базы данных PDF-2. Количественный рентгенофазовый анализ образцов производили методом Ритвельда с использованием в качестве внутреннего эталона α-Al_2O_3 в количестве 30 масР.%. Размеры кристаллитов определяли с помощью программного пакета SmartLab Studio II от Rigaku.

2.3.2 Термический анализ /ДТА, ДТГ/

Термическое поведение образцов изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Кривые ДСК/ТГ получены на приборе NETZSCH STA 449F3 в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 10°/мин. Начало термического эффекта определяли по пересечению касательных к базовой линии кривой ДТА/ДСК и кривой термического эффекта.

2.3.3 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспекторный анализ

Электронно-микроскопическое исследование порошкообразных ортофосфатов РЗЭ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments. Размер частиц порошков ортофосфатов оценивали по микрофотографиям образцов; микроструктуру и размер зерен керамических образцов определяли по микрофотографиям, полученным со скола таблетки и с аншлифа с помощью программного комплекса VideoTest.

2.3.4 Гелиевая пикнометрия и определение кажущийся плотности и пористости

Закрытую пористость определяли из сравнения данных по плотности образцов, полученной на гелиевом пикнометре Quantachrome Ultrapycnometer 1000, и истинной (рентгеновской) плотности m-$LaPO_4$.

Кажущуюся плотность определяли, взвешивая образцы на весах Precisa 205A SCS и определяя объем образца при помощи Vertex Digital Caliper.

2.3.5 Дилатометрия

Дилатометрические исследования проводили на приборе Shimadzu TMA-60 до температуры 1050°C без нагрузки. Из данных дилатометрического исследования в температурном интервале 25–1050°C получены коэффициенты линейного термического расширения α_t.

2.3.6 Микротвердость и пористость

Микротвердость образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 методом вдавливания четырехгранной алмазной пирамидки (методом Виккерса) при нагрузке 200 г (1.96 Н) и времени выдержки 10 Р. Для каждого образца было сделано не менее шести измерений. Размеры отпечатка определяли с помощью электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH. Модуль Юнга определяли методом вынужденных колебаний (резонансным методом) с помощью прибора Звук-130 для образцов, имеющих форму таблеток, механические колебания возбуждались вдоль оси таблетки Микротвердость и трещиностойкость образцов определяли по методике [150].

2.3.7 Температуропроводность и теплопроводность

Коэффициенты температуропроводности материалов определяли методом лазерной вспышки с помощью прибора LFA 457 MicroFlash (Netzsch). Коэффициенты теплопроводности материалов определяли с учетом полученных данных об их температуропроводности, плотности, фазовом составе и теплоемкости фаз.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Синтез и физико-химические свойства наноразмерных ортофосфатов РЗЭ

3.1.1 Осаждение из коллоидных растворов

Для синтеза фосфата лантана использовали метод осаждения из растворов в соответствии с реакцией:

$$La(NO_3)_3 + NH_2H_2PO_4 \rightarrow LaPO_4 + NH_4NO_3 + 2HNO_3$$

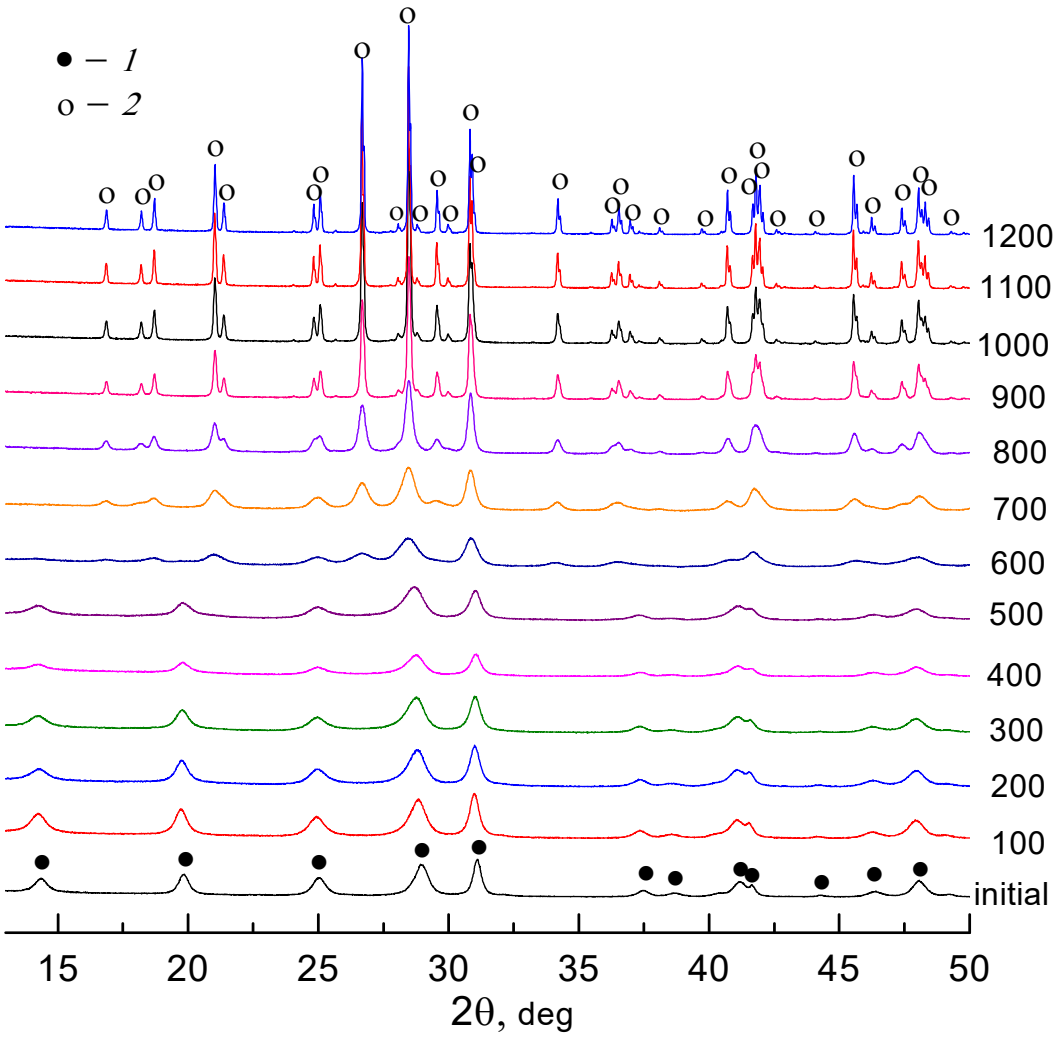
Анализ элементного состава образцов, полученных после промывания и сушки соосажденных составов показал, что соотношение элементов La:P варьируется в диапазоне (50±2) : (50±2) мол.%, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии $LaPO_4$ [136].

Данные рентгеновской дифрактометрии соосажденного ортофосфата лантана (рисунок 3.1) показывает фазу рабдофана $LaPO_4*0.5H_2O$ (PDF 4-635) гексагональной сингонии. Фаза рабдофана термически не стабильна и не используется в качестве матрицы для иммобилизации РАО. Для получения монацита фаза рабдофана подвергается термообработке, которая модифицирует гексагональную структуру в моноклинную.

После термообработки в режиме «быстрый нагрев – изотермический обжиг – закалка» происходит фазовый переход *h*→*m*-$LaPO_4$, что можно увидеть по данным рентгеновской дифракции (рисунок 3.1).

Анализ этих данных показывает, что образец после этапа соосаждения ортофосфата лантана наряду с фазой со структурой рабдофана содержит значительное количество аморфного вещества, присутствие которого проявляется в наличии аморфного гало на рентгеновской дифрактограмме. После термообработки аморфное гало уменьшается (рисунок 3.1). В области температур 500-600°С наблюдается трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита [171].

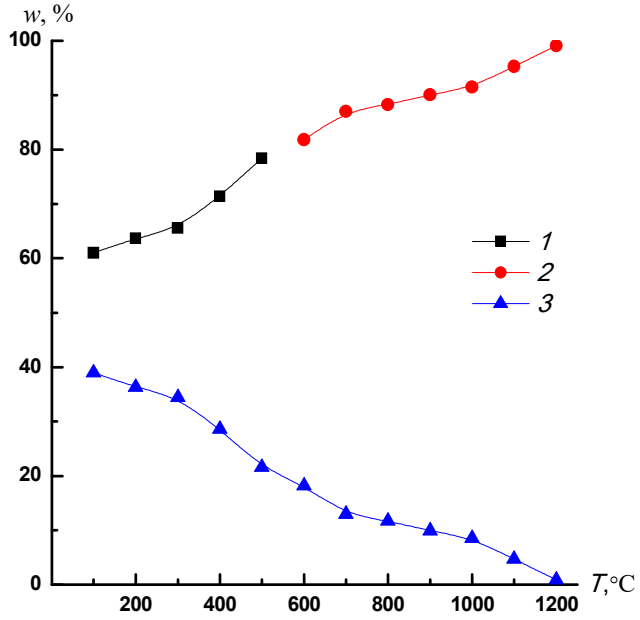
На рисунке 3.2 приведены результаты количественного рентгенофазового анализа превращений в образцах и изменений в размерах кристаллитов в зависимости от температуры их изотермической обработки. Следует отметить, что если с увеличением температуры обработки доля кристаллической фазы - *h*-$LaPO_4$ (до температуры 500°С) и *m*-$LaPO_4$ (от 600°С и выше) – монотонно растет (рисунок 3.2а), то изменение средних размеров кристаллитов имеет более сложный характер (рисунок 3.2б). До температуры 600°С размеры кристаллитов *h*-$LaPO_4$ и *m*-$LaPO_4$ остаются на одном уровне – 10-12 нм, причем даже наблюдается систематическое, хотя и небольшое, уменьшение средних размеров кристаллитов с ростом температуры обжига.



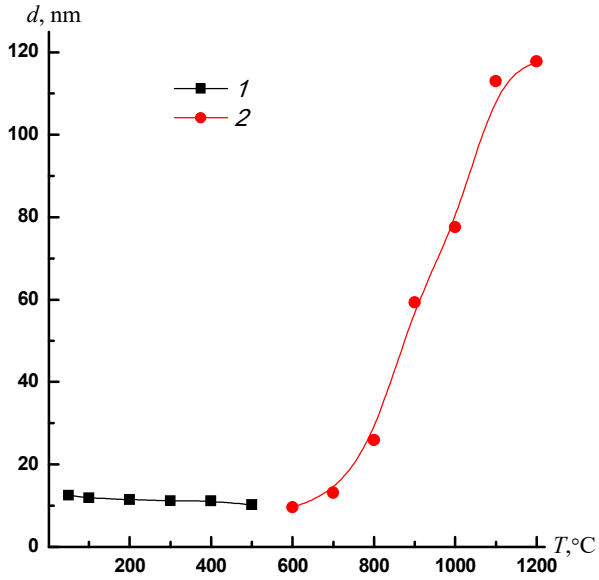
1 - фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана (PDF 4-635), *2* - фаза $LaPO_4$ со структурой монацита (PDF 32-493)

Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы исходного образца ортофосфата лантана и образцов, термообработанных при температурах от 100 до 1200°С [171, с. 1049]

Начиная с температуры 700°С наблюдается резкое увеличение средних размеров кристаллитов *m*-$LaPO_4$, значения которых возрастают до 120 нм при температуре обжига 1200°Р. Наибольший темп увеличения размеров кристаллитов при повышении температуры наблюдается в области температур 900-1000°С (рисунок 3.2б). Вместе с тем, в этой же области температур наблюдается очень незначительное увеличение доли кристаллической фазы. По-видимому, рост кристаллитов в этом температурном диапазоне обусловлен, главным образом, рекристаллизацией зёрен *m*-$LaPO_4$.



а)



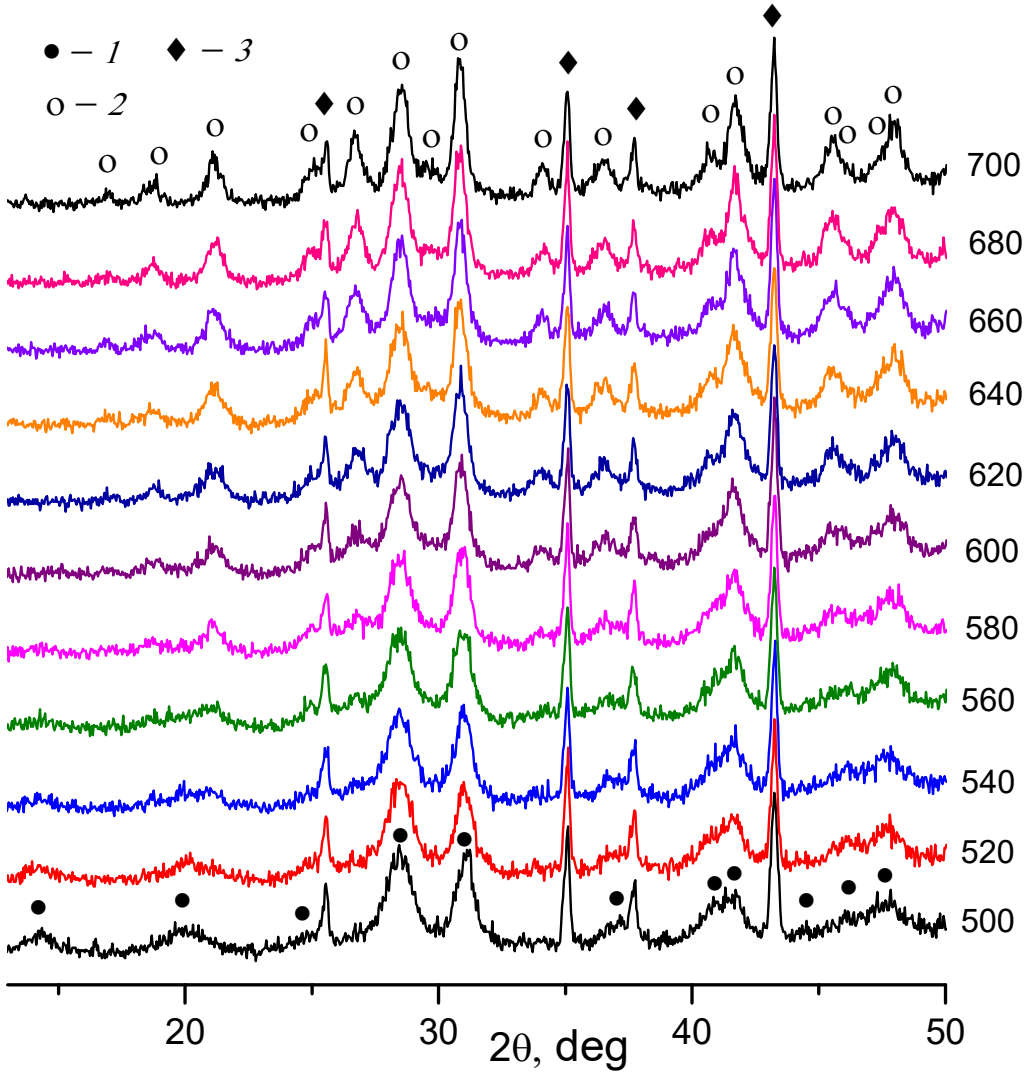
б)

1 - фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана, *2* - фаза $LaPO_4$ со структурой монацита, *3* - аморфная фаза

Рисунок 3.2 – Зависимость соотношения фаз (а) и размера кристаллитов (б) от температуры термообработки [171, с. 1049]

Следует отметить, что, как можно заключить на основании анализа данных, приведенных на рисунке 3.2, около 80% ортофосфата лантана переходит в кристаллические фазы *h*-$LaPO_4$ и *m*-$LaPO_4$ без увеличения размеров кристаллитов, т.е. вследствие процесса зародышеобразования, а не роста кристаллов новой фазы, и только 20% аморфной фазы трансформируется в *m*-$LaPO_4$ с увеличением размеров его кристаллитов. Таким образом, до температуры 600°C процесс формирования нанокристаллов $LaPO_4$ как со

структурой рабдофана, так и моноцита протекает по механизму зародышеобразования и только после 700°С активируется процесс роста кристаллов.



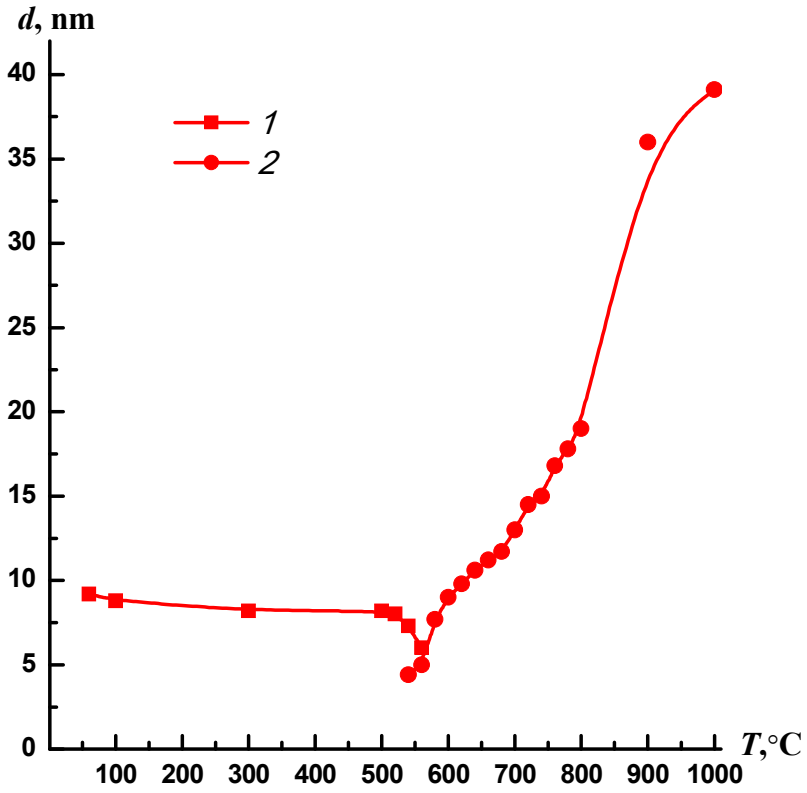
1 - фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана, *2* - фаза $LaPO_4$ со структурой монацита, *3* - Al_2O_3 [171, с. 1050]

Рисунок 3.3 – Высокотемпературная рентгеновская дифракция

Сопоставление результатов рентгенодифракционного исследования образцов полученных термообработкой соосажденных составов в режиме «изотермический обжиг – закалка» (рисунок 3.1) с данными высокотемпературной рентгеновской дифракции (рисунок 3.3) позволяет более точно определить температуру начала трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита. Исследование методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии проводили в режиме: быстрый нагрев до 500°С, изотермическая выдержка в течение 20 мин., съемка дифрактограммы, быстрый нагрев до следующей изотермической полки с той же

последовательностью дальнейших действий. Анализ полученных результатов показывает, что в заметных количествах *m*-$LaPO_4$ появляется уже при 520-540°C, а при 580°C эта фаза становится основной [171, с 1050].

Следует отметить, что и при этом режиме термообработки размеры кристаллитов как *h*-$LaPO_4$, так и *m*-$LaPO_4$ до 600-700°C остаются на одном уровне, и только после 700°C наблюдается резкое увеличение размеров кристаллитов (рисунок 3.4). Таким образом, трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита не связана с изменением размера кристаллитов [181, 182].



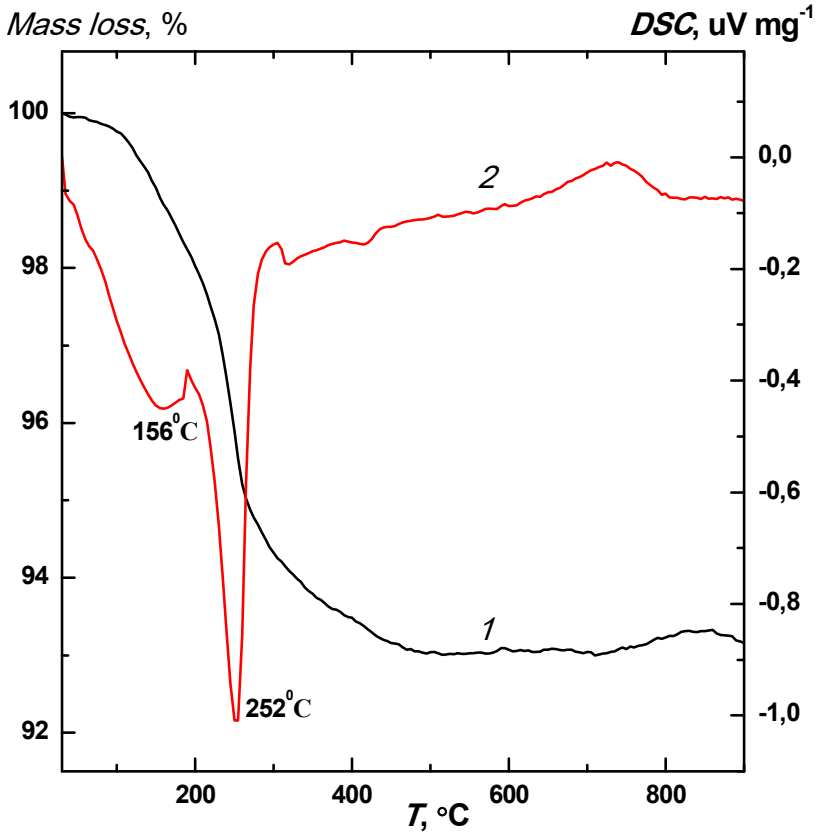
1 - фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана, 2 - фаза $LaPO_4$ со структурой монацита

Рисунок 3.4 – Зависимость размера кристаллитов от температуры из данных высокотемпературной рентгеновской дифракции [171, с. 1050]

Кривые анализа термогравиметрии (TG), изображенные на рисунке 3.5, показывают различные стадии термического разложения порошка $LaPO_4$, обработанного сушкой при 80° C в течение 8 часов. В анализе TG, наибольшее потеря веса разделяется на три этапа: первая стадия происходит ниже 156°C, а вторая - между 156°C и 252°P. На первой стадии наблюдается общее снижение массы на 4%, которое представляет собой постепенное вытеснение влаги вследствие дегидратации. На второй стадии потеря массы составляет приблизительно 3%, что может быть связано с дегидроксилированием

гидратированного $LaPO_4$. На третьем этапе наблюдается только небольшое изменение веса, связанное с изменением фазы.

Если потеря массы образцом и соответствующие этим процессам эндотермические эффекты на кривой ДСК заканчиваются при 500°С, то экзотермический эффект наблюдается в области температур 600-800°Р.



1 - кривая ТГ, *2* - кривая ДСК

Рисунок 3.5 – Синхронный термический анализ соосажденного ортофосфата лантана [171, с. 1050]

На рисунке 3.6 показаны полосы пропускания (ИК) исходного порошка $LaPO_4$. Существуют три основные группы колебательных полос, относящиеся к колебаниям решетки и группе PO_4 (рисунок 3.6), и некоторые дополнительные полосы при более высоких волновых числах до 4000 $см^{-1}$, связанные с водой.

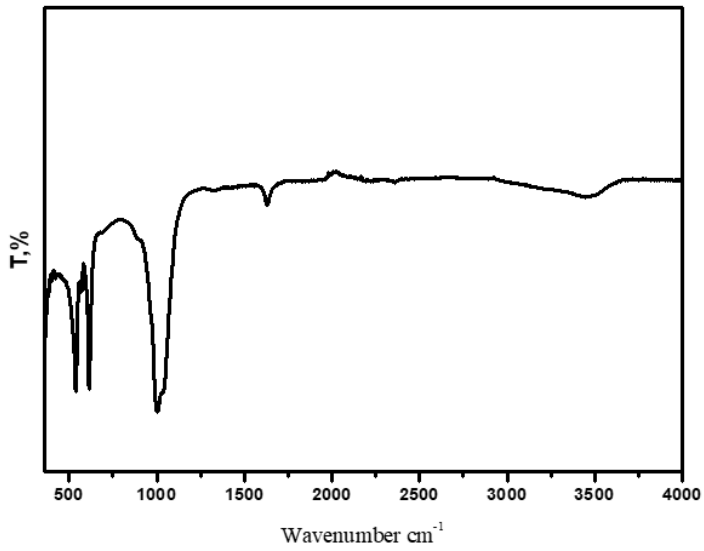


Рисунок 3.6 – FTIR соосажденного фосфата лантана

Три полосы 541, 579 и 617 $см^{-1}$ отчетливо наблюдались в области колебаний групп PO_4 [153, 154]. Наличие этих трех полос характерно для колебаний фосфатных групп гексагональной структуры рабдофанового типа $LaPO_4$. Для фазы монацита присутствуют четыре полосы (541, 564, 579 и 617 $см^{-1}$).

Гексагональные фосфаты гидратированы, что подтверждается появлением сильных полос (1000 $см^{-1}$) поглощения в ИК-спектрах [152]. Гексагональная структура $LaPO_4*nH_2O$ состоит из тетраэдров PO_4 и полиэдров LaO_8, которые образуя цепи, соединённые связями P – O – La, оставляют открытые каналы вдоль гексагональной оси P. Эти каналы могут быть заняты молекулами воды, которые стабилизируют структуру [156]. Полосы для моноклинных ортофосфатов не наблюдаются, что указывает на наличие цеолитной воды. Таким образом, полосы, расположенные около 3460 $см^{-1}$, можно отнести к валентным колебаниям O-H, в то время как деформационные колебания воды находятся на отметке 1630 $см^{-1}$ [153, 157, 158].

Для анализа микроструктуры фосфата лантана исследовались данные сканирующей электронной микроскопии. Частицы исходного осажденного фосфата лантана имеют округлые формы размером около 80-100 нм (рисунок 3.7).

При нагреве до 100°C суспензия обесцвечивается и образовывает бесцветный золь фосфатных наночастиц. На рисунке 3.8 показано распределение частиц по размеру. Размеры и распределение частиц было определено по динамическому светорассеянию.

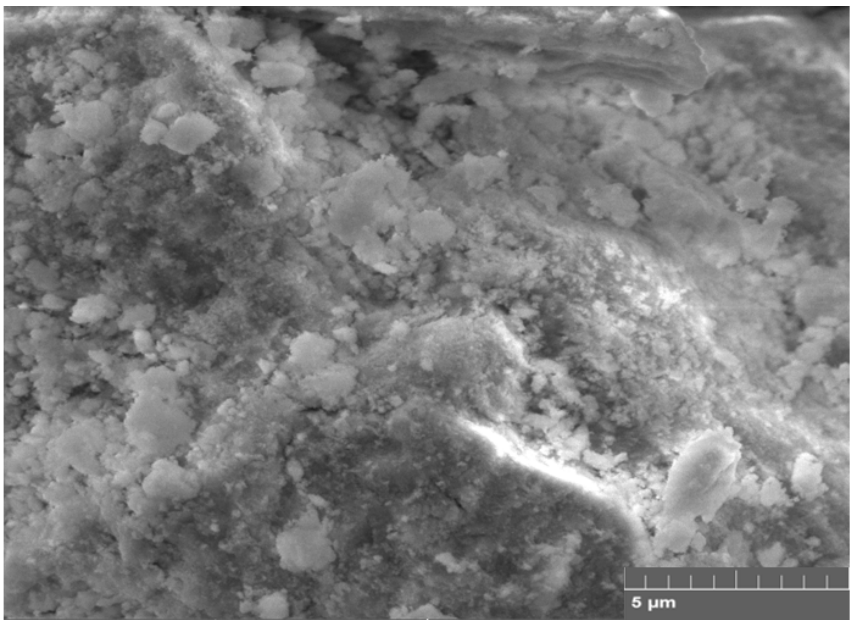


Рисунок 3.7 – СЭМ образца лантана фосфат

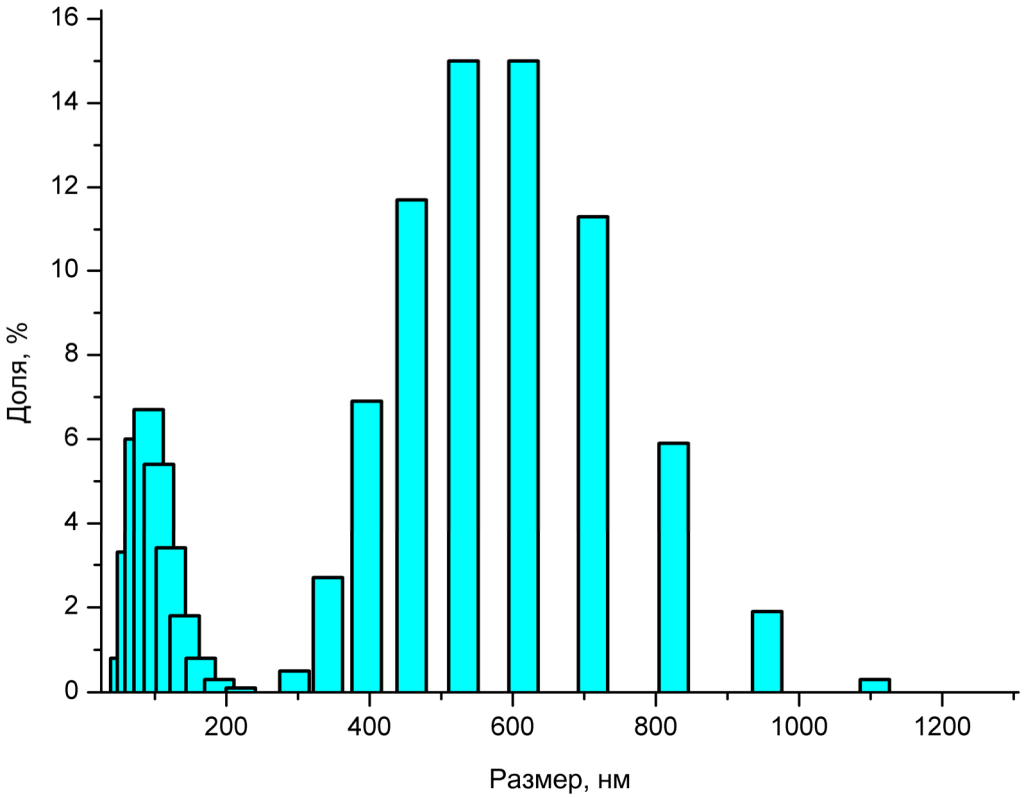


Рисунок 3.8 – Распределение по размеру частиц фосфата лантана

Обобщая полученные результаты можно заключить, что трансформация фазы со структурой рабдофана в структуру монацита инициируется выделением воды из структуры, однако некоторое время безводный *h*-$LaPO_4$ сохраняет свою структуру, оставаясь в метастабильном состоянии, что связано, по-видимому, с

тем, что трансформация *h*→*m*-$LaPO_4$ сопряжена со значительными структурными изменениями [139, с. 357].

В этом плане переход *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ более подобен трансформации наночастиц *c(t)*-ZrO2 → *m*-ZrO_2, связанной с потерей H_2O [10, с. 1108], а не трансформациям анатаз → рутил (TiO_2) или гексагональный → ромбический $YFeO_3$, стабилизация неравновесных объемных фаз в которых связана с размерным эффектом [139, с. 357]. Следовательно, понизить температуру структурной трансформации $LaPO_4$ можно путём понижения температуры выделения кристаллогидратной воды из ортофосфата лантана со структурой рабдофана. Использование методов синтеза $LaPO_4$ в безводных средах, или в средах, в которых химический потенциал H_2O очень мал, приведет к тому, что *h*-$LaPO_4$ станет неустойчивым во всём диапазоне температур, и на первом же этапе синтеза ортофосфата лантана сможет формироваться соединение со структурой монацита - *m*-$LaPO_4$ [171, с. 1050].

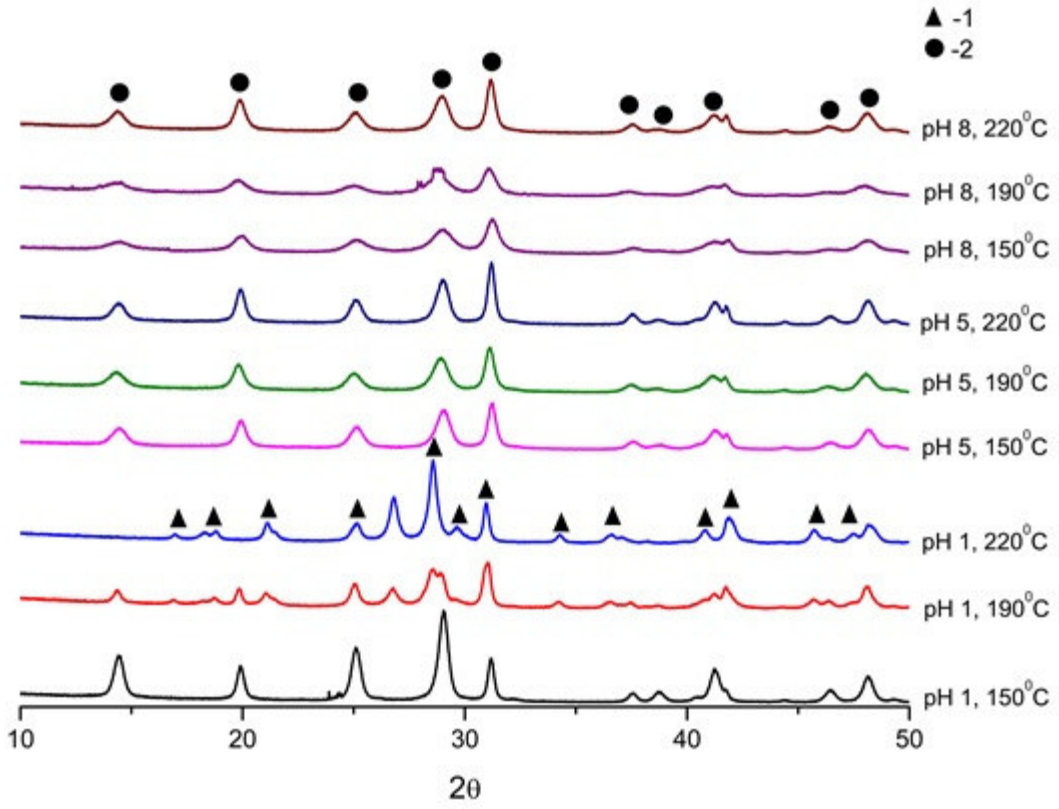
3.1.2 Гидротермальный синтез фосфата лантана

Методом соосаждения из растворов мы получаем фосфат лантана гексагональной сингонии, а для получения термодинамический стабильной моноклинной структуры требуется термическая обработка. Чтобы преобразовать рабдофан в монацит используется гидротермальная обработка, в ходе которой идет процесс трансформации фаз фосфата лантана.

Анализ элементного состава образцов, полученных после промывания и сушки составов после гидротермальной обработки, показал, что соотношение элементов La/P варьируется в интервале 4,1- 4,5, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии $LaPO_4$.

Данные рентгеновской дифрактометрии ортофосфата лантана, синтезированного в гидротермальных условиях при разных температурах и pH приведены на рисунке 3.9. Анализ этих данных показывает, что образцы, синтезированные при pH=1, и с температурой выдержки выше 190°C имеют моноклинную структуру монацита, а образцы с pH=5 и pH=8 при тех же температурах имеют гексагональную структуру рабдофана.

Этот эффект можно объяснить полимерными свойствами фосфатных соединений, а также разницей концентраций La^{3+}и PO_4^{3-}. Как показано в [6, с. 456], при pH=1 концентрации ионов PO_4^{3-} и La^{3+} равны, что способствует образованию монацитной структуры. При увеличении pH раствора концентрации HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$ увеличиваются, что улучшает образование рабдофановой структуры, которая имеет в кристаллической структуре молекулы воды

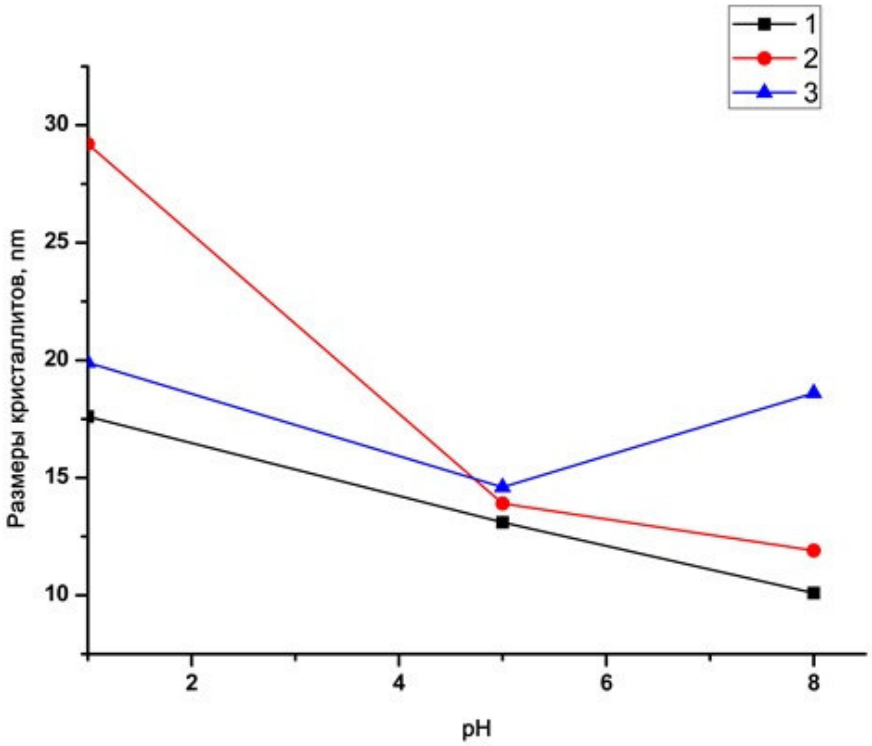


1 - фаза $LaPO_4$ со структурой монацита (PDF 32-493), *2* - фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана (PDF 4-635)

Рисунок 3.9 – Рентгеновские дифрактограммы ортофосфата лантана, полученные при разных значениях pH (1, 5, 8) и температуры (150, 190 и 220 °C), время выдержки 6 часов. [172, с. 14]

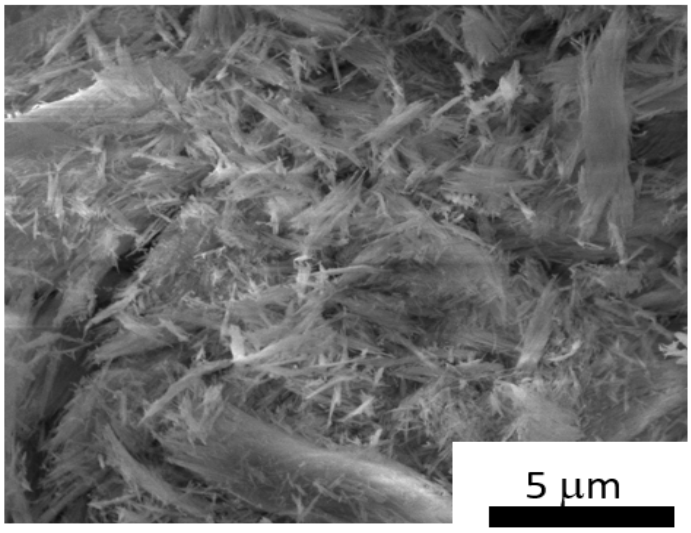
.

На рисунке 3.10 приведены результаты изменений размера кристаллитов в зависимости от температуры выдержки и pH. Следует отметить, что с повышением температуры обработки увеличиваются размеры кристаллитов монацитной структуры, которые образуются при pH=1 и температуре обработки 190 и 220 °C, а размер кристаллитов рабдофановой структуры уменьшается. Увеличение размера монацитной структуры может быть связано как с кинетическими параметрами, так и с термодинамическими факторами.



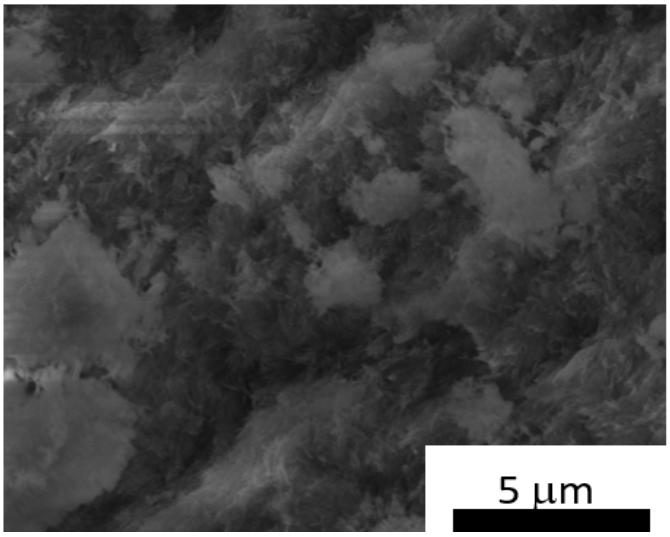
1 – 150 °C, *2* – 190 °C, *3* – 220 °C

Рисунок 3.10 Зависимость размера кристаллитов $LaPO_4$ от температуры обработки и pH [172]

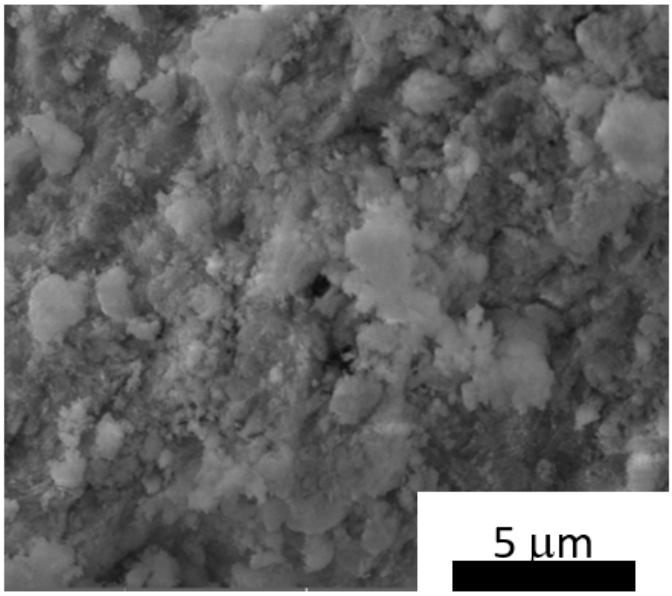


а

Рисунок 3.11 – Микроструктуры образцов, полученных при pH 1 (а), 5 (б) и 8 (в), лист 1 [172, с. 15]



б



в

Рисунок 3.11, лист 2

Морфологию наноструктур $LaPO_4$ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Из микрофотографий SEM (рисунок 3.11) видно, что частицы синтезированных продуктов $LaPO_4$ имеют разные формы (наночастицы и наностержни) в зависимости от pH предшественника системы. При pH 1 были получены длинные наностержни, средняя длина которых l = 1-3 мкм, толщина 50-80 нм, а при pH 5 агломераты наночастиц уменьшались по длине. При pH=8 образовались шарообразные частицы, средний диаметр округлых частиц D =0,1-1 мкм (таблица 3.1).

Синтезированный $LaPO_4$ имеет гексагональную кристаллическую структуру. Анизотропный рост кристаллов с гексагональной структурой, например таких, как ZnO, $Ln(OH)_3$, хорошо известен. В этом процессе морфология конечного продукта во многом определяется анизотропностью строительных блоков, то есть 1D-характеристик бесконечных линейных цепей моноклинно-структурированного $LaPO_4$ [171, с. 1053].

Таблица 3.1 – Нанокристаллы $LaPO_4$ полученные в разных температурных режимах и pH методом гидротермального синтеза с косвенным нагревом, время выдержки 6 часов [172, с. 16].

Шифр образца	pH	Температура, ^0C	Морфология	Структура
1	1	150	наностержни	гексагональная
2	1	190	наностержни	моноклинная
3	1	220	наностержни	моноклинная
4	5	150	наностержни+ шарообразные	гексагональная
5	5	190	наностержни+ шарообразные	гексагональная
6	5	220	наностержни+ шарообразные	гексагональная
7	8	150	шарообразные	гексагональная
8	8	190	шарообразные	гексагональная
9	8	220	шарообразные	гексагональная

Частицы исходного соосажденного ортофосфата лантана имеют гексагональную структуру и шарообразную форму размером около 80-100 нм. При гидротермальном нагреве выше 100°C частицы начинают растворяться и образовывать полимерные фосфатные наночастицы. На рисунке 3.12 показано изменение распределения частиц по размеру после гидротермальной обработки при 150°C в суспензии до сушки образцов. Размеры и распределение частиц $LaPO_4$ определяли методом динамического светорассеяния. Размеры частиц коррелируют с размерами, определенными по микрофотографиям СЭМ.

После выдержки при температуре 190°C и pH 1 эти наночастицы могут служить в качестве анизотропных зародышей для роста высоко анизотропных наноструктур с помощью механизма растворения и кристаллизации во время обработки. Как было предложено в работе [159], атомы лантаноидов в структуре монацита координируются с девятью атомами кислорода, образуя многогранник пентагональных взаимопроникающих тетраэдров, а девятикоординатные атомы лантанидов апикально объединены искаженными тетраэдрическими PO_4^{3-}-группами, которые образуют цепи во время гидротермальной обработки (рисунок 3.13).

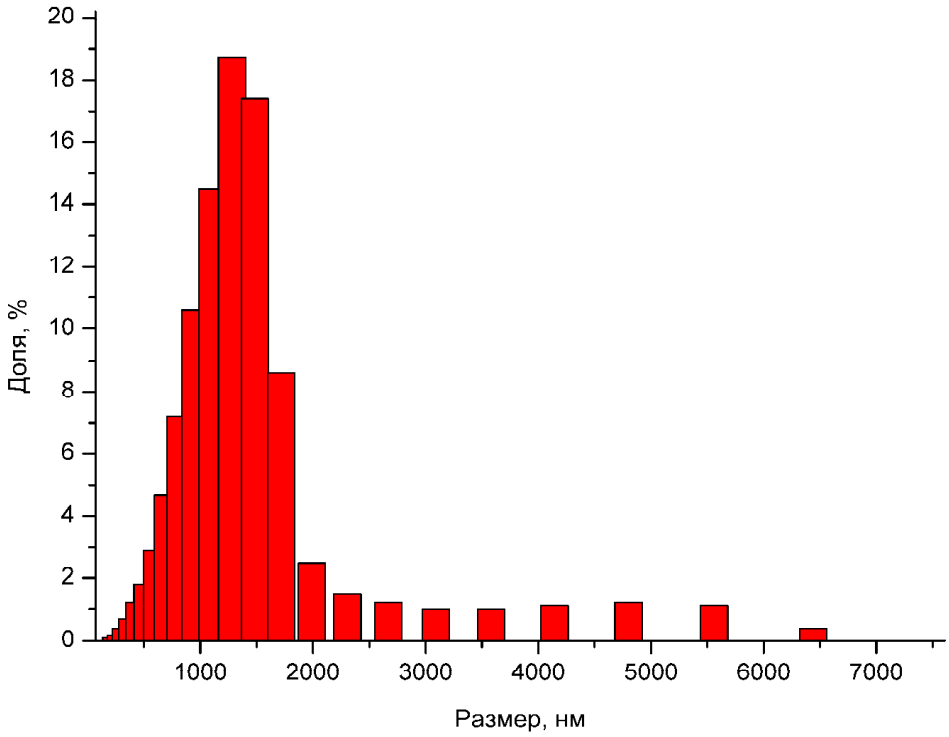


Рисунок 3.11 – Распределение по размеру частиц фосфата лантана после гидротермальной обработки при pH=1 при (а) 90 °C и (б) 150 °C [172, с.16]

Возможный механизм образования $LaPO_4$ фосфатных наноматериалов:

$$PO_4^{3-} + nH^+ \rightarrow H_nPO_4^{(3-n)-},$$
$$La^{3+} + H_nPO_4^{(3-n)-} \rightarrow LaPO_4(\text{белые частицы}) + nH^+$$

.

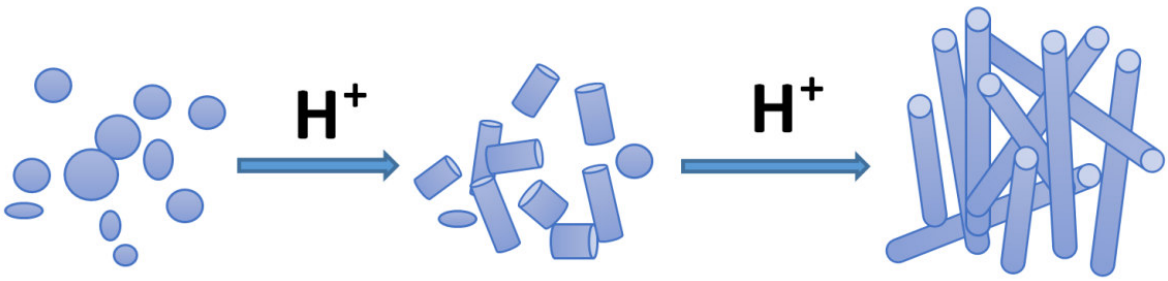


Рисунок 3.12 – Схематическая диаграмма изменения морфологии наночастиц фосфата лантана с повышением pH раствора [172, с. 16]

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что для получения наностержней с монацитной структурой необходимы следующие условия гидротермальной обработки осажденного фосфата лантана: pH 1, температура 190 °C, время выдержки 6 ч.

Фазовое превращение $LaPO_4$ можно интерпретировать в терминах теории термодинамики. Низкотемпературная гексагональная фаза может

трансформироваться в стабильную моноклинную структуру с повышением температуры реакции из-за разницы в свободной энергии и взаимной энергии между гексагональной и моноклинной фазами [182, 183].

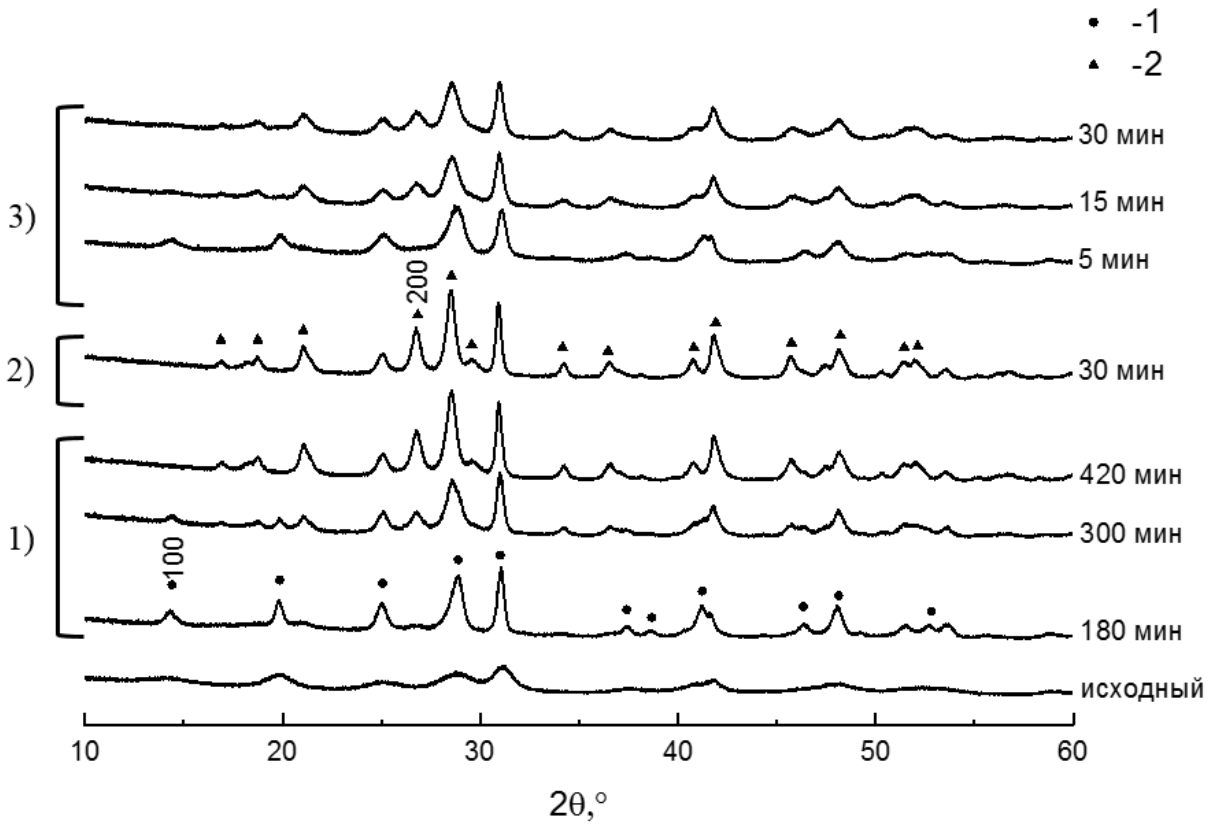
3.1.3 Влияние условий гидротермальной обработки на формирование ортофосфата лантана со структурой монацита

Анализ элементного состава образцов, полученных после промывания и сушки составов после гидротермальной обработки, показал, что соотношение элементов La:P составляет 50:50 (±1-2%), т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии $LaPO_4$.

Данные рентгеновской дифрактометрии образцов, синтезированных описанными выше способами (пункт 2.1.2), приведены на рисунке 3.13. Результаты рентгенодифракционного исследования показывают, что исходный образец, полученный методом осаждения при pH=1 и комнатной температуре, имеет структуру рабдофана. Как можно заключить на основании приведенных в табл. 3.2 данных, переход из структуры рабдофана в структуру монацита зависит от режима гидротермальной обработки.

При первом из описанных ранее режимов гидротермальной обработки (в стальных автоклавах, помещенных в нагретую печь) переход $LaPO_4$ из структуры рабдофана в структуру монацита при температуре в печи 210°C происходит значительно позже по сравнению с другими режимами (таблица 3.2). Данный факт может быть объяснён различием между значением температуры в автоклаве и температуры в печи, связанным с инерционностью процесса нагрева автоклава в печи. Причём различие в температурах может составлять около 20°C и более. Вследствие инерционности процесса нагрева автоклавов будут различаться значения номинального и реального времени изотермической выдержки (рисунок 3.14). При гидротермальной обработке в режиме 2 (в установке с косвенным нагревом и термопарой внутри) после изотермической выдержки в течение 30 минут ортофосфат лантана наблюдается только в структуре монацита (рисунок 3.13). При использовании микроволнового нагрева гидротермального флюида (режим 3) структурная трансформация *h*-$LaPO_4$ в *m*-$LaPO_4$ наблюдается уже после 10 минут изотермической выдержки (таблица 3.2).

Трансформация ортофосфата лантана со структурой рабдофана в структуру монацита сопровождается выделением воды из структуры [19, 160, 172]. Следует отметить, что стабилизация неравновесных структурных состояний вследствие вхождения в структуру кристаллов небольшого количества воды характерна для многих оксидных наночастиц, синтезируемых методами "мокрой химии" [137, 161]. Как отмечалось в [162-164], структурное превращение *h*-$LaPO_4 \rightarrow$ *m*-$LaPO_4$ происходит с некоторым отставанием по отношению к процессу выделение воды, что наблюдается и при структурных трансформациях других оксидных наноструктур, стабилизированных вхождением в них небольшого количества воды.



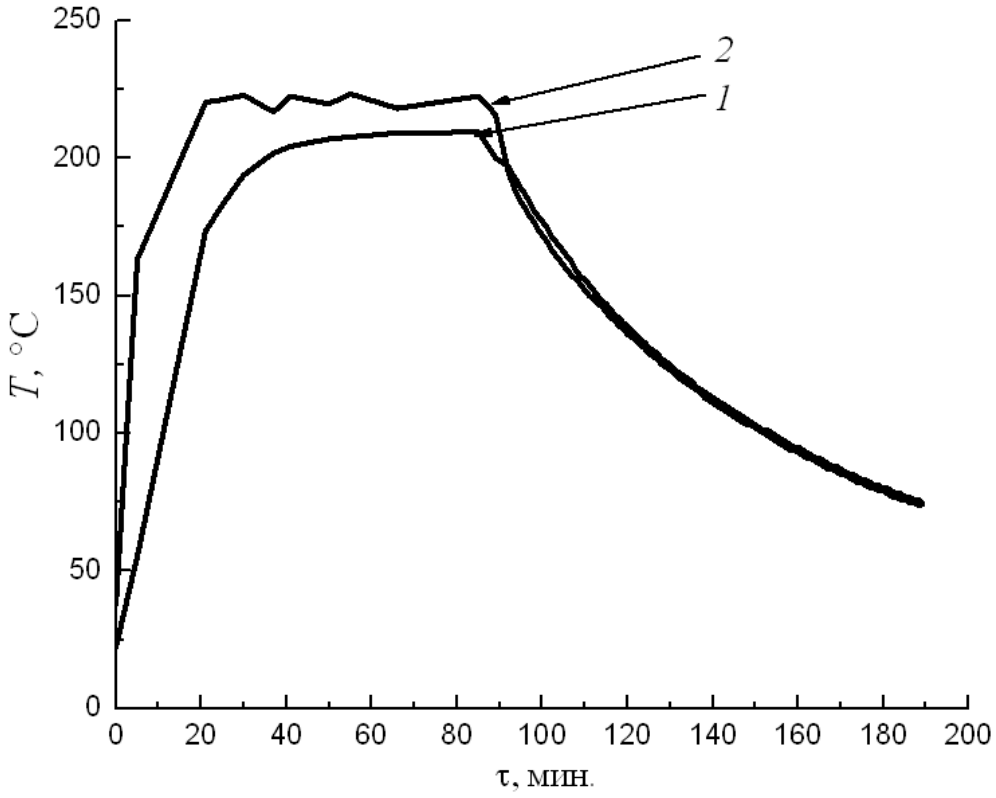
1) – нагревание стальных автоклавов в печи при 210°C;
2) – температура внутри реактора 210°C;
3) – микроволновой нагрев, температура внутри автоклава 210°C
Обозначения:
1 – фаза $LaPO_4$ со структурой рабдофана - *h*-$LaPO_4$(PDF 4-635),
2 – фаза $LaPO_4$ со структурой монацита - *m*-$LaPO_4$ (PDF 32-493)

Рисунок 3.13 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при разных временах изотермической выдержки и при разных условиях нагрева

Таблица 3.2 – Фазовый и дисперсный состав образцов в зависимости от условий гидротермальной обработки

Режим гидротермальной обработки	Время, мин	Количество фазы *m*-$LaPO_4$, %	Размер, нм				
			$d_{крист}$ *) (*h*-$LaPO_4$)	$d_{крист}$ *) (*m*-$LaPO_4$)	$l_{част}$	$d_{част}$	$l/d_{част}$
1	30	0	9±1	-	-	-	-
	60	0	13±1	-	-	-	-
	180	0	14±1	-	1790±150	127±38	15±2
	240	65	16±2	9±1	-	-	-
	300	75	15±2	12±1	1340±180	74±55	21±3
	360	86	14±1	12±1	-	-	-
	420	90	-	14±1	1360±95	55±45	30±2
	480	95	-	15±2	-	-	-
	960	100	-	16±2	-	-	-
	1200	100	-	17±2	-	-	-
2	30	100	-	17±2	1260±185	95±35	11±3
	60	100	-	18±2	-	-	-
	120	100	-	18±2	-	-	-
	240	100	-	19±2	-	-	-
3	3	0	9±1	-	-	-	-
	5	0	10±1	-	710±180	62±28	12±3
	10	30	11±1	8±1	-	-	-
	15	80	8±1	10±1	470±210	37±25	15±1.5
	20	90	7±1	11±1	-	-	-
	30	100	-	12±1	920±135	55±15	17±2
	90	100	-	14±1	1560±205	113±35	14±4
	210	100	-	15±2			

Примечание:
* Расчет размера кристаллитов с помощью программы SmartLab Studio II



1 – Температура гидротермального флюида
2 – Температура наружной стенки автоклава

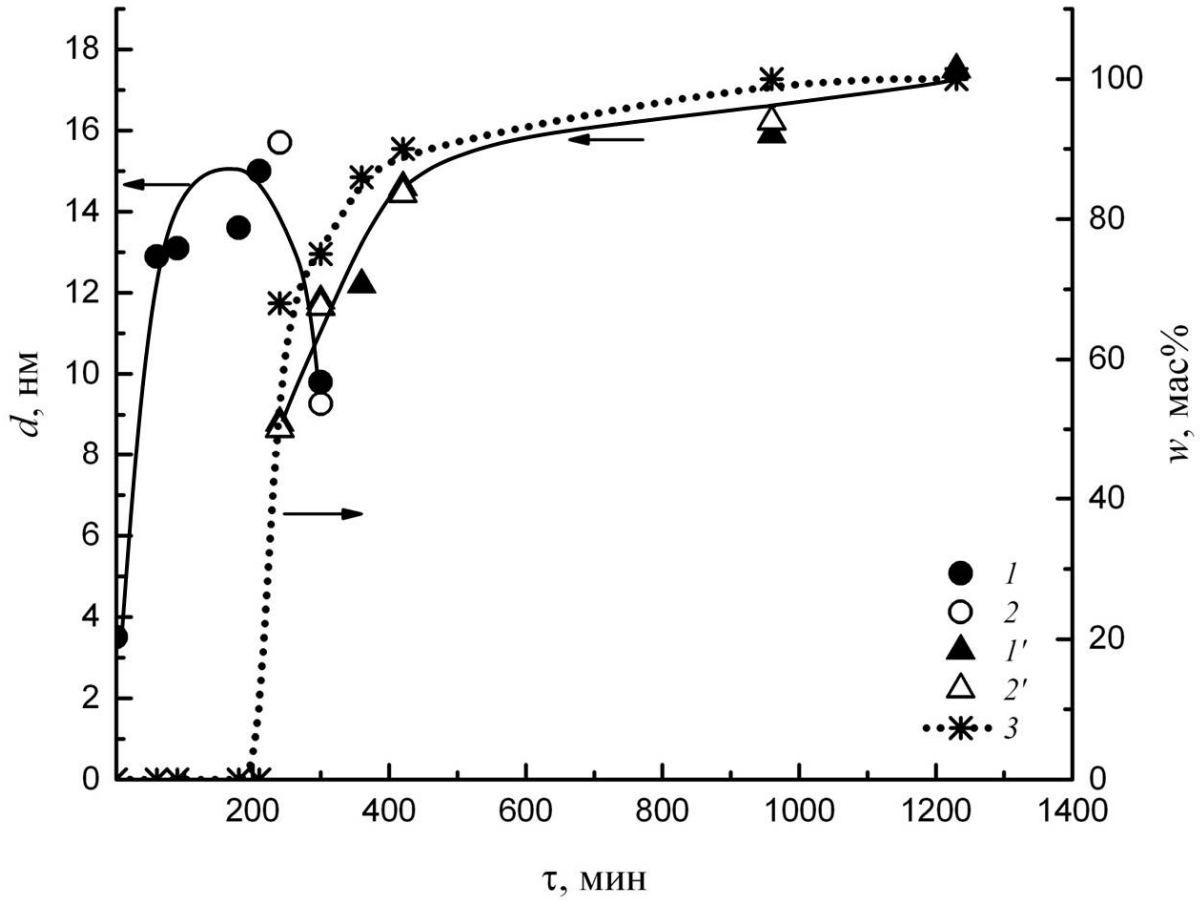
Рисунок 3.14 – Кривые нагрева автоклава по режиму 2

Сравнение результатов по изменению фазового состава ортофосфата лантана при гидротермальной обработке в различных режимах, обеспечиваемых использованием разных способов нагрева гидротермального флюида, показывает, что активная структурная трансформация $h \rightarrow m$-$LaPO_4$ наблюдается только при достижении температуры в автоклаве равной 210°Р. Даже незначительное снижение температуры реакционной среды приводит к практически полному прекращению структурного превращения. Поэтому очень важным является прецизионный контроль температуры в автоклаве в процессе получения m-$LaPO_4$ в гидротермальных условиях. Сравнение температуры перехода h-$LaPO_4$ → m-$LaPO_4$ в гидротермальной среде и на воздухе, определённую, например, в [171, с. 1052], показывает, что переход структуры рабдофана в m-$LaPO_4$ на воздухе происходит при более высокой температуре. Этот факт, формально противоречащий закону действующих масс, показывает, что несмотря на необходимость удаления воды из структуры рабдофана для трансформации ортофосфата лантана в структуру монацита, лимитирующим процессом для перехода h-$LaPO_4$ → m-$LaPO_4$ является, по-видимому, сама структурная перестройка, которая в гидротермальных условиях проходит быстрее благодаря облегчению процесса массопереноса через гидротермальный флюид. Контроль температурного режима в зоне структурной трансформации ортофосфата лантана особенно актуален в случаях, когда необходимо получать

материалы с минимально возможными размерами кристаллитов, так как повышение температуры и продолжительности гидротермальной обработки, как правило, приводит к росту кристаллитов и наночастиц.

На рисунке 3.15 приведены данные зависимости размеров кристаллитов и изменения фазового состава в системе от продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке по режиму 1. До фазового перехода наблюдается активный рост средних значений размеров кристаллитов рабдофана от ~ 3 нм до 16 нм (рисунок 3.15). После начала трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ средний размер кристаллитов со структурой рабдофана уменьшается. Вновь сформировавшиеся кристаллиты со структурой монацита имеют средние размеры 8-9 нм. По мере увеличения доли фазы *m*-$LaPO_4$ в системе средние размеры её кристаллитов также растут. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что в первую очередь трансформируются в структуру монацита частицы *h*-$LaPO_4$, имеющие не самые большие размеры. Сопоставление изменений средних размеров кристаллитов структурных модификаций ортофосфата лантана и доли фаз с продолжительностью термообработки показывает, что решающую роль в механизме трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ играет процесс перекристаллизации через гидротермальный флюид. Влияние состава и температуры гидротермальной среды на скорость трансформационного процесса и изменения средних размеров кристаллов сосуществующих фаз при этом будет иметь решающее значение. Следует отметить наличие необычно длительного для фазовых переходов индукционного периода до начала трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$, что может быть связано как с длительностью выхода гидротермальной среды на температуру, отвечающую удалению воды из структуры рабдофана, так и с возможной необходимостью достижения кристаллами *h*-$LaPO_4$ размеров, при которых устойчивой становится фаза *m*-$LaPO_4$.

На рисунке 3.16 представлены зависимости средних размеров кристаллитов и изменения фазового состава в системе от продолжительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке по режиму 3. Продолжительность полной трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ при микроволновом нагреве гидротермальной среды составляет около 20 минут.

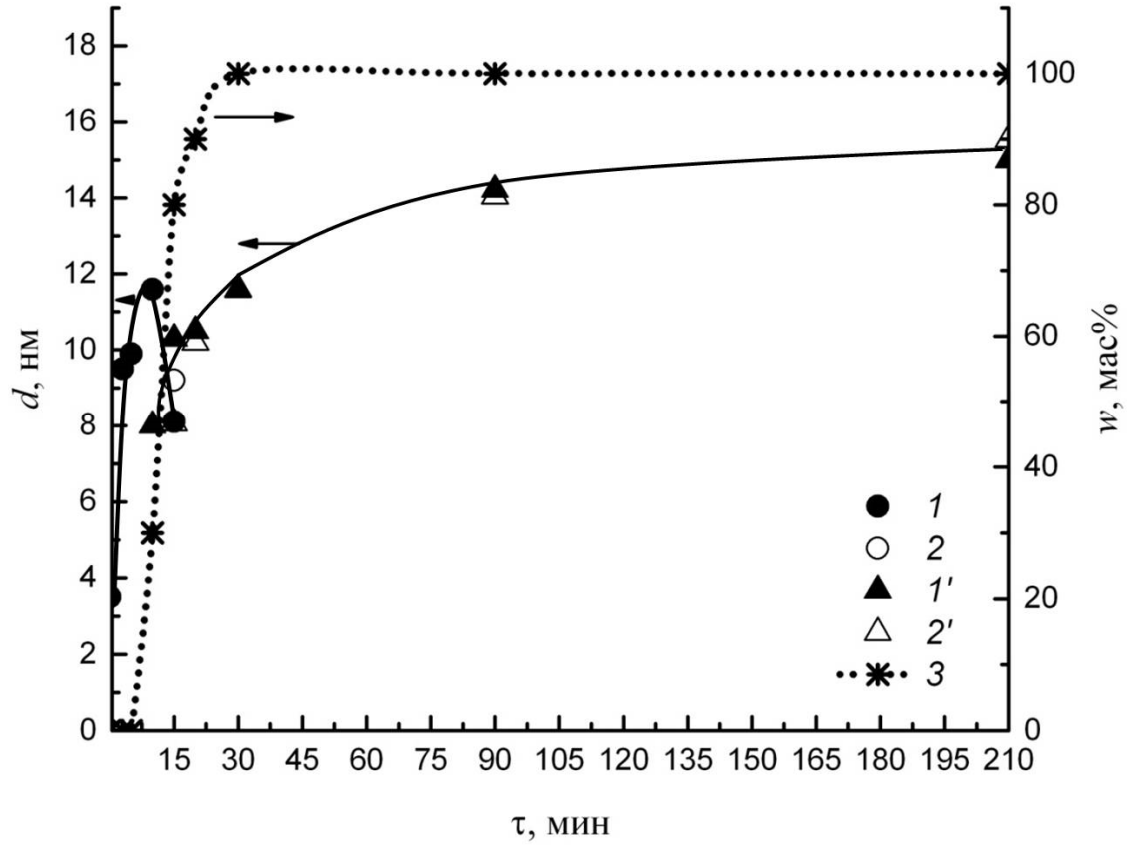


1 – размер кристаллитов структуры рабдофан, определенный по рефлексу (100);
1’ – средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры рабдофан, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов рефлексу (100);
2 – размер кристаллитов структуры монацит, определенный по рефлексу (200);
2’ – средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры монацит, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов рефлексу (200);
3 - доля фазы *m*-$LaPO_4$.

Рисунок 3.15 – Зависимость размеров кристаллитов $LaPO_4$ (*d*), полученных при гидротермальной обработке в режиме 1, и доли фазы *m*-$LaPO_4$ (*w*) от времени изотермической выдержки

Следует отметить, что несмотря на то, что скорость роста и максимальные значения средних размеров кристаллитов, которые достигаются частицами ортофосфата лантана со структурой рабдофана до начала их трансформации в структуру монацита, а также скорость трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ значительно зависят от режима нагрева реакционной среды, средний размер образующихся кристаллитов фазы *m*-$LaPO_4$ на начальном этапе трансформации в обоих случаях остаётся одинаковым, равным 8-9 нм (рисунки 3.15 и 3.16). По-видимому, эта величина соответствует минимально возможному значению

образующихся при структурном переходе *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ кристаллов *m*-$LaPO_4$ [64, с. 219].



1 – размер кристаллитов структуры рабдофан, определенный по рефлексу (100);
1’ – средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры рабдофан, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов рефлексу (100);
2 – размер кристаллитов структуры монацит, определенный по рефлексу (200);
2’ – средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры монацит, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов рефлексу (200);
3 - доля фазы *m*-$LaPO_4$.

Рисунок 3.16 – Зависимость размеров кристаллитов $LaPO_4$ (*d*), полученных при гидротермальной обработке в режиме 3, и доли фазы *m*-$LaPO_4$ (*w*) от времени изотермической выдержки

На рисунках 3.17-3.19 показано распределение кристаллитов по размерам *m*-$LaPO_4$ для образцов, полученных с использованием различных режимов гидротермальной обработки.

Как следует из анализа данных о распределении по размерам кристаллитов $LaPO_4$, полученного с использованием режима 1 (рисунок 3.17), с увеличением времени изотермической выдержки при фазовой трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-

$LaPO_4$ наблюдается увеличение доли кристаллитов *m*-$LaPO_4$ бóльших размеров. При этом распределение кристаллитов по размерам становится более широким. Такой характер изменения распределения кристаллитов по размерам свидетельствует о том, что увеличение доли фазы *m*-$LaPO_4$ при данном режиме гидротермальной обработки связан преимущественно с массопереносом от частиц *h*-$LaPO_4$ к частицам *m*-$LaPO_4$ через гидротермальный флюид.

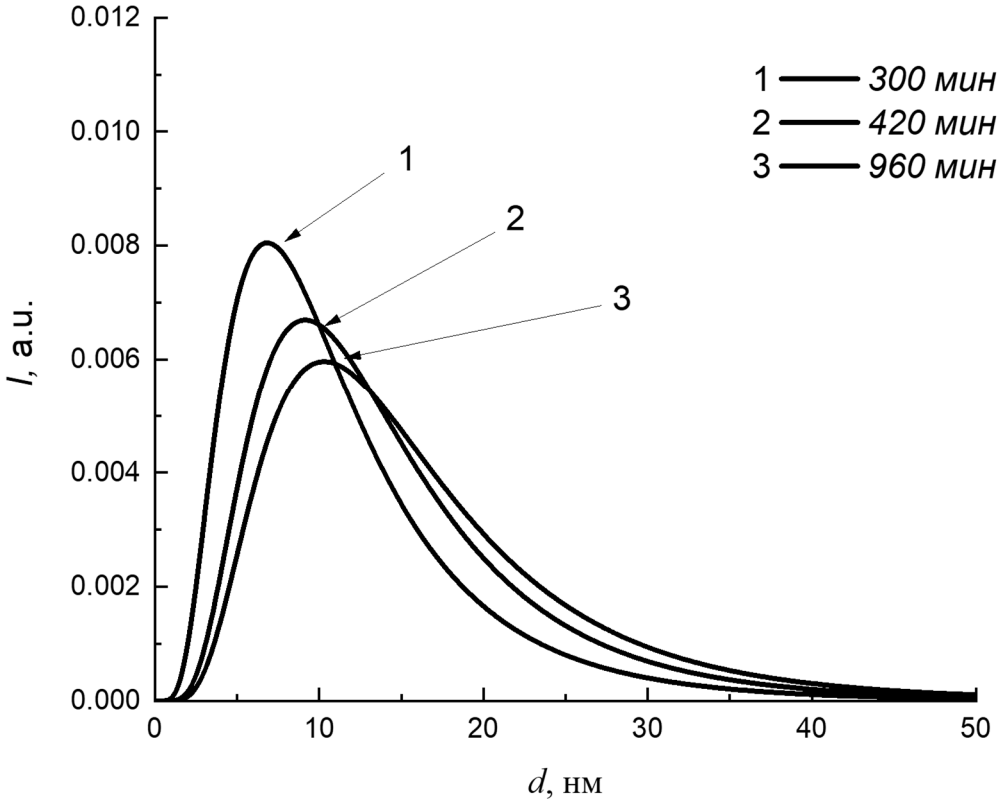


Рисунок 3.17 – Распределение кристаллитов *m*-$LaPO_4$ по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 1

Для режима 2 (рисунок 3.18), когда фаза *m*-$LaPO_4$ образуется на очень раннем этапе гидротермальной обработки, наблюдается другой характер изменения распределения кристаллитов по размерам (рисунок 3.18).

После образования наночастиц *m*-$LaPO_4$ через 30 минут гидротермальной обработки при 210°C других кристаллических фаз в системе не наблюдается (рисунок 3.13). Вместе с тем, после гидротермальной обработки в течение 60 минут при той же температуре увеличивается относительная доля нанокристаллов меньших размеров (рисунок 3.18). Этот факт может быть объяснен кристаллизацией частично сохранившейся в реакционной среде аморфной фазы, образующейся при дегидратации ортофосфата лантана со структурой рабдофана [181]. Дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки приводит к увеличению доли нанокристаллов *m*-$LaPO_4$ бóльших размеров и уширению распределения кристаллитов по размерам, что характерно для процесса роста кристаллов вследствие перекристаллизации через гидротермальный флюид.

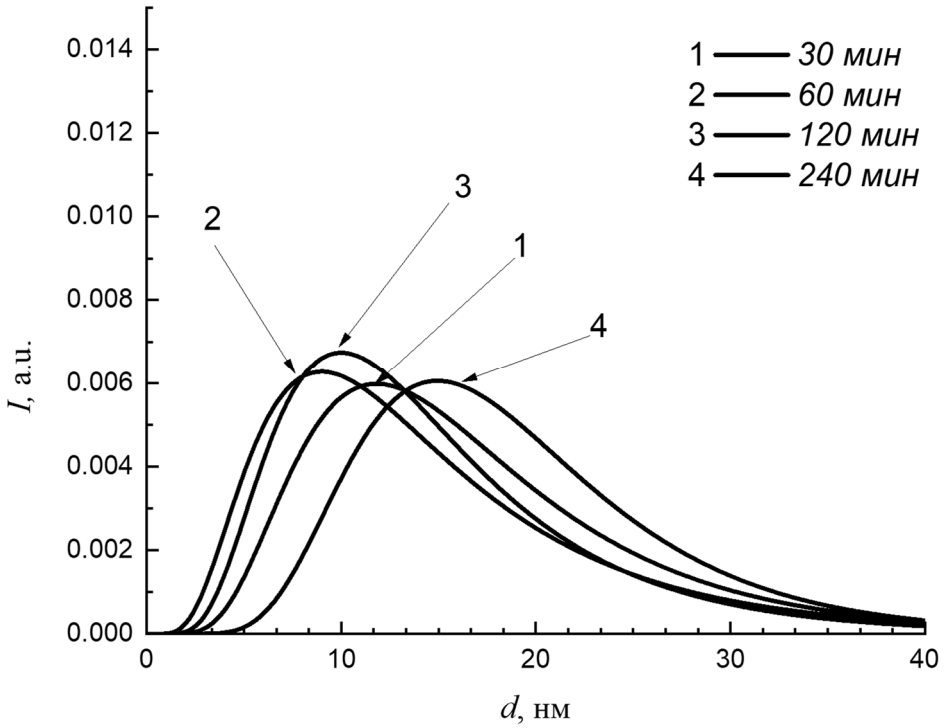


Рисунок 3.18 – Распределение кристаллитов *m*-$LaPO_4$ по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 2

Несколько отличный от описанного выше характер изменения распределения кристаллитов по размерам наблюдается для случая гидротермальной обработки исходного прекурсора при микроволновом нагреве. Если с увеличением продолжительности гидротермальной обработки с 15 минут до 30 минут наблюдается увеличение доли кристаллитов, имеющих бóльшие размеры, то ширина распределения кристаллитов по размерам остается на одном уровне (рисунок 3.19). Этот процесс отвечает перекристаллизации ноночастиц фазы *h*-$LaPO_4$ в наночастицы фазы *m*-$LaPO_4$ (рисунок 3.16). Дальнейшие изменения в распределении кристаллитов по размерам (гидротермальная обработка от 30 минут до 90 минут) характеризуется существенно меньшим темпом изменения средних размеров кристаллитов (рисунок 3.16, 3.19), но наблюдается значительное уширение распределения кристаллитов по размерам (рисунок 3.19). Такое изменение распределения кристаллитов по размерам характерно для перекристаллизации частиц одной фазы, что и подтверждается данными, приведенными на рисунке 3.16. Следует отметить, что использование микроволнового способа нагрева гидротермальной среды приводит не только к увеличению скорости трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ и уменьшению средних размеров кристаллитов фазы со структурой монацита, но и получению нанокристаллов с существенно более узким распределением по размерам.

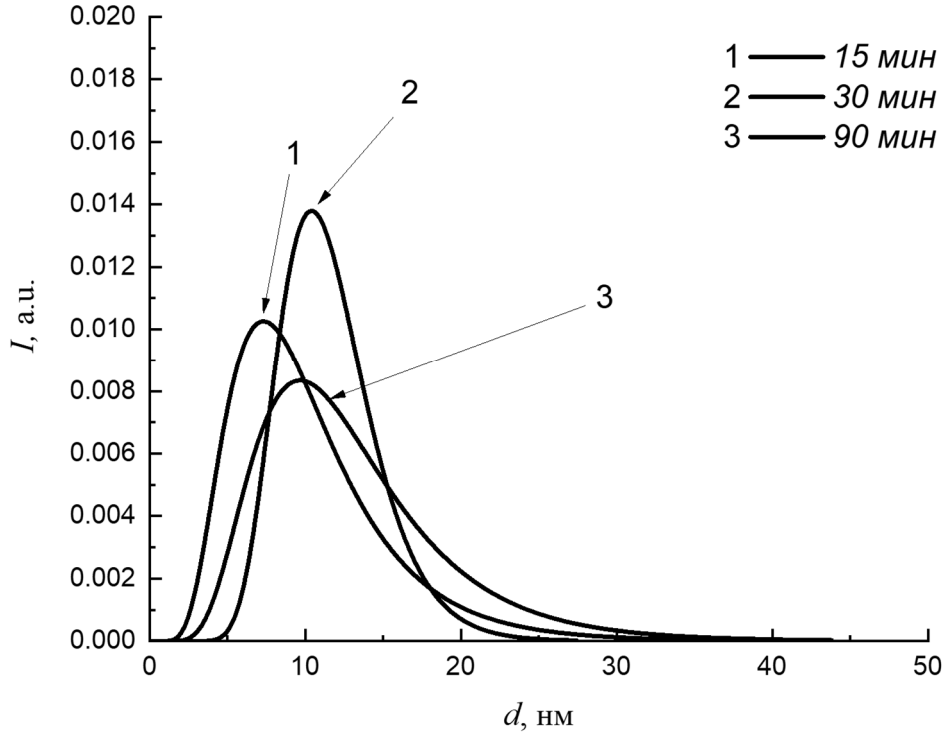


Рисунок 3.19 – Распределение кристаллитов *m*-$LaPO_4$ по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 3

Данные СЭМ показали, что частицы ортофосфата лантана в основном представлены агломератами наностержней (для примера на риР. 8 приведена микрофотография наночастиц *m*-$LaPO_4$, полученных гидротермальной обработкой при 210°С в течение 90 минут с микроволновым нагревом водной дисперсии исходного образца). Результаты статистической обработки данных СЭМ приведены в таблице 3.2 Анализ данных о длине и толщине частиц ортофосфата лантана, а также о величине их аспектного отношения показывает, что если в процессе трансформации *h*-$LaPO_4$ → *m*-$LaPO_4$ наблюдается эффект дробления частиц, то после формирования фазы *m*-$LaPO_4$ происходит только увеличение их размеров. Это позволяет заключить, что для получения частиц *m*-$LaPO_4$ с наименьшими значениями длины и толщины стержней и их агломератов следует заканчивать процесс гидротермальной обработки сразу после окончания фазового превращения.

Анализ данных СЭМ обнаруживает определенную закономерность в характере изменения размерных параметров частиц. Так, если длина и толщина частиц *m*-$LaPO_4$ в зависимости от условий гидротермальной обработки варьируется в широком диапазоне, то аспектное отношение меняется в значительно более узком интервале значений. Это свидетельствует, по-видимому, что рост частиц *m*-$LaPO_4$ происходит за счет срастания наностержней как в направлении их длины, так и в направлениях, перпендикулярных длине. О том, что рост частиц происходит в основном за счет срастания стержней, а не вследствие перекристаллизации, можно утверждать, сопоставляя значения размеров кристаллитов *m*-$LaPO_4$ и частиц, которые они формируют.

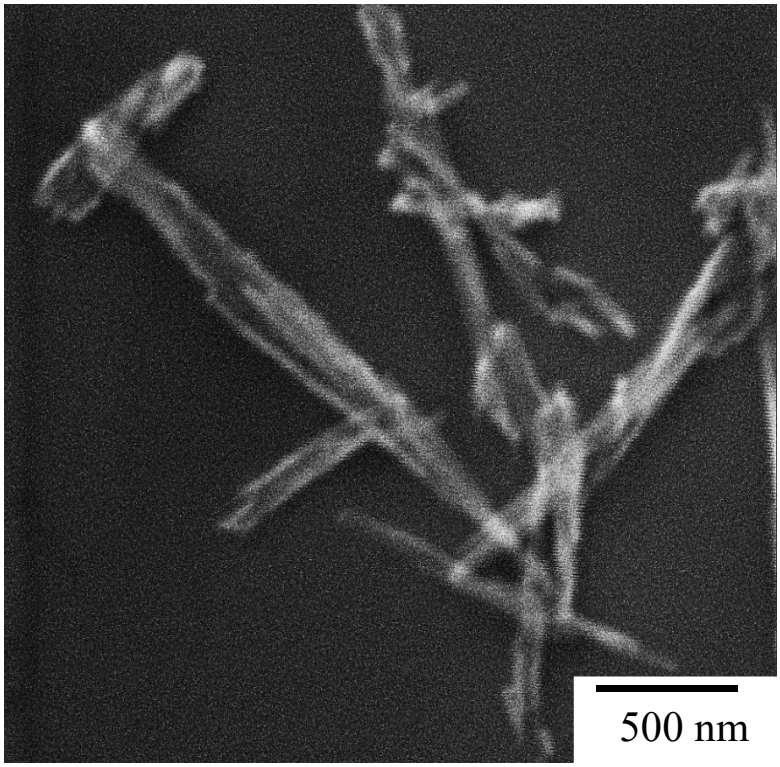


Рисунок 3.20 – Микрофотографии наностержней $LaPO_4$, полученных при гидротермальной обработке по режиму 3, изотермическая выдержка 90 минут

3.2 Гидротермально-микроволновой синтез образцов в системе $LaPO_4$-YPO_4

Установлено что, квантовый выход наноматериалов обычно ниже, чем соответствующих объемных материалов из-за многочисленных дефектов на поверхности наноматериалов. Для решения таких проблем используется легирование материала или получение материала со структурой ядро-оболочка. Оболочка из нелегированного материала вокруг каждой легированной наночастицы может эффективно ограничивать возбуждение ядра и устранять пути безизлучательной релаксации.

Включение легирующих ионов в решетку нанокристаллов и их распределение внутри этих кристаллов обсуждалось в нескольких публикациях.

Как правило, функциональное легирование наноматериала требует, чтобы ионы легирующей примеси замещали ионы металлов решетки-хозяина, то есть чтобы они занимали узлы решетки ионов-хозяев. Чтобы доказать последнее, требуется локальный структурный зонд, который предоставляет информацию о структуре или кристаллическом поле в окрестности иона легирующей примеси [173].

В работе [174] наночастицы типа ядро/оболочка $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ монацита с квантовым выходом ФЛ 70% были синтезированы путем жидкофазного синтеза в координирующих растворителях с высокой температурой кипения, а нанопроволоки ядро/оболочка $CePO_4$:Tb/$LaPO_4$ были синтезированы с использованием гидротермального метода. Лай и др. подготовили YPO_4:Eu

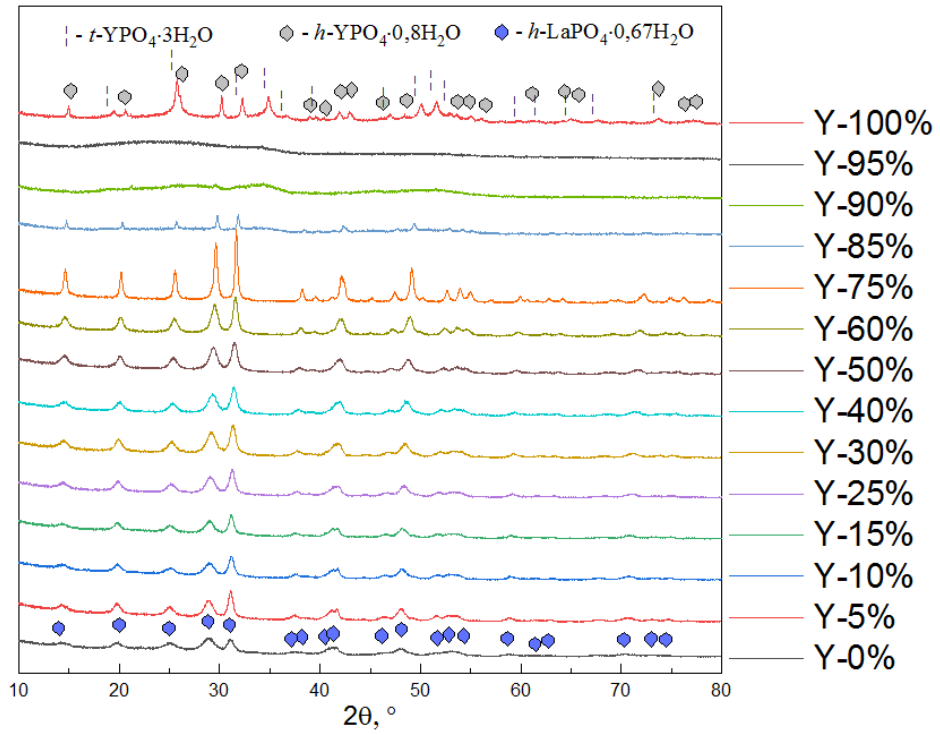
нано/микроструктуры в гидротермальных условиях и исследовали влияние различных органических добавок на кристаллическую структуру. Ли и др. использовали гидротермальный метод для синтеза цветоподобных пучков, подобных микроархитектурам гексагональной призмы YPO_4: Eu, и исследовали влияние кристалличности на люминесцентные свойства [176]. Ливиано и др. применили процесс синтеза с использованием микроволнового излучения для получения мезопористой тетрагональной морфологии линзовидной формы наноразмерных люминофоров YPO_4: RE (RE = Eu, Ce, Tb и Ce, Tb) [176]. Grzyb et al. синтезировал тетрагональные нанокристаллы YPO_4, легированные Yb и Tb, с процессом совместного осаждения и исследовал их люминесцентные свойства при понижении и повышении частоты [177].

Oh, J. S и др. синтезировали наночастицы ядро/оболочка $LaPO_4$:Er/$LaPO_4$, покрытые растворителем жидкофазной реакцией [178]. Полученные наночастицы ядро/ оболочка были охарактеризованы как имеющие однофазную структуру монацита и размеры частиц 7-8 нм с узким распределением. Интенсивность испускания и время жизни наночастиц ядро/оболочка по сравнению с наночастицами $LaPO_4$: Er были увеличены за счет эффективного экранирования оболочкой $LaPO_4$ ядра $LaPO_4$:Er. Когда концентрация легирующих ионов изменилась, морфология продуктов могла быть изменена с микроволосков на микрокапсулы. Между тем механизмы формирования разнообразных микроархитектур были предложены на основе серии нестационарных экспериментов.

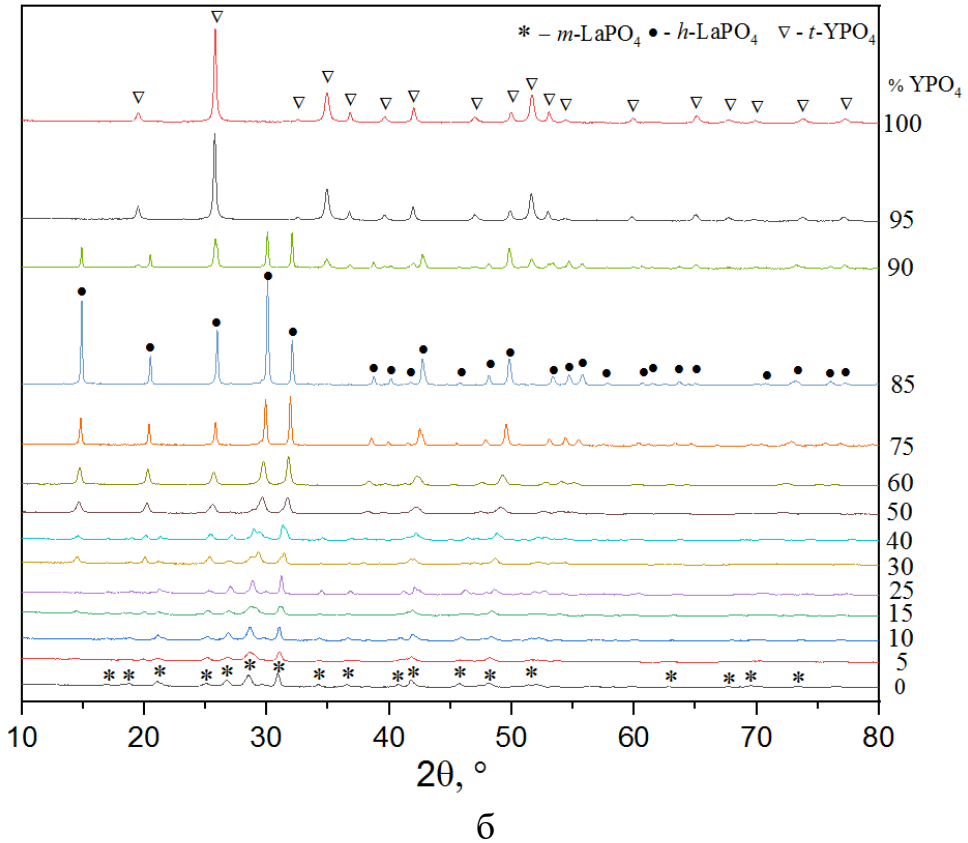
Легирование материалов и получение структур ядро-оболочка считается основным подходом для усовершенствования свойств фосфатных материалов [179]. Рассматривается теория механизма трансформации фаз в зависимости от концентрации легируемого иона, согласно которой большинство ионов легирующей примеси занимают те же узлы решетки, что и в объемном материале, несмотря на малый размер частиц.

Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что для всех образцов $La_{1-x}Y_xPO_4$ (x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.25; 0.40; 0.50; 0.60; 0.75; 0.80; 0.85; 0.90; 0.95; 1) состав соответствовал номинальному в пределах погрешности метода (±1-2%).

На рисунке 3.21а приведены рентгеновские дифрактограммы исходных осажденных образцов $La_{1-x}Y_xPO_4$ до гидротермально-микроволновой обработки, на рисунке 3.21б – после гидротермально-микроволновой обработки в течение 2 часов при 180° С.



а



б

Осажденных образцы $La_{1-x}Y_xPO_4$ (а), образы после гидротермально-микроволновой обработки (б)

Рисунок 3.21 – Рентгеновские дифрактограммы

В исходных образцах при содержании иттрия x = 0–0.85 наблюдается фаза со структурой рабдофана, при x = 0.90 и 0.95 образцы рентгеноаморфны, а в осажденном YPO_4 присутствуют две фазы – тетрагональная фаза со структурой ксенотима $YPO_4 \cdot 3H_2O$ и гексагональная фаза $YPO_4 \cdot 0.8H_2O$.

После гидротермально-микроволнового синтеза в течение 2 часов при 180°C образец $LaPO_4$ имеет фазу монацита ($P2_1/n$, JCPDS № 46-1326). В образцах с x=0.05-0.40 присутствуют как фаза со структурой монацита, так и со структурой рабдофана, В образцах с x=0.5-0.85 кристаллизуется только гексагональная фаза со структурой рабдофана (пространственная группа $P6_222$, JCPDS № 46-1439). Образец с $La_{0.1}Y_{0.9}PO_4$ содержит две фазы: со структурой рабдофана и со структурой ксенотима, а образцы с x=0.95 и x=1 представляют собой тетрагональный ксенотим (пространственная группа $I4_1/amd$ JCPDS № 84-0335 – структура циркона).

На рисунке 3.22 представлены значения размеров кристаллитов, определенные по рефлексам (100) фазы рабдофана, (200) фазы монацита и (200) фазы ксенотима. Данные рефлексы были выбраны для определения размеров кристаллитов, поскольку они не накладывались на другие рефлексы в смеси фаз.

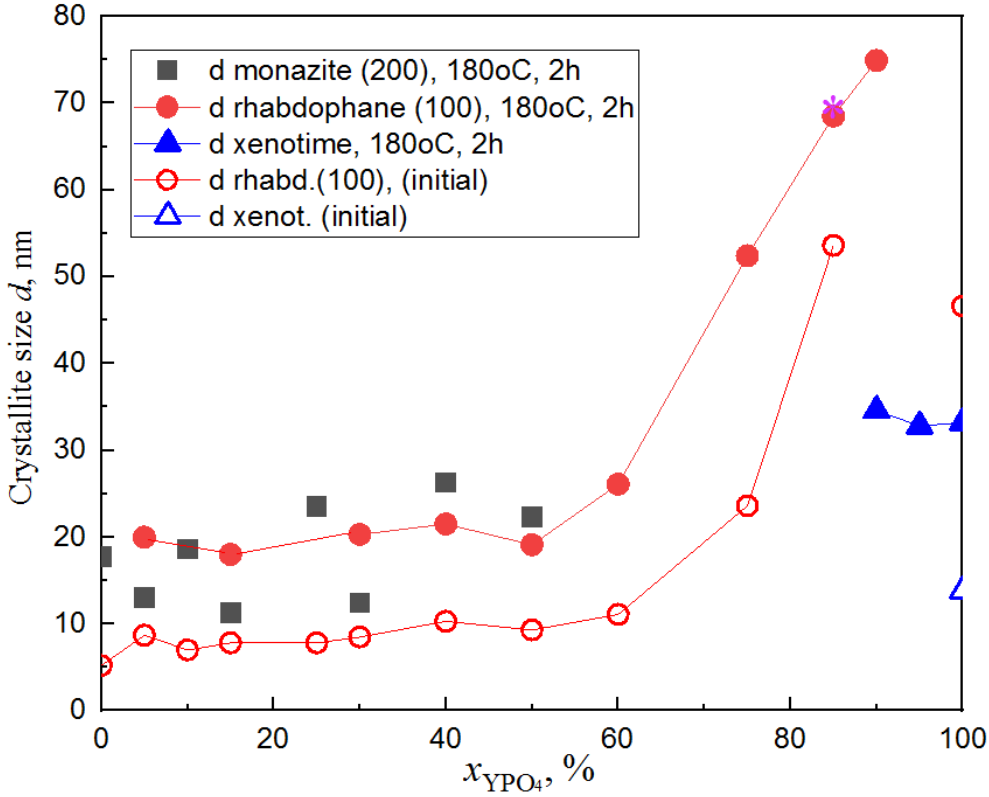


Рисунок 3.22 – Размеры кристаллитов для образцов $La_{1-x}Y_xPO_4$ (полые значки – для образцов до гидротермального синтеза, закрашенные значки – для образцов после гидротермального синтеза)

Размеры кристаллитов для образцов с x= 0-0.6 практически не изменяются и составляют для фазы рабдофана до гидротермального синтеза около 8-10 нм, после гидротермального синтеза около 20 нм. Для образцов с x=0.75 и 0.85

размеры кристаллитов фазы рабдофана существенно выше и увеличиваются от 23 до 53 нм и от 54 до 70 нм, соответственно. Размер кристаллитов фазы ксенотим существенно для исходного образца YPO_4 составляет около13 нм, а после гидротермальной обработки – около 32 нм. Причем на размер кристаллитов ксенотима не влияет включение лантана.

На рисунке 3.23 показано, как изменяются параметры элементарных ячеек фаз.

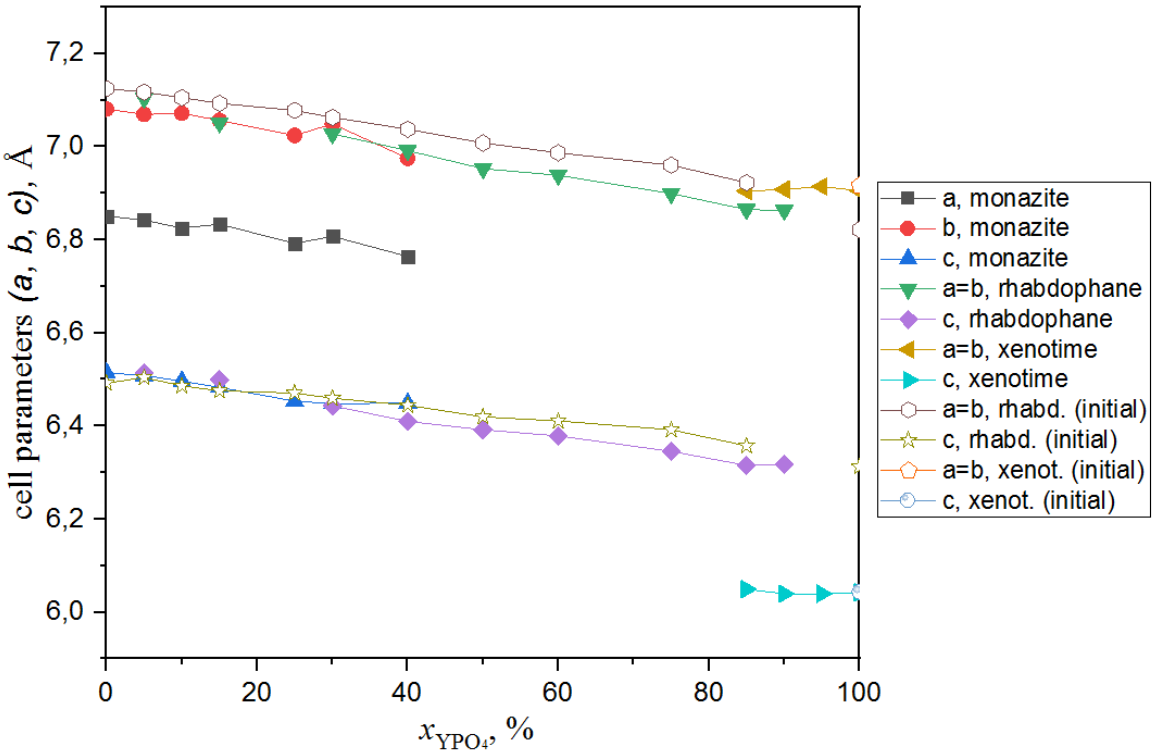
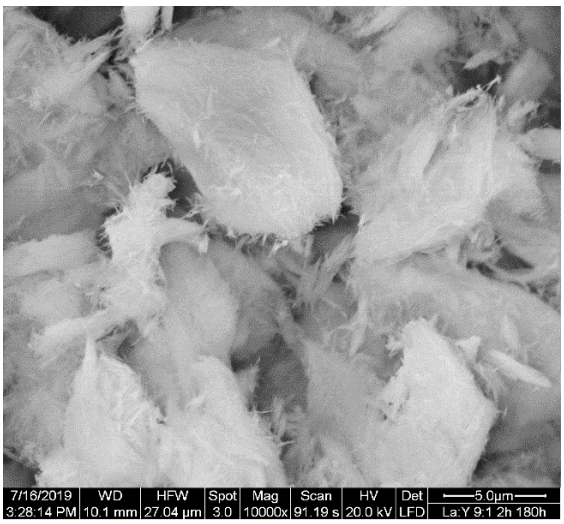


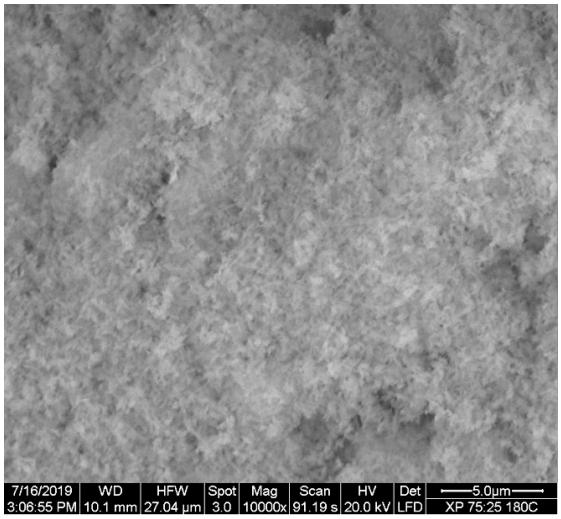
Рисунок 3.23 – Изменение параметров элементарных ячеек фаз.

Параметры элементарных ячеек фаз рабдофана и монацита монотонно уменьшаются с ростом содержания иттрия в образцах, что говорит об образовании твердых растворов и замещению сравнительно небольшими атомами иттрия атомов лантана в кристаллической структуре рабдофана и монацита. Параметры ячейки ксенотима практичеки не изменяются, что может говорить о том, что атомы лантана не входят в структуру ксенотима YPO_4.

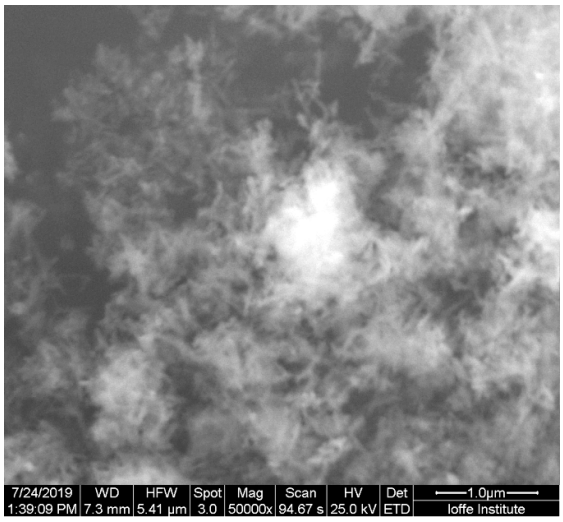
Микрофотографии СЭМ для нескольких образцов после гидротермально-микроволновой обработки представлены на рисунке 3.24.



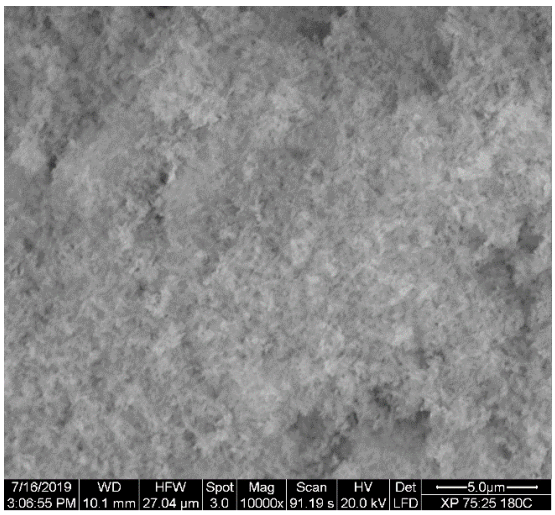
а



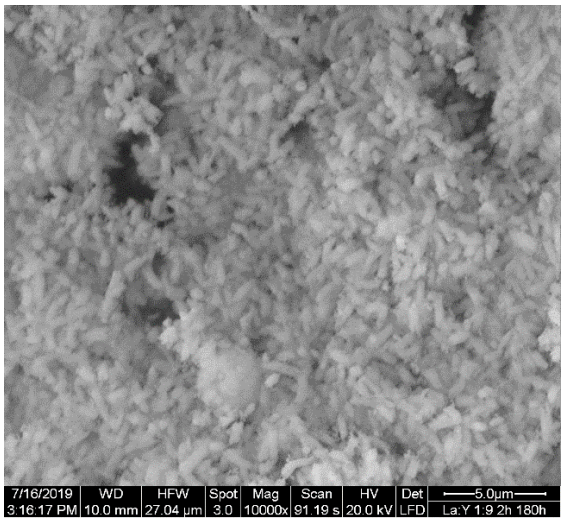
б



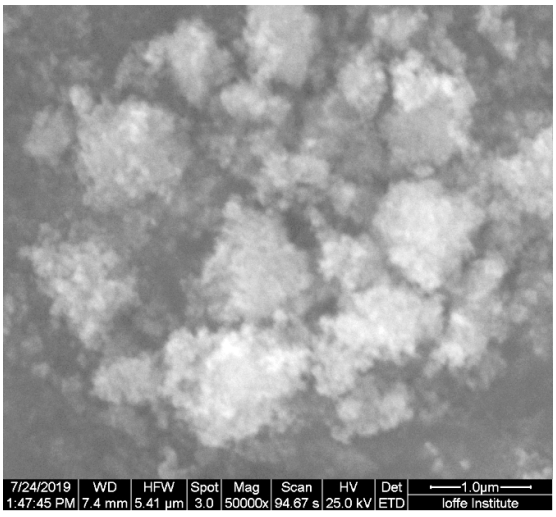
в



г



д



е

$La_{0.90}Y_{0.10}PO_4$ (а); $La_{0.75}Y_{0.25}PO_4$ (б); $La_{0.60}Y_{0.40}PO_4$ (в); $La_{0.25}Y_{0.75}PO_4$ (г); $La_{0.10}Y_{0.90}PO_4$ (д); YPO_4 (е)

Рисунок 3.24 – Микрофотографии СЭМ образцов:

Морфология частиц, как можно видеть из рисунка 3.24 сильно зависит от состава образцов. Образец $La_{0.90}Y_{0.10}PO_4$ игольчатую морфологию, характерную для структуры рабдофана. С увеличением содержания иттрия наностержни становятся короче.

3.3 Получение и свойства керамических образцов из нанопорошков ортофосфатов РЗЭ

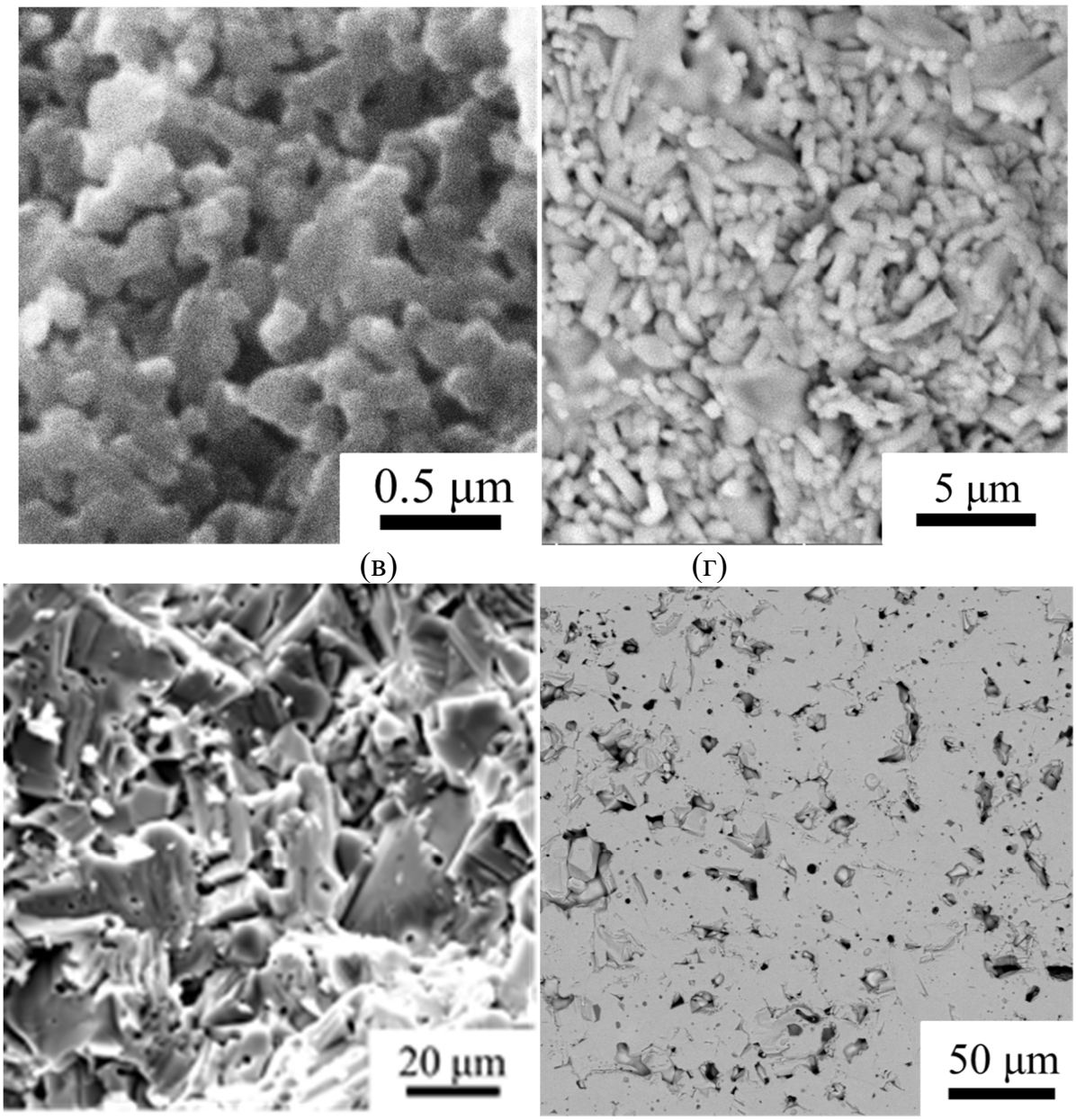
Потенциальная перспективность использования керамики на основе *m*-$LaPO_4$ инициировала изучение процесса спекания нанопорошков ортофосфата лантана. В связи с тем, что, как было показано, переход нанокристаллических порошков на основе *h*-$LaPO_4$ в *m*-$LaPO_4$ наблюдается при температурах около 600°С и при этом размеры кристаллитов остаются приблизительно на одном уровне до температуры 700°С, порошки до спекания подвергали обжигу при 700°С в течение 1 часа. После этого образцы прессовали и спекали при температурах 900, 1100, 1300 и 1500°Р. После спекания анализировались изменения в микроструктуре, плотности, пористости, размерах пор, зёрен и кристаллитов в зависимости от температуры спекания. Соответствующие данные приведены на рисунках 3.25-3.29.

Для анализа изменений в микроструктуре материалов после спекания при различных температурах исследовались данные сканирующей электронной микроскопии. Размеры зёрен определялись по анализу микрофотографий сколов образцов (см., например, рисунок 3.25 а,б,в), а пористость - по соотношению долей темных (поры) и светлых (твердая фаза) полей на аншлифах фрагментов образцов, вырезанных вдоль и поперек оси двустороннего прессования (см., например, рисунок 3.25 г).

Спекание при 900°С приводит к формированию неогранённых агрегатов кристаллитов субмикронных размеров (рисунок 3.26). При этом сами кристаллиты увеличиваются до ~ 60 нм (рисунок 3.27). Общая пористость образцов после спекания при 900°С (рисунок 3.28) находится в области 30%, как по данным анализа микрофотографий, так и рассчитанная по данным овеличине, кажущейся и истинной (рентгеновской) плотности (рисунок 3.29). Увеличение температуры спекания до 1100°С приводит к увеличению как размеров зёрен до микрометровых размеров, так и средних размеров кристаллитов до значений ~ 90 нм [171, с. 1054].

При этом зёрна $LaPO_4$, представляющие собой спеченные агрегаты кристаллитов, не имеют чётко выраженной огранки. Следует отметить, что значительное завышение пористости по данным анализа микрофотографий у этого образца по сравнению с результатами, полученными из анализа соотношения кажущейся и истинной плотности, по-видимому, определяется малой прочностью межзёренных связей, приводящей к выкрашиванию части зёрен при подготовке аншлифов.

(а) (б)



(а) - 900°С, скол; (б) - 1100°С, скол; (в) - 1300°С, скол; (г) - 1500°С, аншлиф

Рисунок 3.25 – Микроструктура образцов, спеченных при разных температурах [171]

Спекание при 900°С приводит к формированию неогранённых агрегатов кристаллитов субмикронных размеров (рисунок 3.26). При этом сами кристаллиты увеличиваются до ~ 60 нм (рисунок 3.27). Общая пористость образцов после спекания при 900°С (рисунок 3.28) находится в области 30%, как по данным анализа микрофотографий, так и рассчитанная по данным овеличине, кажущейся и истинной (рентгеновской) плотности (рисунок 3.29). Увеличение температуры спекания до 1100°С приводит к увеличению как размеров зёрен до микрометровых размеров, так и средних размеров кристаллитов до значений ~ 90 нм.

При этом зёрна $LaPO_4$, представляющие собой спеченные агрегаты кристаллитов, не имеют чётко выраженной огранки. Следует отметить, что значительное завышение пористости по данным анализа микрофотографий у этого образца по сравнению с результатами, полученными из анализа соотношения кажущейся и истинной плотности, по-видимому, определяется малой прочностью межзёренных связей, приводящей к выкрашиванию части зёрен при подготовке аншлифов.

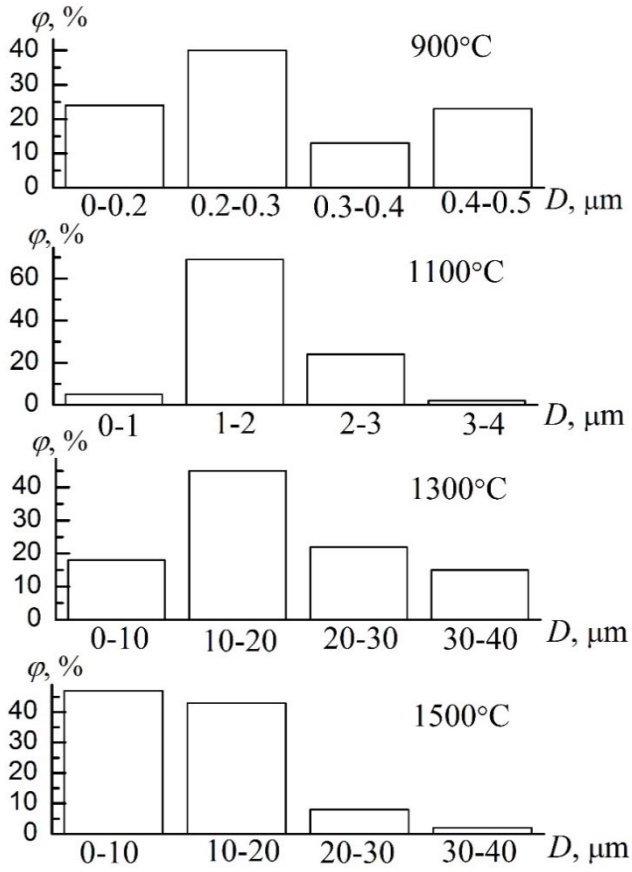


Рисунок 3.26 – Распределение зёрен по размеру для образцов [171, с. 1052]

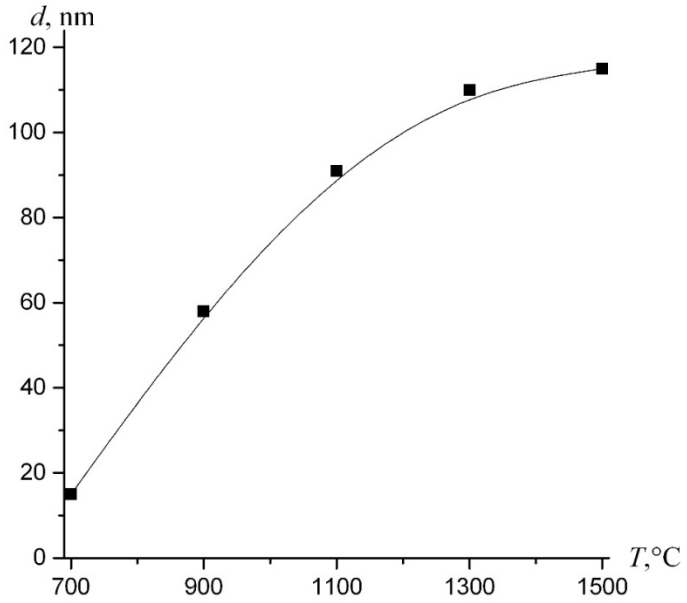
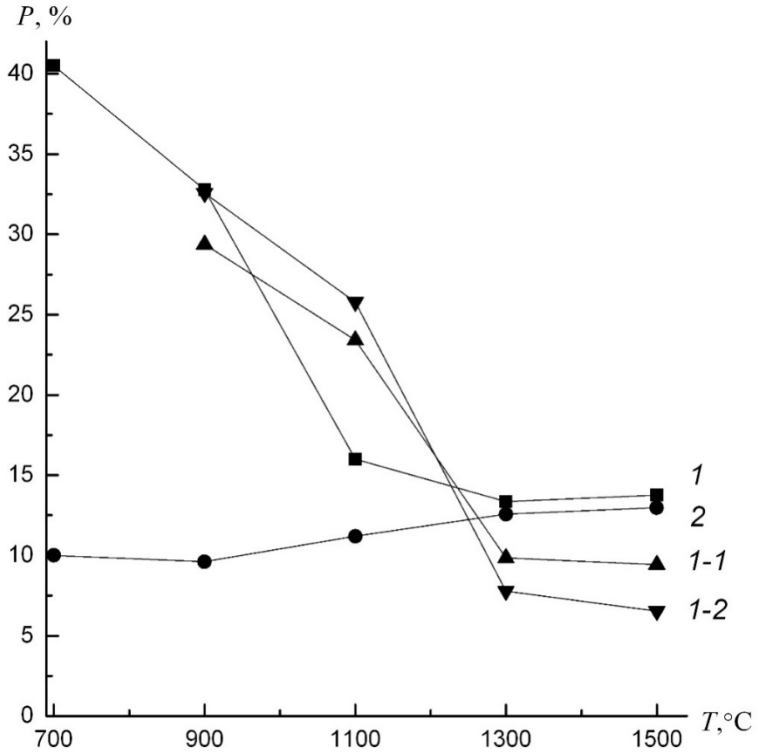


Рисунок 3.27 – Зависимость размера кристаллитов от температуры спекания образцов [171, с. 1052]

Важно отметить, что значение пористости, определенной по данным электронной микроскопии анализом микрофотографий аншлифов вырезанных как параллельно, так и перпендикулярно оси прессования различаются незначительно. Таким образом, можно считать, что спеченный материал на основе *m*-$LaPO_4$ имеет изотропную пористую структуру. Отметим, что если для образцов, спеченных при 900, 1100°C характерна в основном межзёренная пористость, то при спекании при 1300, 1500°C, во-первых, наблюдается значительный рост зёрен - до десятков микрометров (рисунок 3.26) при увеличении средних размеров кристаллитов до 110-120 нм (рисунок 3.27), и во-вторых, появляются внутризёренные поры размером около 1 мкм. Наличие внутризёренных - закрытых пор объясняет некоторое уменьшение плотности образцов, полученной с использованием гелиевого пикнометра, с увеличением температуры спекания (рисунок 3.29).

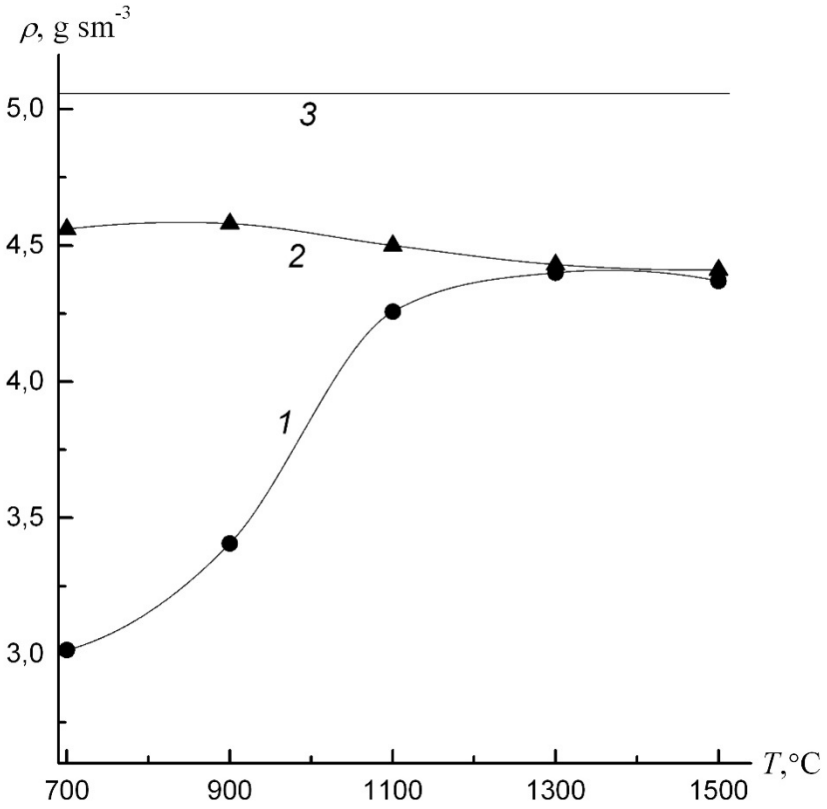


1 - общая, *1-1* - определенная по аншлифу, полученному вдоль оси прессования; *1-2* - определенная по аншлифу, перпендикулярному оси прессования; *2* - закрытая (внутризёренная)

Рисунок 3.28 – Пористость образцов [171, с. 1052]

Следует отметить, что одновременно с резким увеличением размеров зёрен в случаях спекания при температурах 1300°С и выше (рисунок 3.26) наблюдается и появление чётко выраженной огранки зёрен (см. рисунок 3.25в). При этом общая пористость материала, спеченного при 1300 и 1500°С, совпадает с величиной закрытой пористости (рисунок 3.25). Это объясняется тем, что все поры в данных керамических материалах являются в основном внутризёренными (см. рисунок 3.25г).

Таким образом, полученные нанокристаллические порошки на основе $LaPO_4$ со структурой монацита перспективны для получения плотной керамики с закрытыми порами. Керамика с подобной микроструктурой потенциально перспективна для иммобилизации радиоактивных отходов вследствие минимальной возможности их поверхностного выщелачивания.

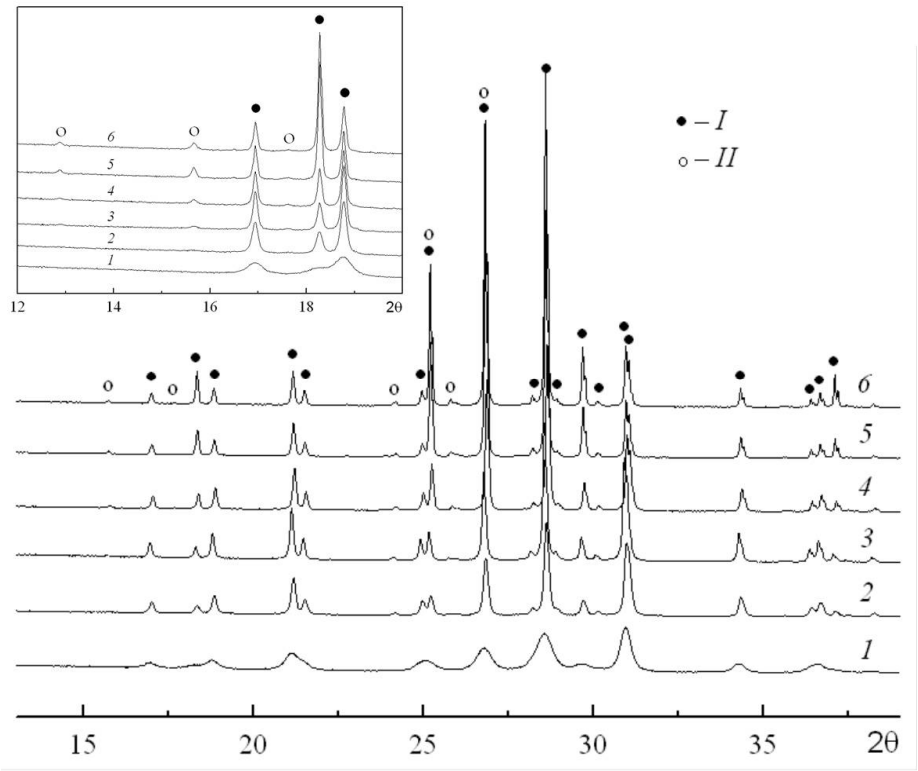


1 - кажущаяся, 2 – определенная с учетом закрытых пор, 3 - истинная (рентгеновская)

Рисунок 3.29 – Плотность образцов [171, 1053]

3.3.1 Синтез и характеризация керамики на основе $LaPO_4$ с включением LaP_3O_9

Данные рентгеновской дифрактометрии образцов приведены на рисунке 3.30. В образце, термообработанном при 700°C, фиксируется только фаза на основе $LaPO_4$ со структурой монацита. Термообработка при 900°C приводит к появлению следовых количеств ромбической фазы на основе LaP_3O_9, наряду с дальнейшей кристаллизацией фазы $LaPO_4$ (рисунок 3.30). После термообработки в диапазоне 1000-1500°C доля фазы LaP_3O_9, определенная по методу Ритфельда, варьируется от 2 до 10 масс. % в зависимости от температуры обжига, а основной кристаллической фазой является $LaPO_4$ со структурой монацита.

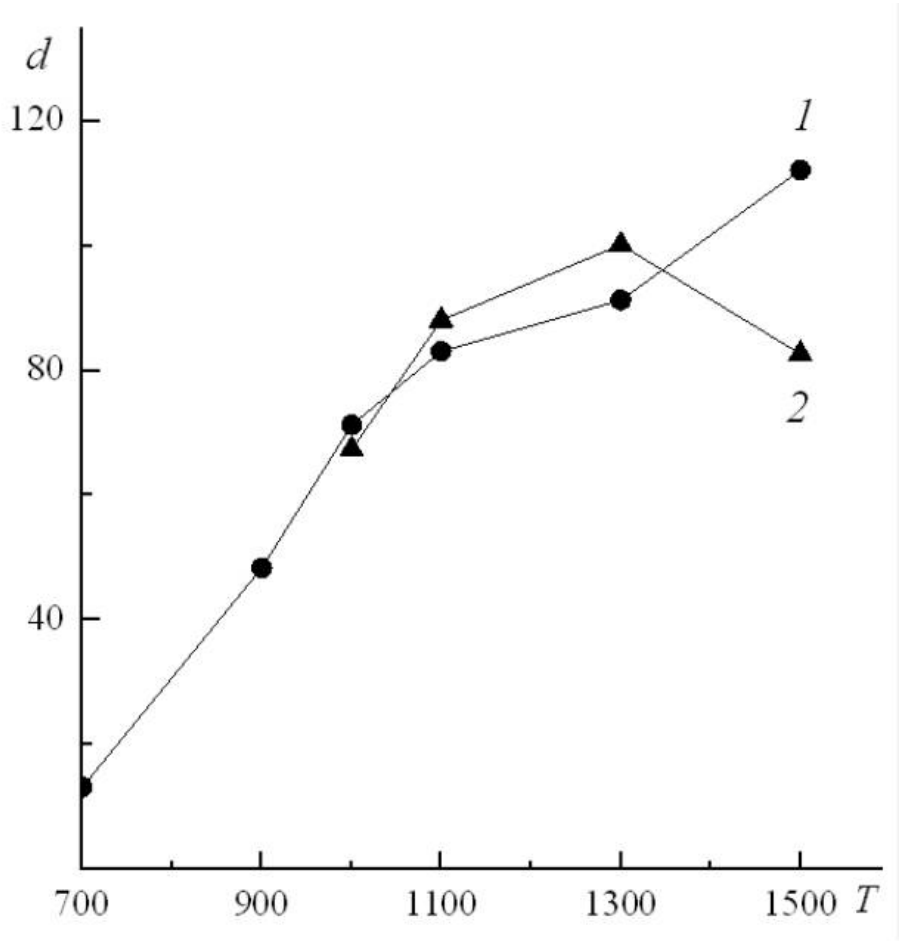


2θ — угол Брегга (град.)
T(°C): *1* — 700, *2* — 900, *3* — 1000, *4* — 1100, *5* — 1300, *6* — 1500.
I — фаза$LaPO_4$ (PDF 01-071-6745), *II* — фазаLaP_3O_9 (PDF 33-0717)

Рисунок 3.30 – Рентгеновские дифрактограммы образцов после термообработки при температурах от 700 до 1500°C. [170, с. 1540]

На рисунок 3.31 приведена зависимость размеров кристаллитов обеих фаз от температуры термообработки. Уменьшение размеров кристаллитов фазы LaP_3O_9 после термообработки при 1300°C объясняется разложением данной фазы с образованием $LaPO_4$ и P_2O_5, что согласуется и с данными [165, 166].

Данные рентгеноспектрального микроанализа образцов, термообработанных при температурах от 700 до 1500°C, показывают, что соотношение элементов P : La в образцах находится в диапазоне (55.5±1.0) : (44.5±1.0) атом.%. Это соотношение соответствует ~ 5.5 мол.% LaP_3O_9, или 8.5±1.5 масР.% LaP_3O_9 и 91.5±1.5 масР.% $LaPO_4$, что хорошо коррелирует с данными количественного рентгенофазового анализа.



1— фаза $LaPO_4$, *2*— фаза LaP_3O_9

Рисунок 3.31 – Зависимость размера кристаллитов *d* (нм) от температуры термообработки *T*(°C). [170, с. 1540]

Изменения в микроструктуре образцов после термообработки при 900, 1000, 1100, 1300 и 1500°C проиллюстрированы на микрофотографиях аншлифов образцов (рисунок 3.32). На основании анализа данных сканирующей электронной микроскопии, полученных в режиме обратного рассеяния электронов, определена объемная доля фазы LaP_3O_9 в образцах. Она составила 7.5±1.0 об.%. Пересчет объемных процентов в массовые дает значение 5.2±1 масР.% LaP_3O_9 и 94.8±1 масР.% $LaPO_4$, что с учетом погрешности измерений коррелирует с результатами, полученными по данным рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. На основании данных об объемных долях сосуществующих фаз и значений рентгеновской плотности фаз ($LaPO_4$ – 5.08 г/см^3, LaP_3O_9 – 3.45 г/см^3) была рассчитана плотность композиции кристаллических фаз полученных материалов – 4.96 г/см^3 [170, с. 1540].

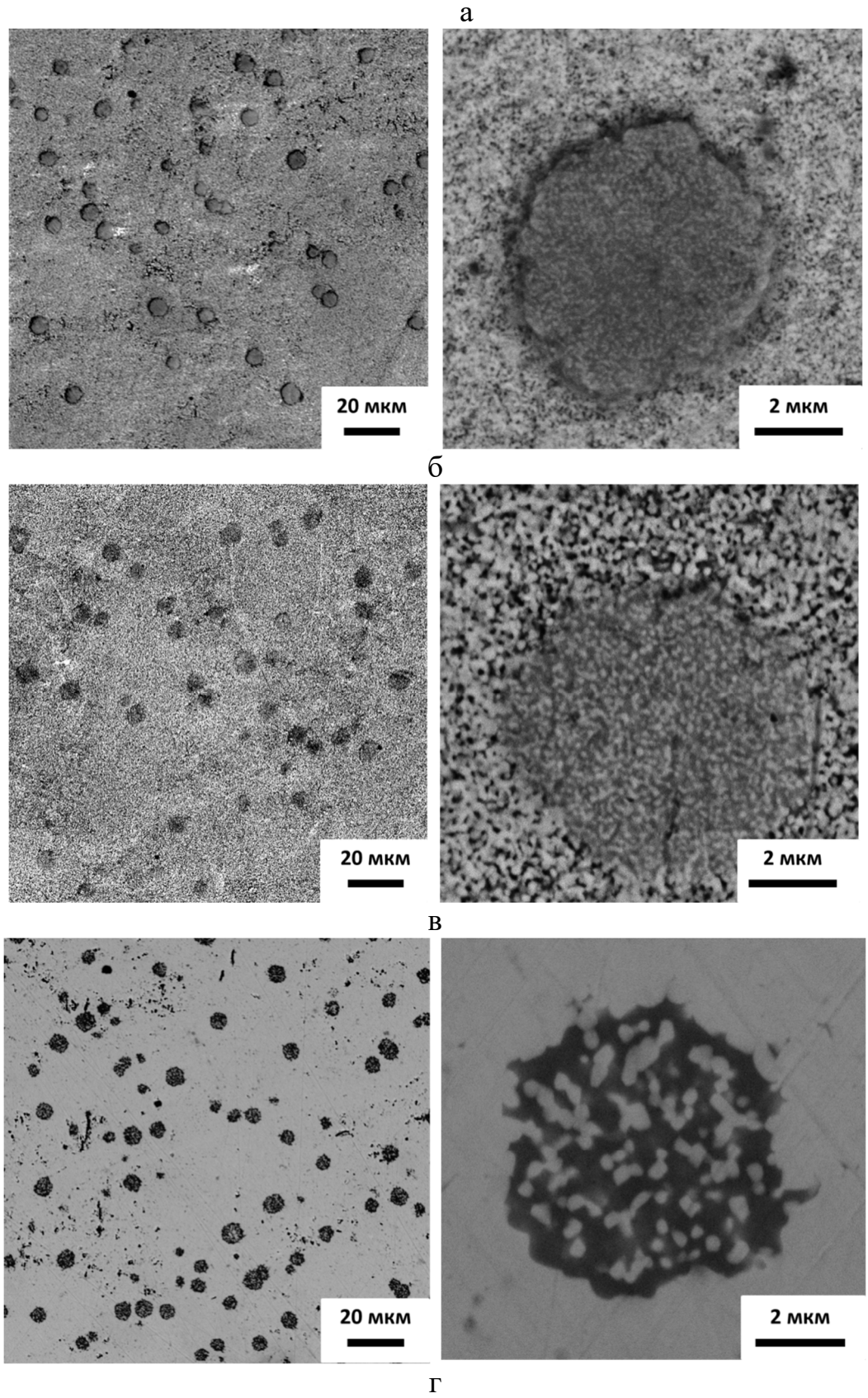


Рисунок 3.32 – Микроструктура образцов, спеченных при разных температурах T_S: а— 900°С, б — 1000°С, в — 1100°С, г — 1300°С, д — 1500°С, лист 1 [170, с. 1541-1542; 180]

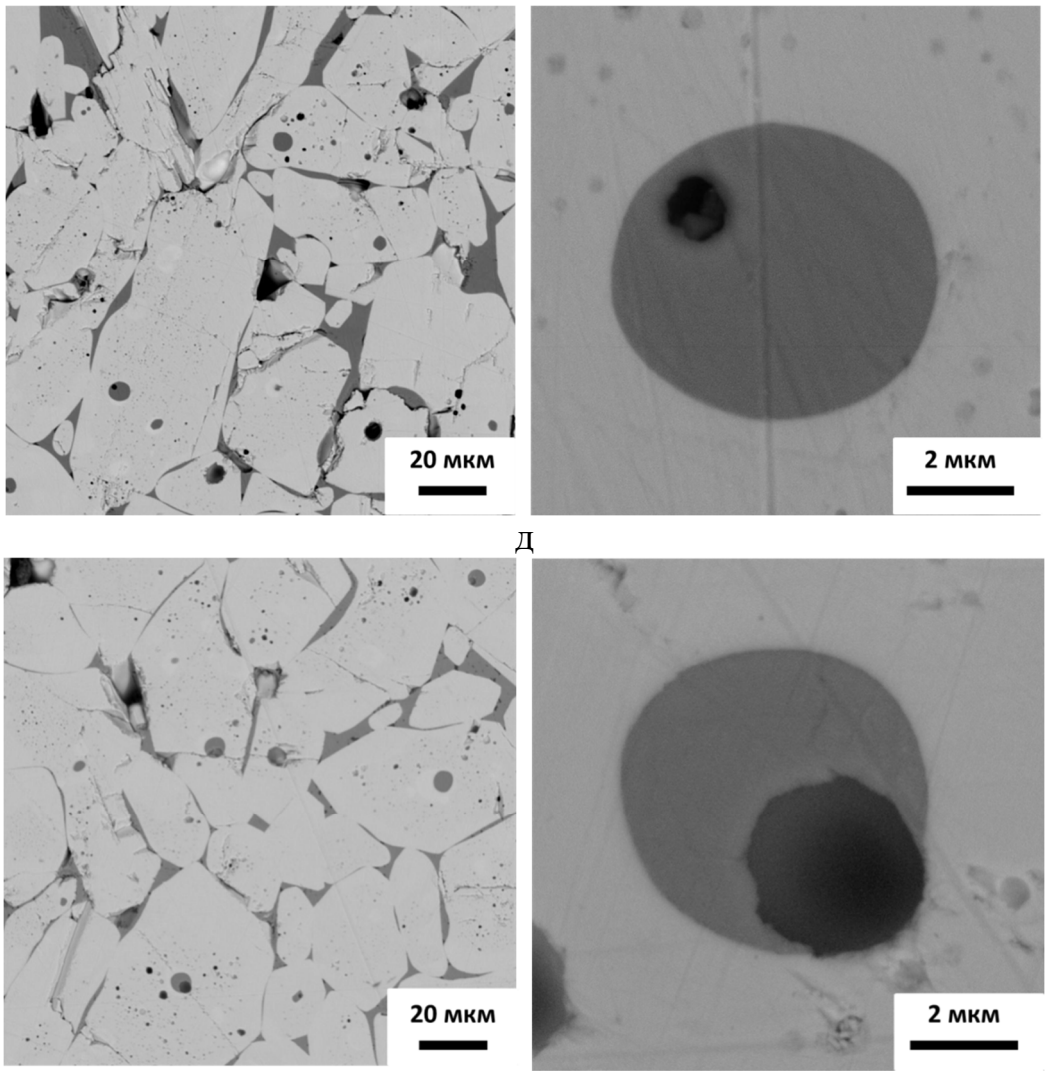
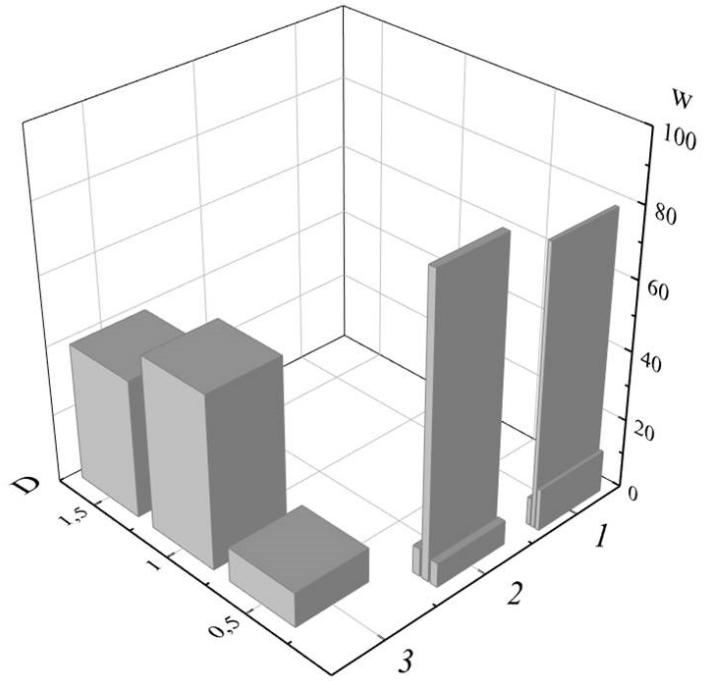


Рисунок 3.32, лист 2

Изменения в микроструктуре образцов после термообработки при 900, 1000, 1100, 1300 и 1500°С проиллюстрированы на микрофотографиях аншлифов образцов (рисунок 3.32). На основании анализа данных сканирующей электронной микроскопии, полученных в режиме обратного рассеяния электронов, определена объемная доля фазы LaP_3O_9 в образцах. Она составила 7.5±1.0 об.%. Пересчет объемных процентов в массовые дает значение 5.2±1 масР.% LaP_3O_9 и 94.8±1 масР.% $LaPO_4$, что с учетом погрешности измерений коррелирует с результатами, полученными по данным рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа. На основании данных об объемных долях сосуществующих фаз и значений рентгеновской плотности фаз ($LaPO_4$ – 5.08 г/см^3, LaP_3O_9 – 3.45 г/см^3) была рассчитана плотность композиции кристаллических фаз полученных материалов – 4.96 г/см^3.

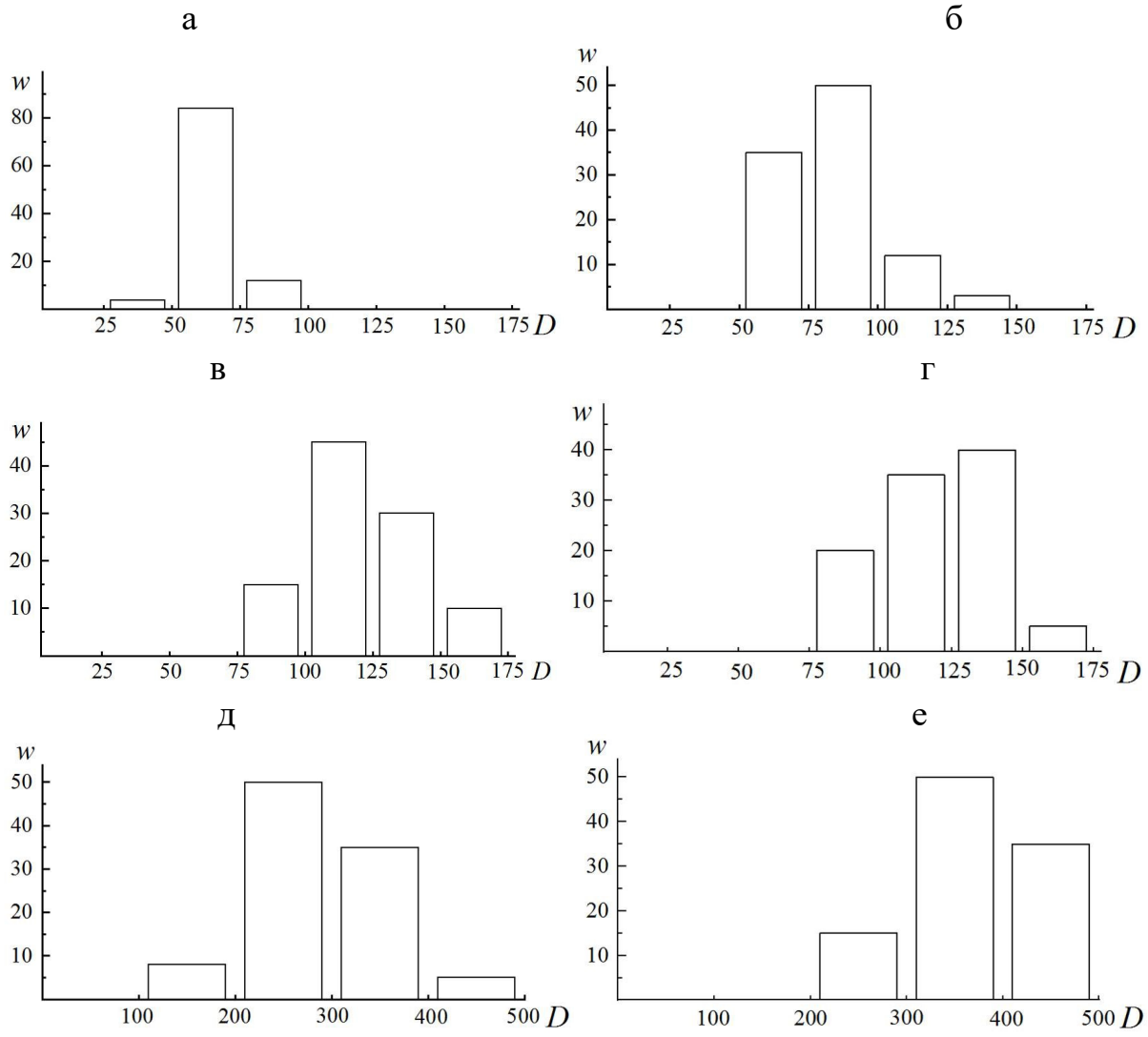


1 — 900°C, *2* — 1000°C, *3* —1100°P. *w* – объемная доля (%)

Рисунок 3.33 – Распределение по размеру *D* (мкм) зерен $LaPO_4$ в образцах (в матрице), спеченных при разных температурах [170, с. 1542]

Термообработка нанокристаллического порошка с размером кристаллитов около 17 нм при 900°C приводит к формированию частиц $LaPO_4$, представляющих собой агрегаты кристаллитов $LaPO_4$ со средним размером около 150 нм (рисунок 3.33). Размер кристаллитов $LaPO_4$ при этом увеличивается до ~ 50 нм (рисунок 3.31). Таким образом, одно зерно $LaPO_4$ состоит в среднем примерно из 30 кристаллитов. На микрофотографии видны округлые вкрапления примесной фазы диаметром около 5-7 мкм, по-видимому, являющейся аморфной или слабо закристаллизованной фазой, так как на дифрактограмме данного образца наблюдаются рефлексы только следового количества кристаллической фазы LaP_3O_9 (рисунок 3.30). Элементный состав данных вкраплений показывает соотношение P : La = 70 : 30. Эти вкрапления, как видно на микрофотографии (рисунок 3.32, *а*), имеют неоднородную структуру, состоящую из светлых и темных зерен. Поскольку светлые зерна по своему контрасту не отличаются от основной фазы $LaPO_4$, можно предполагать, что это кристаллы ортофосфата лантана. Темные зерна, по-видимому, представлены аморфной фазой, состав которой близок к LaP_3O_9 [171, с. 1542].

Распределения по размерам зёрен фаз, расположенных в круглых вкраплениях, приведены на рисунках 3.34, *а* и 3.34, *б*. Общая пористость образцов после термообработки при 900°C (рисунок 3.35), рассчитанная по данным о величине, кажущейся и истинной (рентгеновской) плотности, составляет 37%.

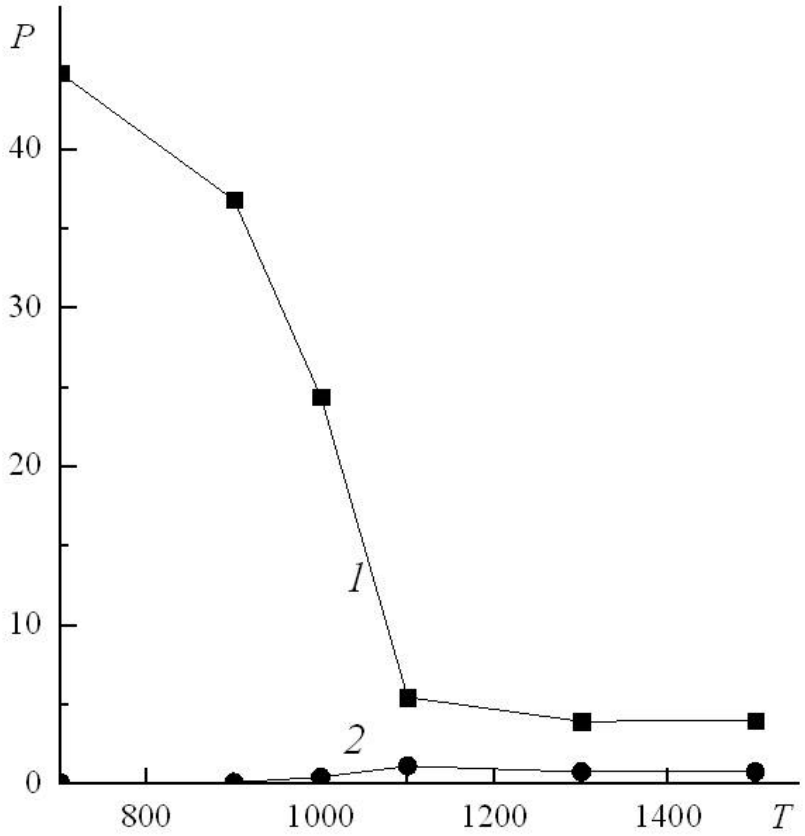


а — $LaPO_4$, 900°C; *б* — LaP_3O_9, 900°C; *в* — $LaPO_4$, 1000°C;
г — LaP_3O_9, 1000°C; *д* — $LaPO_4$, 1100°C; *е* — LaP_3O_9, 1100°P.
w – объемная доля (%)

Рисунок 3.34 – Распределение по размеру *D* (нм) зерен двух фаз $LaPO_4$ и LaP_3O_9 в круглых вкраплениях при различных температурах спекания [170, с. 1543]

Увеличение температуры термообработки образцов до 1000°C приводит к увеличению среднего размера зёрен $LaPO_4$ до 250 нм (рисунок 3.33), возрастают и средние размеры кристаллитов $LaPO_4$ до значений ~ 70 нм (рисунок 3.31). Таким образом, одно зерно $LaPO_4$ состоит в среднем из 40-50 кристаллитов. Также присутствуют округлые вкрапления примесной фазы, размер которых составляет около 5-7 мкм, т. е. размер этих вкраплений не меняется по сравнению с образцами, термообработанными при 900°C. Элементный состав вещества в этих включениях отвечает соотношению P : La = 70 : 30, т. е. также остаётся на том же уровне. На дифрактограмме этого образца (рисунок 3.30) появляются

рефлексы кристаллической фазы LaP_3O_9. Общая пористость образцов после спекания при 1000°С составляет около 25% (рисунок 3.35).



1— общая пористость, *2*— закрытая пористость

Рисунок 3.35 – Зависимость пористости *P* (%) образцов от температуры спекания *T*s (°С) [170, с. 1544]

При увеличении температуры обжига до 1100°С наблюдается активное спекание зёрен на основе $LaPO_4$, средний размер которых увеличивается до ~ 1 мкм (рисунок 3.33). При этом средние размеры кристаллитов $LaPO_4$ возрастают до значений ~ 80 нм (рисунок 3.32), т.е. одно зерно $LaPO_4$ состоит более чем из 1000 кристаллитов. Размер округлых вкраплений и состав вещества в них остаются на том же уровне, что и после термообработки при 900 и 1000°Р. Вместе с тем, общая пористость образцов после спекания при 1100°С существенно уменьшается и составляет около 5 % (рисунок 3.35).

Для образцов, термообработанных при температурах 1300, 1500°С, во-первых, наблюдается значительный рост зёрен – до десятков микрометров (рисунок 3.32, *г*, *д*), при увеличении средних размеров кристаллитов $LaPO_4$ до 90-110 нм (рисунок 3.31), и во-вторых, появляются внутризёренные поры размером около 1 мкм. В описываемых округлых включениях внутри зёрен ортофосфата лантана, размер которых остаётся на том же уровне, что и при более низких значениях температуры обжига, происходят значительные изменения по составу вещества и морфологии. В них появляется округлая пора (рисунок 3.32,

г, *д*), а вещество приобретает состав, отвечающий отношению P : La = 75:25, что соответствует составу фазы LaP_3O_9. Также данная фаза наблюдается на границах зёрен основной фазы – ортофосфата лантана. Закрытая пористость для образцов, спеченных при 1100, 1300 и 1500°C, рассчитанная из сравнения данных по рентгеновской плотности и пикнометрической плотности образца, полученных с использованием гелиевой пикнометрии, составила около 1% (рисунок 3.35), что совпадает со значением, определенным из анализа микрофотографий [171, с. 1544].

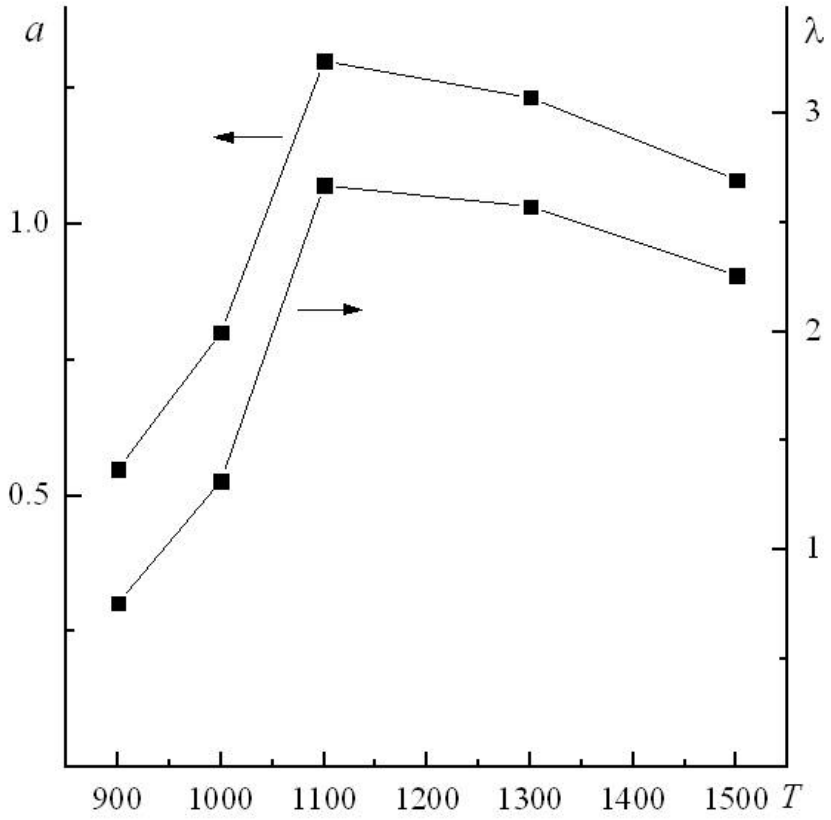


Рисунок 3.36 – Зависимость коэффициентов температуропроводности *a* (мм^2/с) и теплопроводности λ (Вт/м·К) при 25°C от температуры спекания *T*s (°C) [170, с. 1544]

Зависимости коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материалов при *T*= 25°C от температуры обжига образцов имеют сходный немонотонный характер с максимумом при T_S= 1100°C (рисунок 3.36). Возрастание этих величин происходит вследствие существенного уменьшения пористости образцов при их термообработке до температуры T_S = 1100°C (рисунок 3.35). Некоторое уменьшение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности у образцов, полученных обжигом при более высоких температурах, связано, по-видимому, с микроструктурными изменениями в них (рисунок 3.32). Графическая зависимость коэффициента теплопроводности (λ) от пористости (*P*) представлена на рисунке 3.37 Зависимость λ (*P*) в данном случае может быть аппроксимирована функцией:

$\lambda = 3.202(1 - 0.9095 \cdot P)^{3.546}$ Вт/м·К.

Данная зависимость может рассматриваться как некоторое обобщение известных зависимостей теплопроводности от пористости:

$\lambda = \lambda_0 (1 - \alpha P)$,
$\lambda = \lambda_0 (1 - P)^{m}$,

где λ_0 – теплопроводность твёрдой фазы, α и m – некоторые эмпирические константы.

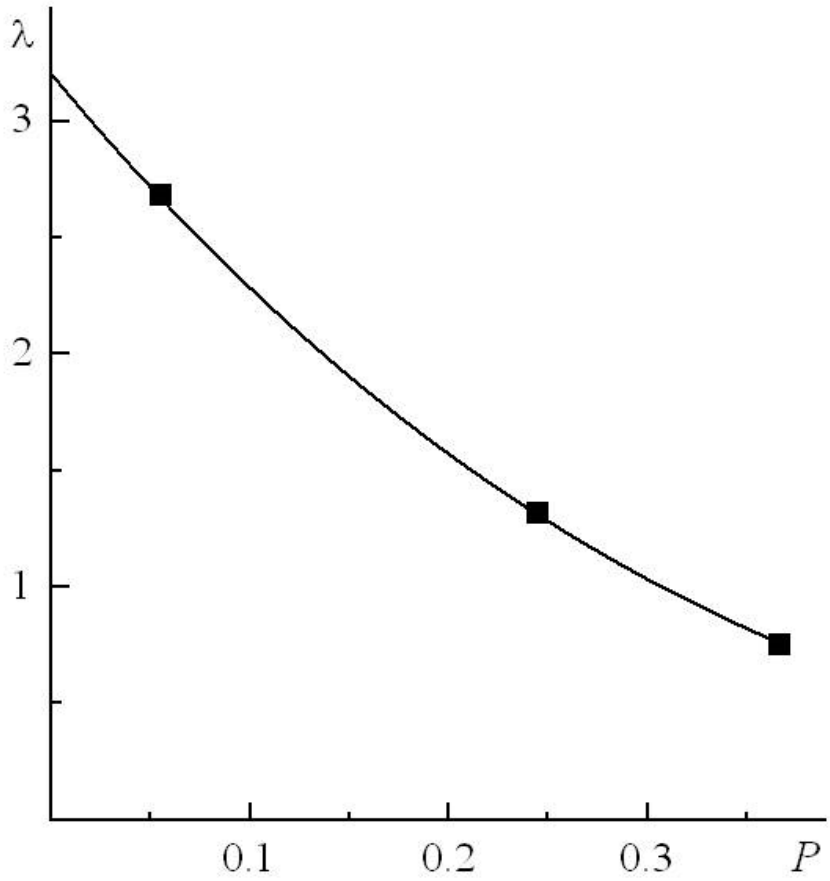


Рисунок 3.37 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ (Вт/м·К, при 25°С) образцов, спеченных при температурах 900, 1000 и 1100°С, от их пористости *P* (%) [170, с. 1544]

Полученные в настоящей работе значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности твёрдой фазы материалов на основе $LaPO_4$ с примесью ~7.5 об.% фазы LaP_3O_9, как можно заключить из сравнения с литературными данными, несколько ниже, чем для материалов на основе $LaPO_4$ без примеси метафосфата лантана (таблица 3.3). По-видимому, указанные различия связаны с известным влиянием примесных фаз и таких морфологических особенностей строения поликристаллических

композиционных материалов, как размер и форма зёрен, характер границ зёрен и фаз на рассеяние фононов [170, с. 1544].

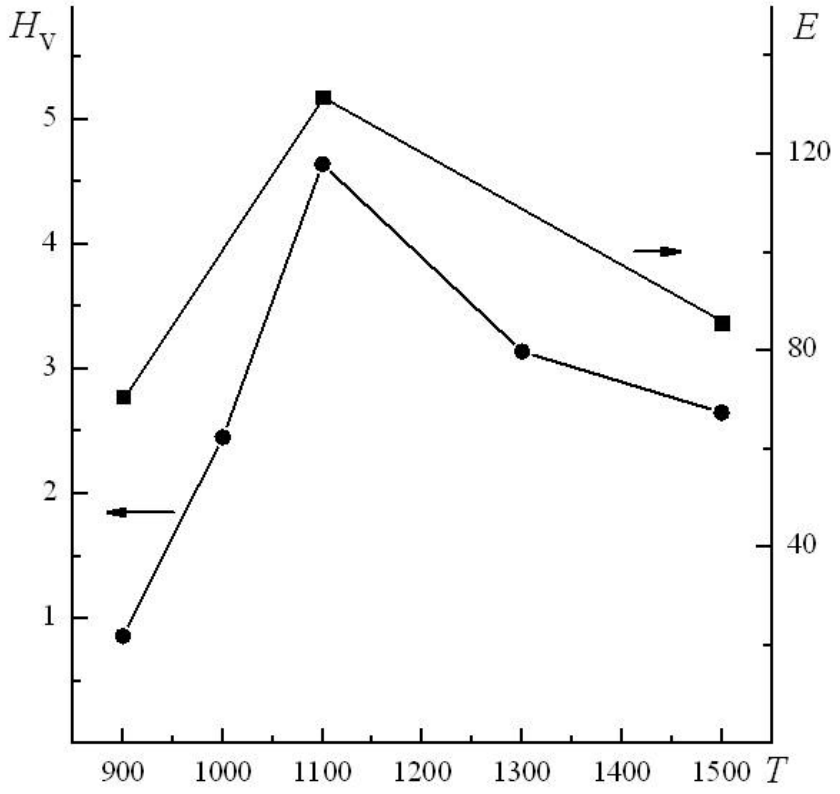
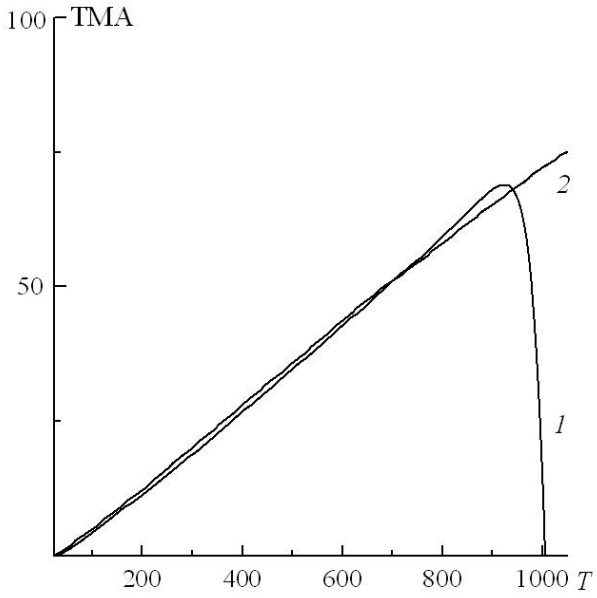


Рисунок 3.38 – Зависимость микротвердости *H*v (ГПа) и модуля Юнга *E* (ГПа) образцов от температуры спекания *T*s (°C) [170, с. 1544]

На рисунке 3.38 приведены зависимости микротвёрдости и модуля Юнга от температуры обжига образцов. Следует отметить, что эти зависимости от температуры термообработки образцов так же, как и зависимость теплопроводности от T_S, имеют немонотонный характер, достигая максимального значения при T_S= 1100°C (рисунок 3.38). Такая зависимость микротвёрдости и модуля Юнга образцов от температуры обжига образцов, по-видимому, также определяется двумя факторами: уменьшением пористости образцов с увеличением значений T_S (рисунок 3.35) и изменением их микроструктуры (рисунки 3.32-3.34). Так значения микротвёрдости и модуля Юнга образцов резко возрастают при увеличении температуры термообработки с 900 до 1100°C (рисунок 3.38), т.е. при существенном уменьшении пористости материалов (рисунок 3.35). Некоторое снижение микротвёрдости и модуля Юнга при T_S = 1300, 1500°C, т.е. в случаях, когда пористость образцов остаётся на одном уровне (рисунок 3.35), может быть связано с существенными микроструктурными изменениями в материале при этих температурах обжига, а именно, с резким увеличением размеров зёрен основной фазы до 50-100 мкм и с трансформацией состава вещества и морфологии округлых включений, содержащих примесную фазу композиционного материала (рисунок 3.32, *г*, *д*).



(*1*) и 1500°С (*2*) без нагрузки.

Рисунок 3.39 – Дилатометрическое измерение образцов, спеченных при 900°С [170, с. 1545]

Трещинностойкость ($К_{1с}$, МПа·м$^{1/2}$) образцов, спеченных при температурах 900, 1100 и 1500°С, рассчитывали по методике, описанной в [150], с использованием полученных в работе значений модуля Юнга, микротвёрдости, и характеристик образующихся трещин при вдавливании индентора. Зависимость трещинностойкости от температуры обжига образцов также имеет максимум при температуре 1100°С, составляя при этой температуре 1.6±0.1 МПа·м$^{1/2}$.

Из данных дилатометрического исследования в температурном диапазоне 25-1050°С получены коэффициенты линейного термического расширения (α_t). Для всех исследуемых образцов коэффициент термического расширения в интервале температур 25–800°С слабо зависит от температуры обжига образцов, а следовательно, от их микроструктурных характеристик, варьируясь в диапазоне 8.0–8.4·10^{-6} 1/К. На рисунке 3.39 приведены кривые термомеханического анализа без нагрузки для образцов, термообработанных при 900 и 1500°С. Вместе с тем, следует отметить, что в литературе в зависимости от технологических условий получения материалов на основе ортофосфата лантана наблюдается более широкое варьирование значений коэффициента линейного термического расширения (таблица 3.3). Возможно, введение примесной фазы – метафосфата лантана, в матрицу на основе ортофосфата лантана оказывает стабилизирующее действие на зависимость коэффициента термического расширения материала от его микроструктурных параметров, определяющихся технологическими особенностями получения материала [182].

Таблица 3.3 – Характеристики материалов на основе ортофосфата лантана [170, с. 1545].

Пористость, %	Размер зерна, мкм	Температуропроводность, $мм^2/с$	Теплопроводность, Вт/м·К	Микротвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Трещиностойкость, $МПа \cdot м^{1/2}$	Коэффициент теплового расширения, 1/К	Условия синтеза, ссылка
5.5	1-1.5	1.3	3.2*	4.6±0.4	132±9	1.6±0.1	$(8.0\text{-}8.4)\cdot10^{-6}$	Спекание, 1100°С, наши данные
≤ 2	1-6	1.629	3.61*					Плазмо-искровое спекание, 1350°С
				3.66	105			Спекание, 1550°С
				5.6±0.4	134±1	1.0±0.1	$(7.5\text{-}10.5)\cdot10^{-6}$	Горячее прессование, 1300°С
				5.0±0.5	151±1			Спекание, 1350°С
2	0.5-5			5.7±0.1		1.4±0.1		Спекание, 1400°С
							$(5\text{-}10)\cdot10^{-6}$	Термообработка, 400 – 1400°С

Примечание: * - Коэффициент теплопроводности пересчитан на материал с пористостью P=0

Прикладные аспекты

Проблема обращения с РАО в настоящее время является одной из ключевых проблем, решение которой во многом определяет перспективы развития атомной энергетики. Актуальными в связи с этим являются вопросы, связанные с надежной и долговременной иммобилизации РАО в керамические с надежной и долговременной иммобилизацией РАО в керамические матрицы [183, 184]. В научной литературе известны работы, в которых показано эффективность включения радиоактивных лантаноидов и актиноидов в матрицы на основе ортофосфатов РЗЭ. Вместе с тем, ряд вопросов связанных с разработкой эффективных технологий материалов на основе ортофосфатов РЗЭ для иммобилизации РАО, остается нерешенным. Так, при использовании твердофазных методов синтеза применяются операции помола реагентов, прессования и высокотемпературного обжига, что приводит к быстрому и практически необратимому загрязнению технологической аппаратуры радионуклидами, а при использовании методов «мягкой химии», в большой степени лишенных характерных для твердофазного синтеза недостатков, на первом этапе, как правило, формируется метастабильные фазы иммобилизации радионуклидов, в которых не может считаться надежной.

Исследование в диссертационной работе направлено на определение технологических параметров синтеза методом «мягкой химии» устойчивых нанокристаллических фаз на основе ортофосфатов РЗЭ были получены результаты, которые имеют не только прикладное значение, но и отвечают на ряд фундаментальных вопросов химии, связанных с особенностью поведения нанокристаллических частиц.

Основные стадии получения керамических материалов на основе ортофосфата лантана показана на рисунке 4.1.

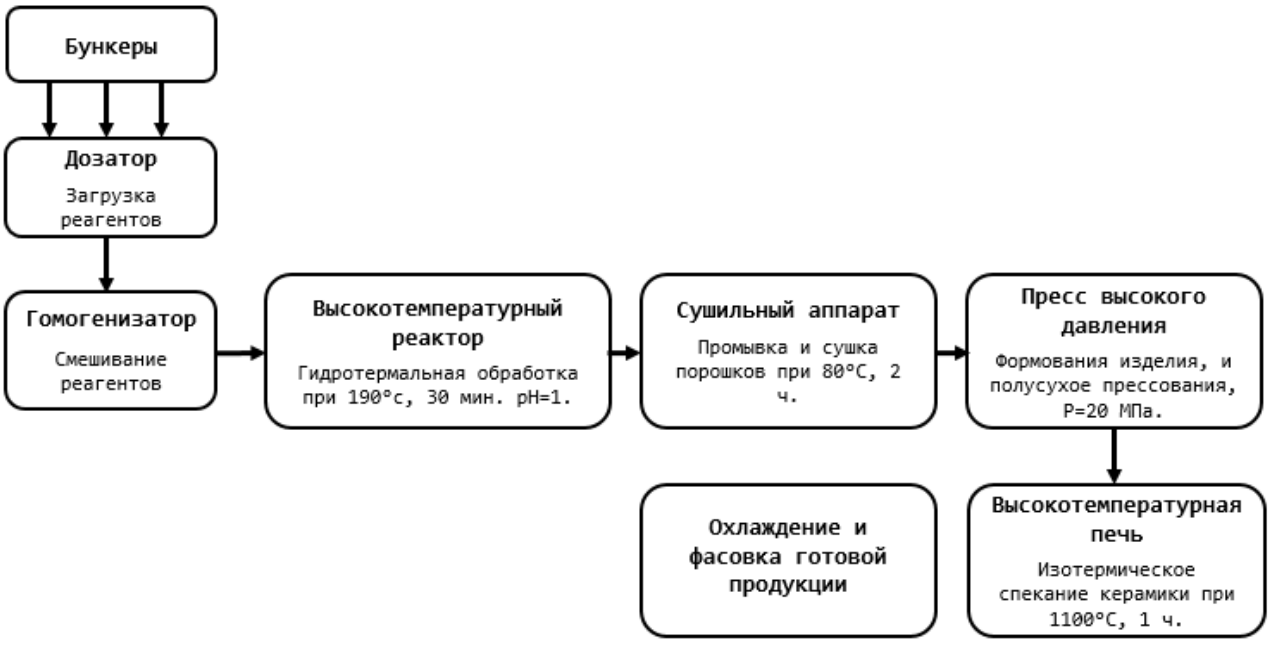


Рисунок 4.1 – Основные стадии получения керамических материалов на основе ортофосфата лантана

Полученные результаты по синтезу фосфата лантана гидротермальным методом и спекание кристаллических керамических материалов имеют практическое инженерное значение, так как материалы на их основе могут быть использованы в качестве материалов для хранения радиоактивных отходов. Благодаря высокому эффективному сечению лантана в совокупности с отличными механическими и физико-химическими свойствами полученные материалы имеют высокую перспективу в использовании их в ядерной энергетики и урановой промышленности для иммобилизации радиоактивных отходов и защиты от ионизирующего излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие результаты и выводы:

1) В гидротермальных условиях получены нанокристаллические частицы ортофосфата лантана с разными морфологическими характеристиками, размерами кристаллитов и кристаллической структурой в зависимости от pH, температуры, времени и метода гидротермальной обработки. Гидротермальная обработка при температуре 190°C и pH=1 приводит к росту высоко анизотропных квазиодномерных наноструктур. Наностержени ортофосфата лантана со структурой монацита формируются по механизму ориентированного срастания и перекристаллизации кристаллитов.

2) Показано, что для обеспечения трансформации гексагонального $LaPO_4$ моноклинную фазу в гидротермальных условиях необходимо проводить обработку при температуре не менее 190°C. Этот эффект может быть связан с торможением процесса дегидратации, что приводит к стабилизации гексагональной фазы. Формирование нанокристаллов *m*-$LaPO_4$ с минимальными размерами около 7-8 нм не зависит от способа гидротермальной обработки, и эти размеры являются минимально возможными для структуры монацита в данных условиях. Процесс определяющий структурную трансформацию после зародышеобразования является массоперенос вещества от частиц гексагонального и аморфного фосфата к кристаллам моноклинного фосфата лантана.

3) Показано, что гидротермальная обработка при микроволновом нагреве гидротермального флюида обеспечивает получение нанокристаллического *m*-$LaPO_4$ с наибольшей скоростью, наименьшими размерами кристаллитов и частиц по сравнению с гидротермальной обработкой при внешнем способе нагрева автоклава.

4) Показано, что при температурах до 500°C нанокристаллический ортофосфат лантана со структурой рабдофана теряет кристаллогидратную воду и при 520-540°C трансформируется в нанокристаллическую фазу со структурой монацита. Переход не связан с изменением размеров кристаллитов, т.е. нанокристаллы безводной фазы ортофосфата лантана со структурой монацита как в момент структурной трансформации, так и до температур 600-700°C остаются размером около 10 нм. До температуры 600°C процесс формирования нанокристаллов $LaPO_4$ как со структурой рабдофана, так и моноцита протекает по механизму зародышеобразования и только после 700°C активируется процесс роста кристаллов.

5) Показано, что при легировании ортофосфата лантана с иттрием, параметры элементарных ячеек фаз рабдофана и монацита монотонно уменьшаются с ростом содержания иттрия в образцах, что говорит об образовании твердых растворов и замещению сравнительно небольшими атомами иттрия атомов лантана в кристаллической структуре рабдофана и монацита. Параметры ячейки ксенотима практичеки не изменяются, что может говорить о том, что атомы лантана не входят в структуру ксенотима YPO_4.

6) Показано, что при получении керамики на основе ортофосфата лантана с примесью фазы LaP_3O_9 спеканием нанокристаллических порошков при 1100°С в материале резко понижается значение пористости до ~5 % при незначительном росте зерен (200-400 нм) и наблюдаются экстремальные значения теплопроводности (λ(25°С)=3,2Вт/м·К), микротвердости (H_v(25°С)=4,6±0,4ГПа), модуля Юнга (E(25°С)=132±9ГПа), трещинностойкости (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1МПа·м$^{1/2}$). Коэффициент термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки материала и составляет (8,2±0,2)·10^{-6} К$^{-1}$.

7) Сравнение данных по теплофизическим, механическим и термомеханическим характеристикам полученных материалов на основе композиции $LaPO_4$ с включением ~7,5 об.% фазы LaP_3O_9 с аналогичными свойствами однофазных материалов на основе ортофосфата лантана показало, что наличие примесной фазы метафосфата лантана не оказывает существенного влияния на возможность использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного материала в диапазоне температур по крайней мере до 1500°С в качестве альтернативы однофазному материалу на основе $LaPO_4$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Errandonea D. High-pressure structural and vibrational properties of monazite-type $BiPO_4$, $LaPO_4$, $CePO_4$, and $PrPO_4$ // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 30, № 6. – P. 654.

2 Wang R., Pan W., Chen J. Properties and microstructure of machinable $Al_2O_3/LaPO_4$ ceramic composites // Ceramics International. – 2003. – Vol. 29, № 1. – P. 19-25.

3 Hikichi Y., Nomura T. Melting temperatures of monazite and xenotime // Journal of the American ceramic society. – 1987. – Vol. 70, № 10. – P. 252-253.

4 Ananthapadmanabhan P. V. Plasma spheroidization and high temperature stability of lanthanum phosphate and its compatibility with molten uranium // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Vol. 113, № 1. – P. 417-421.

5 Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V. Thermal behavior of $LaPO_4 \cdot nH_2O$ and $NdPO_4 \cdot nH_2O$ nanopowders // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol. 102, № 2. – P. 809-811.

6 Bryukhanova K.I., Nikiforova G.E., Gavrichev K.S. Synthesis and study of anhydrous lanthanide orthophosphate (Ln = La, Pr, Nd, Sm) nanowhiskers // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Vol. 7, № 3. – P. 451–458.

7 Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mangalaraja R.V. Porous to dense $LaPO_4$ sintered ceramics for advanced refractories // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, № 9. – P. 15121-15129.

8 Wang R., Pan W., Chen J. Properties and microstructure of machinable $Al_2O_3/LaPO_4$ ceramic composites // Ceramics International. – 2003. – Vol. 29, № 1. – P. 19-25.

9 Wang R., Pan W., Chen J. Microstructure and mechanical properties of machinable $Al_2O_3/LaPO_4$ composites by hot pressing // Ceramics International. – 2003. – Vol. 29, № 1. – P. 83-89.

10 Min W., Daimon K., Matsubara T., Hikichi Y. Thermal and mechanical properties of sintered machinable $LaPO_4$–ZrO_2 composites // Materials research bulletin. – 2002. – Vol. 37, № 6. – P. 1107-1115.

11 Fang Y.P., Xu A.-W., Song R.-Q. Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125, № 51. – P. 16025-16034.

12 McCarthy G. J., White W. B., Pfoertsch D. E. Synthesis of nuclear waste monazites, ideal actinide hosts for geologic disposal // Materials Research Bulletin. – 1978. – Vol. 13, № 11. – P. 1239-1245.

13 Ohtaki K. K. Extended solubility of Sr in $LaPO_4$ monazite // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 293. – P. 44-50.

14 Gallini S. et al. Impedance spectroscopy and proton transport number measurements on Sr-substituted $LaPO_4$ prepared by combustion synthesis // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 162. – P. 167-173.

15 Pimpalshende D. M., Dhoble S. J. Synthesis and luminescent performance of $LaPO_4$: Dy nanophosphor // Adv. Mater. Lett. – 2014. – Vol. 5. – P. 688-691.

16 Shaik N.P., Poornachandra Rao N.V., Murthy K.V.R. Photoluminescence properties of Eu $^{+3}$, Ce $^{+3}$ doped $LaPO_4$ phosphors. // Advanced Materials Letters. – 2014. – Vol. 5, № 12. – P. 722-727.

17 Gallini S., Jurado J. R., Colomer M. T. Combustion synthesis of nanometric powders of $LaPO_4$ and Sr-substituted $LaPO_4$ // Chemistry of materials. – 2005. – Vol. 17, № 16. – P. 4154-4161.

18 Osipov A. V. Preparation and thermal transformations of nanocrystals in the LaPO $_4$-LuPO $_4$-H $_2$ O system // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, № 4. – P. 431-435.

19 Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Popova V.F., Maslennikova T.P., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A. Synthesis of nanopowders and physicochemical properties of ceramic matrices of the $LaPO_4$–YPO_4–(H_2O) and $LaPO_4$–$HoPO_4$–(H_2O) systems // Rus. J. Appl. Chem. – 2017. – Vol. 90, № 1. – P. 28−30

20 Byrappa K., Devaraju M.K., Paramesh J.R. Hydrothermal synthesis and characterization of LaPO 4 for bio-imaging phosphors // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43, № 7. – P. 2229-2233.

21 Schatzmann M. T., Mecartney M. L., Morgan P. E. D. Synthesis of monoclinic monazite, LaPO 4, by direct precipitation // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19, № 32. – P. 5720-5722.

22 Colomer M. T., Díaz-Guillén J. A., Fuentes A. F. Nanometric Sr-Doped LaPO4 Monazite: Synthesis by Mechanical Milling, Characterization, and Water Incorporation on its Structure // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93, № 2. – P. 393-398.

23 Bregiroux D., Audubert F., Bernache-Assollant D. Densification and grain growth during solid state sintering of $LaPO_4$ // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35, № 3. – P. 1115-1120.

24 Gleiter H. Nanostructured materials // Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33. – P. 223-315.

25 Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений // Успехи химии – 1994. – Т.63, №5. – С. 431-438.

26 Bryukhanova K. I., Nikiforova G. E., Gavrichev K. S. Synthesis and study of anhydrous lanthanide orthophosphate (Ln= La, Pr, Nd, Sm) nanowhiskers // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2016. – Vol. 7, № 3.

27 Масленникова В.П., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева Р.К., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Синтез, взаимная растворимость и термическое поведение нанокристаллов в системе $LaPO_4$-YPO_4-H_2O // Физика и химия стекла. – 2010. – Vol.36, № 3. – P.436-442

28 Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. Thermal behavior of $LaPO_4 \cdot nH_2O$ and $NdPO_4 \cdot nH_2O$ nanopowders // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol. 102. – P. 809-811.

29 Zhang Y. W. et al. General synthesis and characterization of monocrystalline lanthanide orthophosphate nanowires // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2003. – V ol. 2003, № 22. – P. 4099-4104.

30 Runde W., Neu M. P. Actinides in the Geosphere // The chemistry of the actinide and transactinide elements. – Springer, Dordrecht, 2010. – P. 3475-3593.

31 Cowart J. B., Burnett W. C. The distribution of uranium and thorium decay-series radionuclides in the environment—a review //Journal of Environmental Quality. – 1994. – Vol. 23, № 4. – P. 651-662.

32 Gascoyne M. Geochemistry of the actinides and their daughters //Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. 2. ed. – 1992.

33 Cowan G. A., Adler H. H. The variability of the natural abundance of 235U //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1976. – Vol. 40, № 12. – P. 1487-1490.

34 Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Blanc P. L. Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: A review of the conditions and results of a “critical event” in a geologic system //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – Vol. 60, № 23. – P. 4831-4852.

35 Degueldre, C. Identification and Speciation of Actinides in the Environment. In The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 4th ed.; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, – 2010, – P. 3013−3085.

36 Maher K., Bargar J. R., Brown Jr G. E. Environmental speciation of actinides // Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol. 52, № 7. – P. 3510-3532.

37 Lutze W., Ewing R. C. Radioactive waste forms for the future. – 1988.

38 Status and Trends in Spent Fuel and Radioactive Waste Management, IAEA Nuclear Energy Series No. NW-T-1.14, – 2018.

39 Cochran R. G. et al. The nuclear fuel cycle: analysis and management. – American Nuclear Society, 1990.

40 IAEA. Classification of radioactive waste: General Safety Guide GSG-1. IAEA, Vienna, –2009.

41 Ojovan M. I., Lee W. E. Immobilization of radioactive wastes in glass //An introduction to nuclear waste immobilisation. – 2005. – Vol. 2. – P. 245-282.

42 IAEA. Application of the concepts of exclusion, exemption and clearance //Safety Standards Series No. RS-G-1.7. – 2004.

43 IAEA S. Methodology for Radioactive Waste Characterization, IAEA Nuclear Energy Series. – IAEA-TECDOC-1537, 2007.

44 Burclova J. et al. Categorizing operational radioactive wastes //IAEA TECDOC-1538, IAEA, Vienna. – 2007.

45 Ключников А. А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. – ИПБ АЭС НАН Украины, 2005.

46 Edwards R. Nuclear gold falls through the floor. – 1995.

47 Taylor R. F., McPHILLIMY J., Pacey N. R. The treatment and packaging of waste plutonium and waste actinides for disposal. – Department of the Environment, 1988, № DOE-RW-88.089.

48 Kiernan V. A Pandora's box of plutonium // New Scientist. – 1995. – V Vol. 147, № 1990. – P. 12-13.

49 Stefanovskii S. V. A Polymineral Matrix for Highly Active Waste // Doklady earth sciences. – Moscow: Interperiodica Publishing, 1998. – V Vol. 360, № 4. – P. 533-536.

50 Stefanovsky, S.V., Yudintsev, S.V., Nikonov, B.S. Proc. Mater. Res. Soc. Symp. Warrendale, – 1999. – V. 556. P. 27–34.

51 Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Giere R., Lump-kin G.R. Energy, Waste and the Environment: A Geological Perspective // Geological Society, London. – 2004. – Special Publication. – Vol. 236. – P. 37-63.

52 DOE U. S. Nuclear Waste Materials Handbook (Test Methods). – Report DOE/TIC-11400. DOE Technical Information Center, Washington, DC, 1981.

53 Ewing R. C. Ceramic matrices for plutonium disposition // Progress in Nuclear Energy. – 2007. –Vol. 49, № 8. – P. 635-643.

54 Hench L. L., Clark D. E., Harker A. B. Nuclear waste solids //J ournal of materials science. – 1986. – Vol. 21, № 5. – P. 1457-1478.

55 D.R. Clarke, 'Preferential dissolution of an intergranular amorphous phase ina nuclear waste ceramic', J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, – P. 89–90.

56 Cooper J.A., Cousens D.R., Hanna J.A., Lewis R.A., Myhra S., R.L. Segall, R.St.C. Smart, Turner P.S., White T.J. // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, № 4. – P. 347-352.

57 Buykx W.J., Hawkins K., Levins D.M., Mitamura H., Smart R.St. C., Stevens G.T., Watson K.G., Weedon D., White T.J. Titanate ceramics for the immobilization of sodium-bearing high-level nuclear waste // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – Vol. 71, № 8. – P. 678-688.

58 Jantzen C.M. Leaching of polyphase nuclear waste ceramics: microstructural and phase characterization // Journal of the American Ceramic Society. – 1982. – Vol. 65, № 6. – P. 292-300.

59 Terai R., Kinoshita M., Eguchi K. Pressure sintering of simulated high level radioactive wastes with glass powders // Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho. – 1978. – Vol. 29, № 1. – P. 36-47.

60 Donald I. W., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J. The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses // Journal of materials science. – 1997. – Vol. 32, № 22. – P. 5851-5887.

61 Simmons J. H. Fixation of radioactive waste in high silica glasses // Nature. – 1979. – Vol. 278, № 5706. – P. 729.

62 Ringwood A. E., Report No. UCRL-15347 – 1981.

63 Ringwood A. E., The SYNROC process: A geochemical approach to nuclear waste immobilization // Geochemical Journal. – 1979. – Vol. 13, № 4. – P. 141-165.

64 Ringwood A.E., Kesson J.K., Ware N.D. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC // Nature. – 1979. – Vol. 278, № 5701. – P. 219.

65 Campbell J., Hoenig C., Bazan F., Ryerson F., Guinan M., Van Konynenburg R., Razsa R. Properties of SYNROC-D nuclear waste form: a state-of-the-art reivew. – Lawrence Livermore National Lab., – CA (USA), 1982, № UCRL-53240.

66 Jostsons A., Vance E.R., Mercer D.J., Overs V.M. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII // Materials Research Society. – 1995. – V. 18. – P. 775.

67 Vance E.R., Begg B.D., Day R.A., Angel P.J., Moricca S.S., Fisher J. Reformulation of Synroc for purex high-level nuclear waste containing further chemical additives // Ceramics adding the value. AUSTCERAM 92: proceedings of the international ceramic conference, – Australia, – 1992.

68 Lumpkin G. R. Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study //Journal of nuclear materials. – 1999. – Vol. 274, № 1-2. – P. 206-217.

69 Kinoshita H., Uno M., Yamanaka S. Stability evaluation of fluorite structure phases in ZrO_2-MO_2 (M= Th, U, Pu, Ce) systems by thermodynamic modelling // Journal of alloys and compounds. – 2004. – Vol. 370, № 1-2. – P. 25-30.

70 Gong W. L., Lutze W., Ewing R. C. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 277, № 2-3. – P. 239-249.

71 Donald I. W. Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. – John Wiley & Sons, 2010.

72 Lumpkin G. R. Ceramic waste forms for actinides // Elements. – 2006. – Vol. 2, № 6. – P. 365-372.

73 Ewing R. C. Ceramic matrices for plutonium disposition // Progress in Nuclear Energy. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 635-643.

74 Dacheux N., Clavier N., Podor R. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability // Am. Mineral. – 2013. – Vol. 98, № 5-6. – P. 833-847.

75 Schlenz, H., Heuser, J., Neumann, A., Schmitz, S., Bosbach, D. Monazite as a suitable actinide waste form // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2013. – Vol. 228, № 3. – P. 113-123.

76 Ewing R. C., Wang L. M. Phosphates as nuclear waste forms //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2002. – Vol. 48, № 1. – P. 673-699.

77. Ewing R. C. Ceramic matrices for plutonium disposition //Progress in Nuclear Energy. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 635-643.

78. Clavier, N., Podor, R., Dacheux, N. Crystal chemistry of the monazite structure // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, № 6. – P. 941-976.

79. Ni, Y. X., Hughes, J. M., Mariano, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structure // American Mineralogist. – 1995. – Vol. 80, № 1-2. – P. 21-26.

80. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. – 1976. – Vol. 32, № 5. – P. 751-767.

81 Peiffert, C., Brouand, M., Cuney, M., Podor, R.: La monazite—del'indicateur de fertilité des granites pour les granites.1996, – Rapport CEA-R-5748, 103–8.

82 Podor R. Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères. PhD thesis of Université Henri Poincaré Nancy. – France – 1994. No: 94 NAN10404

83 Gramaccioli, C., Segalstad, T. A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy // American Mineralogist. – 1978. – Vol. 63, № 7-8. – P. 757-761.

84 Beall, G., Boatner, L., Mullica, D., Milligan, W. The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1981. – Vol. 43, № 1. – P. 101-105.

85 Bregiroux, D., Popa, K., Wallez, G. Crystal chemistry of $M^{II}M'^{IV}(PO_4)_2$ double monophosphates // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 230. – P. 26-33.

86 Popa, K., Wallez, G., Raison, P. E., Bregiroux, D., Apostolidis, C., Lindqvist-Reis, P., Konings, R. J. M. $SrNp(PO_4)_2$: an original ordered modification of cheralite // Inorganic chemistry. – 2010. – Vol. 49, № 15. – P. 6904-6908.

87 Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y., Heuser J.M., Kowalski P.M., Kegler Ph., Schlenz H., Bosbach D., Deissmann G. New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinides // Radiochimica Acta. – 2017. – Vol. 105, № 11. – P. 961-984.

88 Brandel, V., Dacheux, N., Genet, M., Podor, R.: Hydrothermal synthesis and characterization of the thorium phosphate hydrogenphosphate, thorium hydroxide phosphate, and dithorium oxide phosphate//Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – Vol. 159, № 1. – P. 139-148.

89 Clavier, N., Dacheux, N., Podor, R.: Synthesis, characterization, sintering, and leaching of β-TUPD/monazite radwaste matrices // Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 45, № 1. – P. 220-229.

90 Qin, D., Gausse, C., Szenknect, S., Mesbah, A., Clavier, N., Dacheux, N.: Solubility product of the thorium phosphate hydrogen-phosphate hydrate ($Th_2(PO_4)_2(HPO_4)\cdot H_2O$, TPHPH) // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2017. – Vol. 114. – P. 151-164.

91 Sere, V.: Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d'Oklo: une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Université de Paris VII, Paris – 1996.

92 Sedmidubský, D., Beneš, O., Konings, R. J. M.: High temperature heat capacity of $Nd_2Zr_2O_7$ and $La_2Zr_2O_7$ pyrochlores // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2005. – Vol. 37, № 10. – P. 1098-1103.

93 Mogilevsky, P., Boakye, E. E.: Solid solubility and thermal expansion in a $LaPO_4$–YPO_4 system. // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90, № 6. – P. 1899-1907

94 Kowalski P. M., Li Y. Relationship between the thermodynamic excess properties of mixing and the elastic moduli in the monazite-type ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, № 8. – P. 2093-2096.

95 Popa, K., Bregiroux, D., Konings, R. J. M., Goudera, T., Popa, A. F., Geisler, T., Raison, P. E. The chemistry of the phosphates of barium and tetravalent cations in the 1: 1 stoichiometry // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180, № 8. – P. 2346-2355.

96 Neumeier, S., Kegler, P., Arinicheva, Y., Shelyug, A., Kowalski, P. M., Schreinemachers, C., Navrotsky, A., Bosbach, D. Thermochemistry of $La_{1-x}Ln_xPO^{4-}$

monazites (Ln= Gd, Eu) // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2017. – Vol. 105. – P. 396-403.

97 Popa, K., Shvareva, T., Mazeina, L., Colineau, E., Wastin, F., Konings, R. J. M., Navrotsky, A. Thermodynamic properties of CaTh (PO4) 2 synthetic cheralite // American Mineralogist. – 2008. – Vol. 93, № 8-9. – P. 1356-1362.

98 Meldrum A., Cherniak D. J. Ion beams in the geological sciences // Materials Science with Ion Beams. – Springer, Berlin, Heidelberg, – 2009. – P. 317-343.

99 Deschanels, X., Seydoux-Guillaume, A., Magnin, V., Mesbah, A., Tribet, M., Moloney, M., Serruys, Y., Peuget, S. Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: a XRD and TEM comparative study //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 448, № 1-3. – P. 184-194.

100 Boatner, L., Sales, B.: Monazite. Radioactive Waste Forms for the Future, North Holland, Amsterdam. – 1988.

101 Meldrum, A., Boatner, L. A., Ewing, R. C. Displacive radiation effects in the monazite-and zircon-structure orthophosphates // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56, № 21. – P. 13805.

102 Weber, W. J., Roberts, F. P. A review of radiation effects in solid nuclear waste forms // Nuclear Technology. – 1983. – Vol. 60, № 2. – P. 178-198.

103 Nasdala, L., Grotzschel, R., Probst, S., Bleisteiner, B. Irradiation damage in monazite-(Ce): an example to establish the limits of Raman confocality and depth resolution // The Canadian Mineralogist. – 2010. – Vol. 48, № 2. – P. 351-359.

104 Picot, V., Deschanels, X., Peuget, S., Glorieux, B., Seydoux- Guillaume, A. M., Wirth, R. Ion beam radiation effects in monazite // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 381, № 3. – P. 290-296.

105 Kowalski Ji.Y., , Neumeier P.M., Deismann S., Kulriya G., Gale, J.D. Atomistic modeling and experimental studies of radiation damage in monazite-type LaPO4 ceramics // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – Vol. 393. – P. 54-58.

106 Bregiroux, D., Belin, R., Valenza, P., Audubert, F., Bernache- Assollant, D. Plutonium and americium monazite materials: Solid state synthesis and X-ray diffraction study // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 366, № 1-2. – P. 52-57.

107 Tamain, C., Garrido, F., Thomé, L., Dacheux, N., Özgümüs, A. Structural behavior of β-thorium phosphate diphosphate (β-TPD) irradiated with ion beams // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 373, № 1-3. – P. 378-386.

108 Robisson, A. C., Dacheux, N., Aupiais, J. Influence of the pH on the dissolution of TPD and associated solid solutions // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – Vol. 306, № 2-3. – P. 134-146.

110 Li, Y., Kowalski, P. M., Beridze, G., Blanca-Romero, A., Ji, Y., Vinograd, V. L., Gale, J., Bosbach, D. Atomistic simulations of ceramic materials relevant for nuclear waste management: cases of monazite and pyrochlore // Ceram. Trans. – 2016. – Vol. 255. – P. 165.

111 Kowalski, P. M., Ji, Y., Li, Y., Arinicheva, Y., Beridze, G., Neumeier, S., Bukaemskiy, A., Bosbach, D. Simulation of ceramic materials relevant for nuclear waste management: Case of La1− xEuxPO4 solid solution // Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – Vol. 393. – P. 68-72.

112 Clavier, N., du Fou de Kerdaniel, E., Dacheux, N., Le Coustumer, P., Drot, R., Ravaux, J., Simoni, E. Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part II. Saturation processes // Journal of nuclear materials. – 2006. – Vol. 349, № 3. – P. 304-316.

113 DOE U. S. MCC-1 Static Leach Test Method, Nuclear Waste Materials Handbook //Materials Characterization Center. – 1982.

114 Claparede, L., Clavier, N., Dacheux, N., Mesbah, A., Martinez, J., Szenknect, S., Moisy, P. Multiparametric dissolution of thorium–cerium dioxide solid solutions // Inorganic chemistry. – 2011. – Vol. 50, № 22. – P. 11702-11714.

115 Oelkers E. H., Poitrasson F. An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 C and pH from 1.5 to 10 // Chemical Geology. – 2002. – Vol. 191, № 1-3. – P. 73-87.

116 du Fou de Kerdaniel, E.: Etude de la dissolution de britholites et de solutions solides monazite/brabantite dopées avec des actinides. Thèse de l'Université Paris Sud-Paris XI. Paris, – 2007.

117 Ishida, M., Kikuchi, K., Yanagi, T., Terai, R. Leaching behavior of crystalline phosphate waste forms // Nuclear and chemical waste management. – 1986. – Vol. 6, № 2. – P. 127-131.

118 du Fou de Kerdaniel, E., Clavier, N., Dacheux, N., Terra, O., Podor, R. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics // Journal of nuclear materials. – 2007. – Vol. 362, № 2-3. – P. 451-458.

119 Veilly, E., du Fou de Kerdaniel, E., Roques, J., Dacheux, N., Clavier, N.: Comparative behavior of britholites and monazite/brabantite solid solutions during leaching tests: a combined experimental and DFT approach // Inorganic chemistry. – 2008. – V. 47, № 23. – P. 10971-10979.

120 Gallini S., Jurado J. R., Colomer M. T. Combustion synthesis of nanometric powders of LaPO4 and Sr-substituted LaPO4 // Chemistry of materials. – 2005. – Vol. 17, № 16. – P. 4154-4161.

121 X. Wang, L. Zhang, Zh. Zhang, X. Wang, Effects of pH value on growth morphology of $LaPO_4$ nanocrystals: investigated from experiment and theoretical calculations // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122, № 5. – P. 508.

122 Cao M., Hu Ch., Wu Q., Guo C., Qi Y., Wang E. Controlled synthesis of $LaPO_4$ and $CePO_4$ nanorods/nanowires // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16, № 2. – P. 282.

123 Ferhi M., Horchani-Naifer K., Férid M. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate LaPO4: Eu (5%) //Journal of Luminescence. – 2008. – Vol. 128, № 11. – P. 1777-1782.

124 Bryukhanova K. I., Nikiforova G. E., Gavrichev K. S. Synthesis and study of anhydrous lanthanide orthophosphate (Ln= La, Pr, Nd, Sm) nanowhiskers //Наносистемы: физика, химия, математика. – 2016. – Vol. 7, № 3.

125. Y. Arinichevaa, N. Clavierb, S. Neumeiera, R. Podorb, A. Bukaemskiya, M. Klinkenberga, G. Rothc, N. Dacheuxb, D. Bosbacha, Effect of powder morphology on

sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, № 1. – P. 227-234.

126 D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assollant. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO4 with RE= La, Ce or Y // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26, № 3. – P. 279-287.

127 Du A., Wan C., Qu Z., Wu R., Pan W. Effects of texture on the thermal conductivity of the LaPO4 monazite // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93, № 9. – P. 2822-2827.

128 Frondel C. Systematic mineralogy of uranium and thorium. – US Government Printing Office, 1958. – Vol. 1064.

129 Yan Z.-G., Zhang Y.-W., You L.-P., Si R., Yang C.-H.. Controlled synthesis and characterization of monazite type monocrystalline nanowires of mixed lanthanide orthophosphates // Solid state communications. – 2004. – Vol. 130, № 1-2. – P. 125-129.

130 Osipov A.V., Mezentseva L.P., Drozdova I.A. Preparation and thermal transformations of nanocrystals in the $LaPO_4$-$LuPO_4$-H_2O system // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, № 4. – P. 431-435.

131 Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Osipov A.V. Synthesis of nanopowders and physicochemical properties of ceramic matrices of the $LaPO_4$–YPO_4–(H_2O) and $LaPO_4$–$HoPO_4$–(H_2O) systems //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, № 1. – P. 28-33.

132 Byrappa K. Hydrothermal synthesis and characterization of LaPO 4 for bio-imaging phosphors // Journal of Materials Science. – 2008. – Vol. 43, № 7. – P. 2229-2233.

133 Jarosewich E., Boatner L. A. Rare-earth element reference samples for electron microprobe analysis // Geostandards Newsletter. – 1991. – Vol. 15, № 2. – P. 397-399.

134 Bünzli J. C. G., Moret E., Yersin J. R. Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxinitrates // Helvetica Chimica Acta. – 1978. – Vol. 61, № 2. – P. 762-771.

135 Roy R., McKinstry H. A. Concerning the so-called Y $(OH)_3$-type structure and the structure of La $(OH)_3$ // Acta Crystallographica. – 1953. – Vol. 6, № 4. – P. 365-366.

136 Ruingang W., Wei P., Jian Ch. Synthesis and sintering of $LaPO_4$ powder and its application // Materials chemistry and physics. – 2003. – Vol. 79, № 1. – P. 30-36.

137 Almjasheva O. V., Denisova T. A. Water state in nanocrystals of zirconium dioxide prepared under hydrothermal conditions and its influence on structural transformations // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87, № 1. – P. 1-7.

138 Almjasheva O. V. Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO2-H2O system // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2016. – Vol. 7, № 6.

139 Popkov V.I., Almjasheva O.V., Panchuk V.V. The role of pre-nucleus states in formation of nanocrystalline yttrium orthoferrite // Doklady Chemistry. – Pleiades Publishing, 2016. – Vol. 471, № 2. – P. 356-359.

140 Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology // Progress in crystal growth and characterization of materials. – 2007. – Vol. 53, № 2. – P. 117-166.

141 Zhang Y., Guan H. The growth of lanthanum phosphate (rhabdophane) nanofibers via the hydrothermal method // Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40, № 9. – P. 1536-1543.

142 Gu F., Guo G., Wang Z., Guo H. Synthesis and bundle-like assemblies of LaPO4 nanofibers in reverse micelles system // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 280, № 1-3. – P. 103-107.

143 Yan Z.G., Zhang Y.W., You L.P., Si R., Yan C.H. General synthesis and characterization of monocrystalline 1D-nanomaterials of hexagonal and orthorhombic lanthanide orthophosphate hydrate // Journal of crystal growth. – 2004. – Vol. 262, № 1-4. – P. 408-414.

144 Wang X., Zhongju Luo Zh., Wang Zh. Xin. Effects of pH value on growth morphology of LaPO 4 nanocrystals: investigated from experiment and theoretical calculations // Applied Physics A. – 2016. – Vol. 122, № 5. – P. 508.

145 Zhang Y. W. General synthesis and characterization of monocrystalline lanthanide orthophosphate nanowires // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 2003, № 22. – P. 4099-4104.

146 Yan R. Crystal structures, anisotropic growth, and optical properties: controlled synthesis of lanthanide orthophosphate one-dimensional nanomaterials // Chemistry–A European Journal. – 2005. – Vol. 11, № 7. – P. 2183-2195.

147 Ma J., Wu Q. A novel additive-free oxides–hydrothermal approach for monazite-type $LaPO_4$ nanomaterials with controllable morphologies // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – Vol. 43, № 5. – P. 990-997.

148 Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // Nanoscale. – 2010. – Vol. 2, № 8. – P. 1358-1374.

149 Baghbanzadeh M. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, № 48. – P. 11312-11359.

150 Yang J. et al. Effective blocking of radiative thermal conductivity in $La_2Zr_2O_7/LaPO_4$ composites for high temperature thermal insulation applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36, № 15. – P. 3809-3814.

151 Hezel A., Ross S. D. Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions—III. Spectra-structure correlations in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula MXO_4 // Spectrochimica Acta. – 1966. – Vol. 22, № 11. – P. 1949-1961.

152 Assaaoudi H., Ennaciri A., Rulmont A. Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates // Vibrational Spectroscopy. – 2001. – Vol. 25, № 1. – P. 81-90.

153 Bellucci S. Luminescence, vibrational and XANES studies of AlN nanomaterials // Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42, № 4-5. – P. 708-711.

154 Voloshynovskii A., Savchyn P., Karbovnyk I., Myagkota S., Cestelli Guidi M., Piccinini M., Popov A. I. $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in the Rb0, 8Cs0, 2Cl matrix studied by far-infrared spectroscopy // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149. – P. 593.

155 Mooney R. C. L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // Acta Crystallogr. – 1950. – Vol. 3. – P. 337.

156 Zawrah M.F.M., El Kheshen A.A. Synthesis and characterisation of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ ceramic powders by use of molten salts // Br. Ceram. Trans. – 2002. – Vol. 101. – P. 71-74.

157 R. Lemus. Vibrational excitations in H_2O in the framework of a local model // J. Mol. Spectrosc. – 2004. – Vol. 225. – P. 73-92.

158 Jonasson R.G., Vance E.R. DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La-Dy) phosphates // Thermochim. Acta. – 1986. – Vol. 108. – P. 65–72.

159 Mullica D.F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W., Boatner L.A. Ninefold coordination LaPO4: Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron // Inorg. Chim. Acta. – 1984. – Vol. 95. – P. 231-236.

160 Mesbah A., Clavier N., Elkaim E., Szenknect S., Dacheux N. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ to the hexagonal $LnPO_4$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Eu and Dy) // Journal of Solid State Chemistry. – 2017. – Vol. 249. – P. 221-227.

161 Vasilevskaya A.K., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Formation of nanocrystals in the ZrO_2-H_2O system // Russ. J. Gen. Chem. –2015. – Vol. 85, N 12. – P. 2673-2676.

162 Sharikov F.Yu., Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Thermal analysis of formation of ZrO_2 nanoparticles under hydrothermal conditions // Russ. J. Inorg. Chem. – Vol. 51. N 10. P. 1538-1542.

163 Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S., Clavier N., Dacheux N., Navrotsky A. Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates $REPO_4 \cdot nH_2O$ // Frontiers in chemistry. – 2018. – Vol. 6. – P. 604.

164 Almjasheva O.V. Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2015. – Vol. 6, № 5. – P. 697-703.

165 Park H.D., Kreidler E.R. Phase Equilibria in the System La_2O_3-P_2O_5 // Journal of American ceramic society. – 1984. – Vol. 67, N 1. – P. 23−26.

166 Toyoura K., Hatada N., Nose Y. First-principles thermodynamics of La_2O_3-P_2O_5 pseudobinary system // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. –Art. N 184301

167 Dulnev G.N., Zarichnyak Yu.P. Thermal conductivity of mixtures and composite materials // L.: Energy. – 1974. – P. 264

168 Zhang D., Zhao Z., Wang B. Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings // Materials and Design. – 2016. – Vol. 112. – P. 27–33.

169 Rojas J. V., Woodward J. D., Chen N. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate nanoparticles as carriers for ^{223}Ra and ^{225}Ra for targeted alpha therapy // Nuclear medicine and biology. – 2015. – Vol. 42, № 7. – P. 614-620.

170 Kenges K.M., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Aldabergenov M.K., Gusarov V.V. Influence of the Conditions for Preparing $LaPO_4$-Based Materials with Inclusions of the LaP_3O_9 Phase on Their Thermal and Mechanical Properties // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91, № 9. P. 1539−1548.

171 Kenges K.M., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Aldabergenov M.K., Gusarov V.V. Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on $LaPO_4$ // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – P. 1047-1053.

172 Kenges K., Aldabergenov M., Proskurina O., Gusarov V. Hydrothermal synthesis of monostructured $LaPO_4$: morphology and structure // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2018. – Vol. 3. – P. 12-19.

173 Yang M., You H., Liu K., Zheng Y., Guo N., Zhang H. Low-Temperature Coprecipitation Synthesis and Luminescent Properties of $LaPO_4:Ln^{3+}$(Ln^{3+}= Ce^{3+}, Tb^{3+}) Nanowires and $LaPO_4:Ce^{3+}$, $Tb^{3+}/LaPO_4$ Core/Shell Nanowires // Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 49, №11. – P. 4996–5002.

174 Lai H., Du Y., Zhao M., Sun K.N., Yang L. Effects of different organic additives on the formation of $YPO_4:Eu^{3+}$ nano-/microstructures under hydrothermal conditions with enhanced photoluminescence // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 1885-1891.

175 Li P., Liu Y., Guo Y., Shi X., Zhu G., Zuo H. Hydrothermal synthesis of $YPO_4:Eu^{3+}$ hexagonal prisms microarchitectures: Tunable morphology, formation mechanism, and recovery luminescence properties // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, №5. – P. 6620-6630.

176 Rodriguez-Liviano S., Aparicio F.J., Rojas T.C., Hungria A.B., Chinchilla L.E., Ocana M. Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence of Mesoporous RE Doped YPO_4 (RE = Eu, Ce, Tb, and Ce plus Tb) Nanophosphors with Lenticular Shape // Cryst Growth Des. – 2012. – Vol. 12. – P. 635-645.

177 Grzyb T., Wiglusz R.J., Gruszeczka A., Lis S. Down- and up-converting dual-mode $YPO_4:Yb^{3+},Tb^{3+}$ nanocrystals: synthesis and spectroscopic properties // Dalton T. – 2014. – Vol. 43. – P. 17255-17264.

178. Oh J.S., Seok S.I., Jung H.K. Luminescent Properties in NIR Region of $LaPO_4:Er/LaPO_4$ Core/Shell Nanoparticles // Solid State Phenomena. –2007. – Vol. 124. – P. 471-474.

179 Schmidt T., Muller G.; Spanhel L.; Kerkel K.; Forchel A. Activation of 1.54 μm $Er3^+$ Fluorescence in Concentrated II−VI Semiconductor Cluster Environments // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 65.

180 Кенес К.М., Проскурина О.В., Алдабергенов М.К. Влияние примеси LaP_3O_9 на свойства керамики на основе $LaPO_4$ // XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах». – Суздаль, – 2018. – С. 335.

181 Kenges K.M., Aldabergenov M.K. Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on LaPO4 // 5th International conference on Competitive Materials and Technology processes. – Белгород, – 2018. – С. 64.

182 Kenges K.M. Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on LaPO4 // Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы, – 2018. – С. 238

183 Кенес К.М., Алдабергенов М.К. Получение нанокристаллических материалов на основе $LaPO_4$ // Материалы IV международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – Алматы, – 2018. – С. 35-39.

184 Кенес К.М., Алдабергенов М.К., Абдугалиева А. Применение нефтяной серы в твердых композитах для долговременного хранения радиоактивных отходов // Промышленность Казахстана. –2017. – V. 101, №2. – С. 9-11