

БЫКОВ ДЕНИС МИХАЙЛОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ
ОРТОФОСФАТОВ АКТИНИДОВ III, IV И ЛАНТАНИДОВ
СО СТРУКТУРОЙ $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$**

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород - 2006

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Орлова Альбина Ивановна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Ерин Евгений Александрович (ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР») доктор химических наук Караксина Элла Владимировна (ИХВВ РАН)
Ведущая организация:	ФГУП НПО "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина".

Защита состоится " 25 " января 2007 г. в "15" часов на заседании
диссертационного совета Д 212.166.08 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород,
пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан " _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.166.08
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследования в области химии и кристаллохимии фосфатов, содержащих в своем составе лантаниды и актиниды, в том числе в сочетании с другими элементами Периодической системы, являются актуальными для современной неорганической химии в связи с возможностью создания материалов с определенными функциональными характеристиками. Спрос на такие материалы определяется развитием новейших технологий, в том числе нанотехнологий, требующих знаний о приемах синтеза, строении и свойствах новых соединений.

Большой интерес проявляется к соединениям f - и d -элементов, имеющим структуру минерала коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ (синтетический аналог - $NaZr_2(PO_4)_3$, NZP) и относящимся к классу безводных ортофосфатов. Одной из особенностей этой структуры является ее способность к реализации широких полей изо- и гетеровалентного изоморфизма с участием катионов около двух третей элементов таблицы Менделеева. Это позволяет «конструировать» материалы, обладающие заданными и регулируемые свойствами. Для фосфатов лантанидов такие свойства включают в себя прежде всего низкие коэффициенты теплового расширения, ионную проводимость, люминесцентные свойства. Особый интерес представляет изучение устойчивости в экстремальных условиях (при воздействии высоких температур, давлений, радиации, агрессивных химических сред), а также возможность комбинирования различных полезных свойств у одного и того же соединения.

Широкий изоморфизм катионов в структуре является предпосылкой образования монофазной керамики на ее основе, способной вмещать большое разнообразие катионов, в том числе радионуклидов, присутствующих в высокоактивных фракциях отходов ядерных технологий. Особенно важными являются исследования поведения в структуре актинидов, в том числе трансурановых элементов, являющихся долгоживущими и наиболее опасными в экологическом отношении.

Фундаментальные исследования, направленные на изучение строения и свойств кристаллических фосфатов актинидов, формируют теоретическую базу по разработке матриц минералоподобного типа, обеспечивающих перевод нуклида в устойчивую химическую форму с целью повышения надежности защитного барьера в условиях длительного хранения отвержденных радиоактивных отходов. При разработке керамических материалов такого назначения актуальными становятся знания о процессах синтеза, о фазообразовании, превращениях фаз, изменении качественных и количественных характеристик их структуры в широком температурном интервале, химической и радиационной устойчивости, а также знания о термодинамическом поведении фаз в высокотемпературной области.

Основная цель работы

- синтез новых сложных ортофосфатов 3^x , 4^x -валентных редкоземельных элементов и актинидов (Sc, Y, La, Ce-Lu; Th, U, Np, Pu, Am, Cm), в том числе совместно с 1-, 2-, 3-, 4^x -валентными s -, d - элементами и их

исследование методами рентгенофазового анализа, полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда), ИК спектроскопии, дифференциального термического анализа, электронного микронзондового анализа, высокотемпературной “drop”-калориметрии.

- изучение кристаллохимических закономерностей и особенностей фазообразования в рядах фосфатов РЗЭ и актинидов каркасного строения $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -типа, имеющих различные формульные составы; установление влияния природы атомов, способа синтеза на структурообразование и температурный интервал устойчивости.
- испытания химической и радиационной устойчивости Pu- и Cm-содержащих фосфатных керамик.
- применение кристаллохимических принципов для формирования кристаллического материала как формы отвержденных радиоактивных отходов в виде фосфата с ожидаемой структурой NZP (на примере модельной лантанид-актинидной фракции отходов одного из радиохимических производств).

Научная новизна работы

Впервые получены изоструктурные $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -типа (NZP) двойные ортофосфаты 3^x , 4^x -валентных редкоземельных элементов и актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) с цирконием и гафнием каркасного строения ($[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ или $[\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3]^-$) и оптимизированы приемы золь-гель технологии с применением органических и неорганических реагентов. Проведено комплексное кристаллохимическое исследование фосфатов. Определены кристаллографические характеристики полученных соединений. Выявлены особенности и закономерности их фазообразования. Впервые проведено уточнение структуры соединений $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (R = Ce, Eu, Yb и Fe). Установлена новая для семейства NZP фаз пространственная группа $\text{P}\bar{3}\text{c}$.

Впервые для семейства фосфатов NZP строения, содержащих лантаниды, общего вида $\text{R}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (R = La, Nd, Eu, Lu) определены термодинамические свойства: приращения энтальпии и рассчитана теплоемкость.

Изучена химическая и радиационная устойчивость Pu-, Cm-содержащих керамик.

Установлены закономерности фазообразования в системе сложных фосфатов лантанидов и актинидов (на примере плутония) с 1-, 2-, 3^x -валентными *s*-, *d*-элементами (Na, Cs, Ca, Mn, Cr, Fe, Ni). Определены области реализации структурного типа NZP в исследуемых сложных фосфатах.

Впервые показана возможность адаптации конечного продукта отверждения радиоактивных отходов к ожидаемой структуре NZP типа за счет корректировки катионных составов отходов (на примере модельных составов реальных отходов одного из радиохимических предприятий).

На основе полученных новых экспериментальных данных и известных в литературе выявлены общие закономерности фазообразования, изоморфизма и морфотропии в рядах фосфатов $\text{T}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (T – элементы в степенях окисления 1+, 2+, 3+, 4+). Установлено влияние размера катионов и их заряда на

реализацию структурного типа NZP в рядах фосфатов, содержащих лантаниды и актиниды.

Практическая значимость работы

Полученные образцы фосфатов лантанидов и актинидов со структурой NZP обладают способностью к вариации химического состава без изменения типа кристаллической решетки при сохранении термической, химической и радиационной устойчивости, что является практически значимым при разработке монофазных керамических материалов для отверждения радиоактивных и других токсичных отходов. Показано, что фосфаты такого строения могут прочно удерживать катионы f -элементов, в том числе актинидов (Pu, Cm), и сохранять целостность структуры под воздействием больших доз радиации (^{244}Cm , $2 \cdot 10^{18}$ α -распад/г), что обеспечивает надежный барьер безопасности при хранении и захоронении отходов, содержащих долгоживущие радионуклиды.

Проведена адаптация составов “модельных” реальных отходов (технической лантанид-актинидной фракции переработки облученного ядерного топлива, ПО “Маяк”) к фосфатам с ожидаемой структурой минералоподобного типа - структурный тип натрий цирконий фосфата.

Результаты проведенных работ рекомендованы для использования в разработках по фосфатному концентрированию и отверждению радиоактивных отходов, выполняемых совместно с ФГУП «ПО «Маяк» (г. Озерск) и ФГУП ГНЦ РФ "Научно-исследовательский институт атомных реакторов" (г. Димитровград).

Положения, выносимые на защиту

- Синтез новых ортофосфатов РЗЭ, железа и актинидов с цирконием и гафнием каркасного строения общего вида $T_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $T_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ ($T = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{лантаниды}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$).
- Кристаллографические свойства полученных ортофосфатов. Особенности их структурообразования: влияние катионного состава на симметрию ячейки.
- Характеристики термической, химической и радиационной устойчивости фосфатов плутония и кюрия со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (актиниды в полостях каркаса).
- Новые экспериментальные данные об изоморфизме 3-, 4^x-валентных 4*f*- и 5*f*-элементов совместно с 1-, 2-, 3^x-валентными *s*-, *d*-элементами в полостях структуры фосфатов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -типа.
- Кристаллохимические принципы моделирования и адаптация состава лантанид-актинидной фракции высокоактивных отходов одного из радиохимических производств к ожидаемой структуре $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Апробация работы

Основные материалы диссертации представлены на 8 Российских и 6 Международных конференциях по неорганической химии, кристаллохимии, радиохимии, минералогии и опубликованы в Сборниках докладов и тезисов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах Радиохимия, Журнал структурной химии, Кристаллография, Journal of Solid State Chemistry, в сборнике трудов конференции “Actinides-2005”, принята в печать 1 статья в журнал Journal of Alloys and Compounds.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 160 страницах машинописного текста и состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа содержит 31 таблицу и 61 рисунок. Список литературы включает 182 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

Экспериментальная работа выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Часть экспериментов и анализов проведены в лабораториях кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, лаборатории иммобилизации отходов ФГУП ГНЦ РФ НИИ Атомных реакторов (г. Димитровград), ГУП МосНПО «Радон» и Институте трансураниевых элементов объединенного исследовательского центра Европейской Комиссии (г. Карлсруэ, Германия).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. Литературный обзор

Проводится описание структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и его природного аналога – минерала коснарита, обнаруженного в 1991 г. и образованного в результате распада циркона и берилла. Рассматриваются возможные кристаллографические позиции структуры, доступные для заселения катионами различных размеров и степеней окисления. Дано описание типов изоморфизма, возможных для структуры NZP, в том числе с участием лантанидов и актинидов. Отмечено, что в результате проявления изовалентного и гетеровалентного изоморфизма и изодиморфизма атомов (ионов) в каркасе и в полостях структуры катионы примерно двух третей всех известных элементов Периодической системы им. Д. И. Менделеева могут быть включены в состав фосфатов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -типа.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что фосфаты *f*-элементов (III, IV) представлены в рассматриваемом семействе. Однако известных соединений сравнительно немного. Большая часть исследований выполнена на примере фосфатов лантанидов. При этом структурообразование ортофосфатов актинидов (III) и (IV) остается еще менее изученным.

В целом можно отметить, что в литературных источниках имеются данные в основном последних десятилетий по изучению вхождения 3^x -валентных РЗЭ и 4^x -валентных *f*-элементов в каркасные позиции структуры NZP-типа. При этом отсутствуют данные о структурообразовании и свойствах фосфатов с актинидами в полостях структуры, и отсутствует системный анализ по изоморфизму и кристаллохимическим особенностям актинидов, лантанидов и других элементов в этих позициях.

Для известных ортофосфатов лантанидов и актинидов, кристаллизующихся в структурном типе $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ рассмотрены некоторые наиболее важные свойства: термическая устойчивость и тепловое расширение, радиационная устойчивость, люминесцентные свойства, ионная проводимость и некоторые другие.

Обобщение имеющейся научной информации позволяет использовать кристаллохимическое моделирование новых ортофосфатов, содержащих *f*-элементы в различных, в том числе межкаркасных позициях структуры $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Установление возможности существования фаз NZP типа, знание строения и концентрационных областей кристаллизации твердых растворов замещения *d*- и *f*-элементов является актуальным в связи с возможностью фиксации в них радионуклидов (РЗЭ, плутония, других актинидов), а также использования в качестве медицинских источников излучений, люминофоров, твердых электролитов, практически нерасширяющихся при нагревании керамик, катализаторов и керамик – поглотителей нейтронов.

ГЛАВА 2. Объекты исследования: фосфаты $3^x, 4^x$ -валентных *f*-, *d*-элементов. Методы синтеза и исследования.

Объектами исследования являлись сложные фосфаты каркасного строения, общего вида $\text{T}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{T}_x\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$ (Т – 1-, 2-, 3-, 4^x -валентные элементы, А, В, R, М, соответственно) с редкоземельными элементами (Sc, Y, La, лантаниды), актинидами (Th, U, Np, Pu, Am, Cm), железом, а также твердые растворы на их основе с переменным соотношением *f*- и *d*-элементов с ожидаемой структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$:

1. Двойные фосфаты РЗЭ, железа, актинидов (III) и циркония или гафния:
 $\text{R}_{0.33}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$,
 R = Sc, Y, La, Ln (Ce-Lu), Fe, **Am, Cm**; M = Zr, Hf
2. Двойные фосфаты актинидов (IV) и циркония
 $\text{M}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, M = **Th, U, Np, Pu**
3. Сложные фосфаты РЗЭ и 1-, 2-, 3-х валентных элементов
 $\text{T}_x\text{R}_{(1-mx)/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, T = A, m = 1; T = B, m = 2; T = R, m = 3.
 - $\text{A}_x\text{R}_{(1-x)/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, R = Eu; A = Na, Cs
 - $\text{B}_x\text{R}_{(1-2x)/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, R = Sm, Y; Eu, Nd; B = Mn, Ni; Ca
 - $\text{R}'_x\text{R}_{(1-3x)/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, R = Sm, Y, Eu, Yb; R' = Fe, Cr, La
4. Сложные фосфаты плутония и 1-, 2-, 3-х валентных элементов
 $\text{T}_x\text{Pu}_{(1-mx)/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, T = A = Na, m=1; T = B = Ca, m=2; T = R = Eu, m=3.

Кристаллохимическое моделирование формульных составов выполняли, основываясь на предполагаемом вхождении катионов лантанидов и актинидов в полости NZP каркаса $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]$. Основой для моделирования являлись знания особенностей структуры NZP (типы катионных позиций, формы и размеры координационных полиэдров, координационное окружение в MetO_n -полиэдрах) и знания кристаллохимии лантанидов и актинидов (величины ионных радиусов, возможные характерные типы координационных полиэдров MetO_n в известных соединениях).

Образцы получали с использованием двух вариантов золь-гель синтеза: с применением неорганических и органических реагентов (рис. 1), а также комбинированным методом.

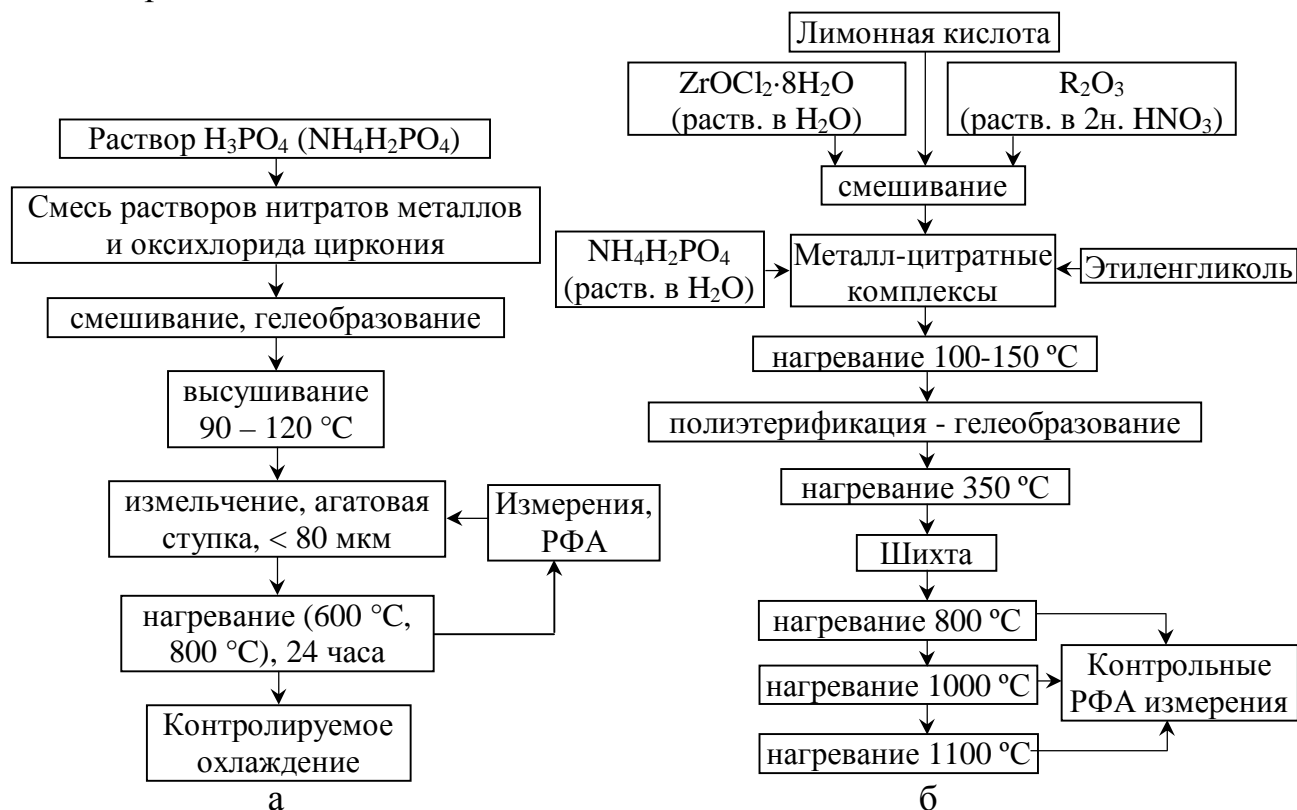


Рис. 1. Схемы золь-гель синтеза с использованием неорганических (а) и органических (б) реагентов.

Синтезированные образцы, представлявшие собой белые или слегка окрашенные порошки, были исследованы методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, электронного микрозондового анализа, ИК спектроскопии, термического анализа и высокотемпературной “drop”-калориметрии.

Запись порошковых рентгенограмм неактивных образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН 2.0, ДРОН 3М и Seifert XRD3003HR (Seifert & Co GmbH, Германия) с использованием CoK_{α} - или CuK_{α} -фильтрованного излучения, $\lambda_{\text{Co}} = 1.78892 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54078 \text{ \AA}$. Рентгеновский контроль фазообразования актинид-содержащих ортофосфатов осуществляли фотометодом (Am, Pu, Cm), либо с помощью дифрактометров ДРОН – 2.0 (Th, U) и Bruker D500 (CuK_{α}) (U, Np, Pu). При использовании фотометода рентгенограммы получали в камере Дебая-Шеррера типа РКУ – 114М на медном излучении с Ni-фильтром. Рентгенограммы фосфатов, выбранных для структурного уточнения, записывали на дифрактометре АДП-2 ($\lambda_{\text{CuK}_{\alpha}}$, Ni-фильтр) при сканировании с шагом 0.02° по 2θ и экспозицией 10 с в точке. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре SPECORD-75IR в диапазоне волновых чисел $1800\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Элементный состав синтезированных образцов определяли методом

электронного микронзондового анализа на приборе "Camebax" с энергодисперсионным детектором Link AN-1000, а также на аналитическом комплексе JSM-5300 + Link ISIS. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализ соединений проводили на приборе Netzsch STA 449 C, в тиглях из оксида алюминия в температурном диапазоне 20 - 1400°C в атмосфере кислорода. "Drop"-калориметрические измерения проводили с использованием мультidetекторного высокотемпературного калориметра Setaram (МНТС-96), функционирующего в режиме вбрасывания. Исследование химической устойчивости проводили по методике МСС-1 в бидистиллированной воде при температуре 90 °С. В растворах после выщелачивания определяли содержание плутония и кюрия α -спектрометрическим методом, катионов самария и циркония – эмиссионно-спектральным методом.

ГЛАВА 3. Редкоземельные элементы (Sc, Y, La, лантаниды) и железо в фосфатах вида $R_{0.33}M_2(PO_4)_3$ (M = Zr, Hf)

Ортофосфаты состава $R_{0.33}M_2(PO_4)_3$ (R = Sc, Y, La, лантаниды, Fe; M = Zr, Hf) получали золь-гель методом с использованием неорганических и органических реагентов. Образцы представляли собой мелкокристаллические порошки.

Дифрактограммы образцов с общей формулой $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, где R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y свидетельствовали об их принадлежности к структурному типу $NaZr_2(PO_4)_3$ (рис. 2). В качестве аналога был выбран фосфат европия-циркония $Eu_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, кристаллизующийся в пр. гр. $R\bar{3}$. С увеличением порядкового номера лантанида наблюдается тенденция к уменьшению параметра *c*, что обусловлено явлением лантанидного сжатия, одновременно происходит увеличение параметра *a* и уменьшение *V* (рис. 3).

На рис. 4 приведены ИК спектры ортофосфатов циркония, лантана и лантанидов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$. Также на рис. 4 представлен ИК спектр фосфата $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$), обладающего близкой спектральной картиной.

ИК спектры изучаемых ортофосфатов подобны спектрам фосфатов со щелочноземельными катионами в позиции M1. В то же время они имеют определенные отличия. Соответствующие полосы ν_3 колебаний на спектрах фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ сдвинуты на 30 - 50 cm^{-1} к большим частотам, вся область валентных колебаний расширена. Наиболее существенным отличием является появление в рассматриваемых спектрах дополнительных по отношению к разрешенным правилами отбора для пр.гр. $R\bar{3}$ полос. В ИК спектрах начала ряда (от La до Nd) помимо шести полос ν_3 колебаний, наблюдавшихся в спектрах фосфатов циркония с катионами щелочноземельных элементов, обнаруживаются две дополнительные слабые полосы: ~ 1035 и 1020 cm^{-1} (рис. 4, 3). В спектрах фосфатов следующих элементов, начиная с самария, полоса 1035 cm^{-1} исчезает, но начинает увеличиваться в интенсивности полоса ν_3 колебаний 1010 cm^{-1} (рис. 4, 4), которая является общей для ИК спектров всего ряда. К концу ряда она становится полосой средней интенсивности.

Кроме того, начиная с фосфата диспрозия и далее до лютетия, в спектрах проявляется вторая высокочастотная полоса 1245 см^{-1} (рис. 4, 5, 6).

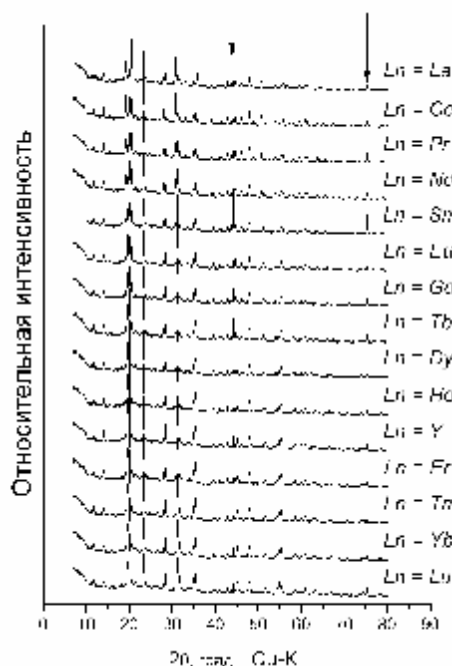


Рис. 2. Рентгенограммы соединений $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, где $R = La, Ce - Lu$ и Y , $T_{кон.} = 800\text{ °C}$. Стрелками обозначены положения рефлексов отражения алмазного стандарта.

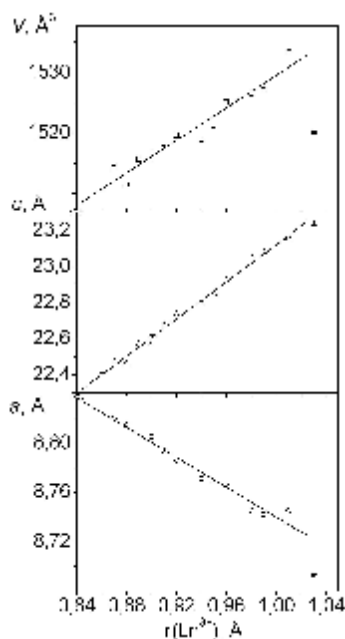


Рис. 3. Зависимость параметров элементарных ячеек от ионного радиуса R^{3+} для фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$: $R = La$ (●▲■), $Ce - Lu$ и Y (○△□).

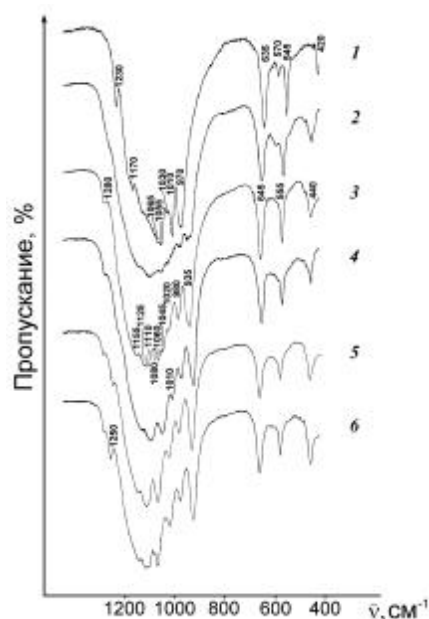


Рис. 4. ИК спектры ортофосфатов $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (1) и $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, $R = La$ (2), Pr (3), Gd (4), Dy (5), Yb (6).

В области деформационных колебаний спектральная картина типична для всех ромбоэдрических NZP-фаз: две полосы средней интенсивности ν_4 колебаний $640, 555\text{ см}^{-1}$ и одна полоса ν_2 колебаний 440 см^{-1} . Остальные полосы ν_2 колебаний могут проявиться ниже 400 см^{-1} . ИК спектр фосфата Zr и La отличается большей диффузностью, полосы разрешены хуже, чем на остальных спектрах (рис. 4, 2).

Присутствие в ИК спектрах ортофосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ дополнительных полос, по сравнению с разрешенными правилами отбора для ромбоэдрических NZP-фаз, может свидетельствовать о том, что симметрия рассматриваемых соединений понижается в результате упорядочения катионов R в полиэдрах $M1$ структуры.

На рентгенограммах фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ присутствовали дополнительные отражения, свидетельствовавшие либо о том, что в образце есть посторонняя фаза, либо о возможном понижении симметрии до пространственной группы, в которой данные рефлекссы удовлетворяли бы законам систематических погасаний.

Уточнение структур фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ ($R = Ce, Eu, Yb$) с использованием метода полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) позволило установить, что симметрия в структурах исследуемых фосфатов понижается до $R\bar{3}c$, что и обуславливало появление дополнительных

рефлексов. Для примера на рис. 5 представлен теоретический и экспериментальный рентгendifракционный спектр фосфата $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Данные полнопрофильного анализа подтверждают также, что основу структур фосфатов $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Yb}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет трехмерный смешанный каркас, построенный таким образом, что каждый $[\text{ZrO}_6]$ -октаэдр связан с шестью $[\text{PO}_4]$ -тетраэдрами через общие вершины (рис. 6). Пределы межатомных расстояний в координационных полиэдрах близки к обычным для фосфатов с каркасами $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_{3\infty}^-$.

Внекаркасные полости, имеющие форму тригональной антипризмы, на 1/3 заселены атомами Ce ($\text{Ce-O} = 2.70(2) \text{ \AA} \times 6$), Eu ($\text{Eu-O} = 2.60(3) \text{ \AA} \times 6$), Yb ($\text{Yb-O} = 2.56 \text{ \AA} \times 6$) в структурах фосфатов $\text{Ce}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Yb}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, соответственно.

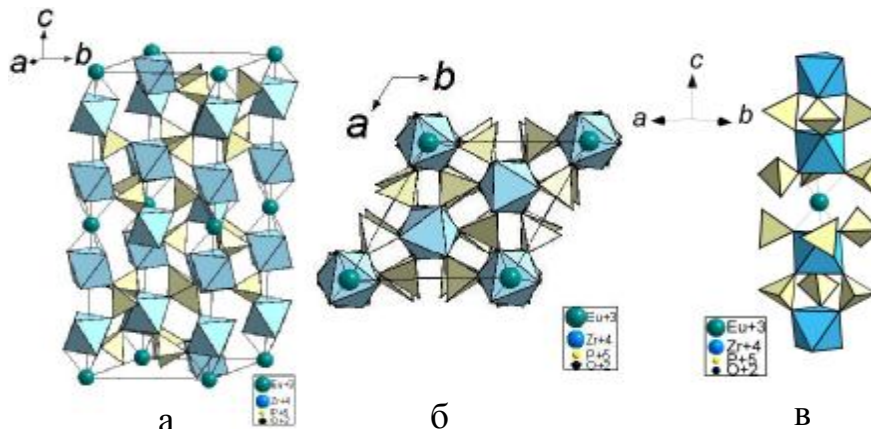


Рис. 6. (а) Фрагмент структуры фосфата $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$; (б) проекция структуры фосфата $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ на (110); (в) расположение атома европия в M1 позиции, КЧ = 6

Очевидно, что заключение о понижении симметрии справедливо для всего ряда рассматриваемых фосфатов в соответствии с полной аналогией их спектров (за исключением фосфата лантана, который ведет себя по-другому в структуре).

Характер дифрактограмм и ИК спектров фосфатов $\text{R}_{0.33}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{R} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{La}$, лантаниды, свидетельствовал, по-видимому, об отсутствии структурных

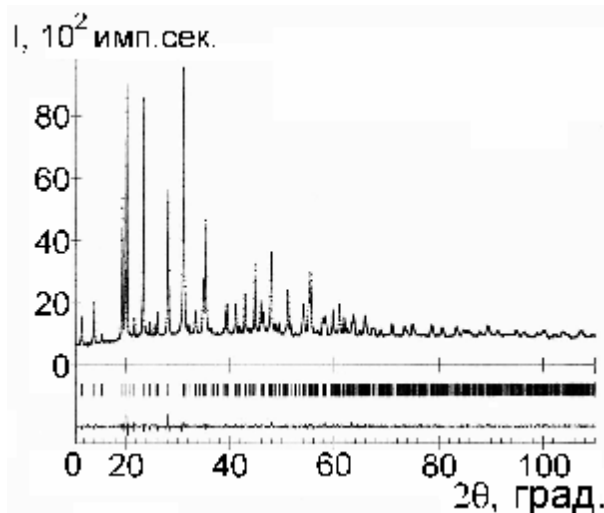


Рис. 5. Экспериментальный (—) и теоретический (.....) рентгendifракционный спектр соединения $\text{Eu}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, пр.гр. $P\bar{3}c$. Вертикальные штрихи - местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы.

изменений и сохранении пр. гр. $R\bar{3}c$ в фосфатах данного вида, относящихся к структурному типу $NaZr_2(PO_4)_3$.

Рентгенограмма соединения железа и циркония такого же формульного типа $Fe_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ была индцирована в пр. гр. $P2_1/n$, структурный тип вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (SW), с использованием фосфата $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ в качестве аналога. Это установлено также по результатам уточнения структуры этого соединения методом Ритвельда. ИК спектр фосфата железа подобен ИК спектрам ортофосфатов циркония с двухвалентными d -элементами Ni, Cu, Co, Zn, Mn и Mg, кристаллизующихся в пр. гр. $P2_1/n$. Кристаллизация фосфата

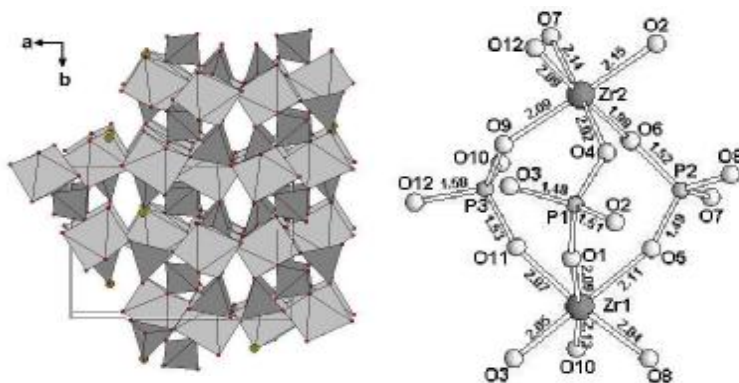


Рис. 7. Фрагмент структуры фосфата $Fe_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$.

железа циркония в структурном типе SW показывает возможность расположения трехвалентных катионов малого размера ($r_{kt}(Fe^{3+}) = 0.49 \text{ \AA}$, КЧ = 4) в межкаркасных полостях анионного каркаса $[Zr_2(PO_4)_3]$ с типом укладки структурных фрагментов, характерных для структуры $Sc_2(WO_4)_3$ (рис. 7).

Кривые ДТА исследуемых соединений $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ характеризовались наличием нескольких экзотермических эффектов в интервале 850-1220 °С, отнесенных к процессу разложения. Это свидетельствовало о близости температур кристаллизации и деструкции изучаемых соединений, полученных золь-гель методом с использованием неорганических реагентов.

При нагревании образца фосфата железа $Fe_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ в течение нескольких часов при 1000 °С, а также в результате изотермической обработки его при 800°С в течение 100 ч. наблюдалось образование кристаллических α - $(ZrO)_2P_2O_7$, ZrP_2O_7 и неидентифицированной фазы.

В настоящей работе с использованием одного из приемов нанотехнологий - золь-гель метода с применением лимонной кислоты и этиленгликоля для фосфатов $La_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ и $Eu_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ показана возможность повышения верхней температурной границы существования до 1100 °С. По-видимому, аналогичного эффекта можно также ожидать при использовании данного приема в синтезе двойных фосфатов циркония и с другими R.

Проведены термодинамические исследования фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (R = La, Nd, Eu, Lu) методом высокотемпературной “drop”-калориметрии (метод «сброса»). Исследованы приращения энтальпии для исследуемых фосфатов в температурном интервале 485 – 1091 К. С использованием этих данных была получена теплоемкость изучаемых соединений. Результаты показывают практически линейную температурную зависимость (рис. 8) и, при отсутствии низкотемпературных данных, были аппроксимированы уравнением:

$$H^0(T) - H^0(298.15K) = aT + bT^2 + c$$

что дает для теплоемкости простое линейное уравнение: $C_p^0 = a + bT$

Соответствующие рассчитанные коэффициенты a и b для каждого соединения приведены в табл. 1.

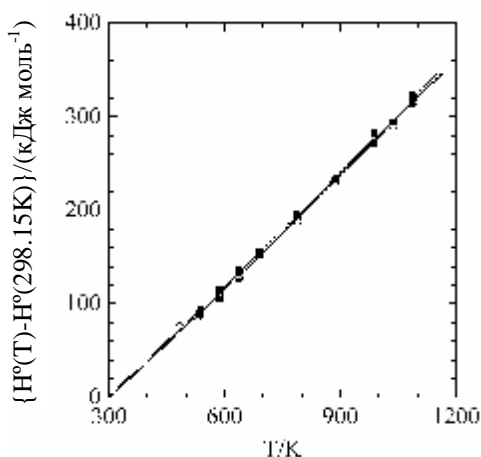


Рис. 8. Приращения энтальпии $H(T_m) - H(T_a)$ фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, $R = La(\bullet)$, $Nd(\square)$, $Eu(\triangle)$, $Lu(\blacklozenge)$. Зависимость от температуры.

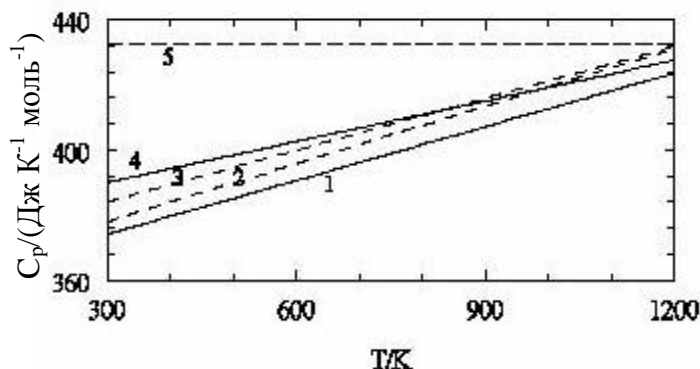


Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, $R = La(1)$, $Nd(2)$, $Eu(3)$, $Lu(4)$, уровень Дюлонга-Пти (5).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT$ теплоемкости фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ ($R = La, Nd, Eu, Lu$)

Фосфаты	$C_p^0(298.15\text{ K})$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	a Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$b \cdot 10^3$ Дж К ⁻² моль ⁻¹
$La_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$	374	357.6048 ± 3.115	54.9897 ± 10.4492
$Nd_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$	378	360.4378 ± 5.5305	58.9037 ± 18.5493
$Eu_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$	384	368.2264 ± 2.8394	52.9049 ± 9.5233
$Lu_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$	390	377.6141 ± 3.2513	41.5426 ± 10.9048

ГЛАВА 4. Актиниды (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) в фосфатах NZP-типа $M_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$ ($M = Th, U, Np, Pu$), $Am_{0.33}[Zr_2(PO_4)_3]$ и $Sm_{0.277}Cm_{0.057}[Zr_2(PO_4)_3]$ (2% масс. ^{244}Cm)

Синтез образцов с торием, ураном и нептунием вида $M_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$ ($M = Th, U, Np$) осуществляли комбинированным методом. В качестве одного из исходных реагентов использовали оксид металла (ThO_2 , UO_2 и NpO_2). Термообработку при 600 и 800 °C проводили в атмосфере воздуха, аргона (U), либо только аргона (Np).

Фосфаты $Pu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Am_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ и $Sm_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm) синтезировали золь-гель методом с использованием неорганических реагентов. Состав фосфата с кюрием был подобран таким образом, чтобы массовое

содержание изотопа ^{244}Cm в нем составляло 2%. Синтез проведен по схеме, аналогичной схеме получения фосфатов лантанидов и циркония (рис. 1а).

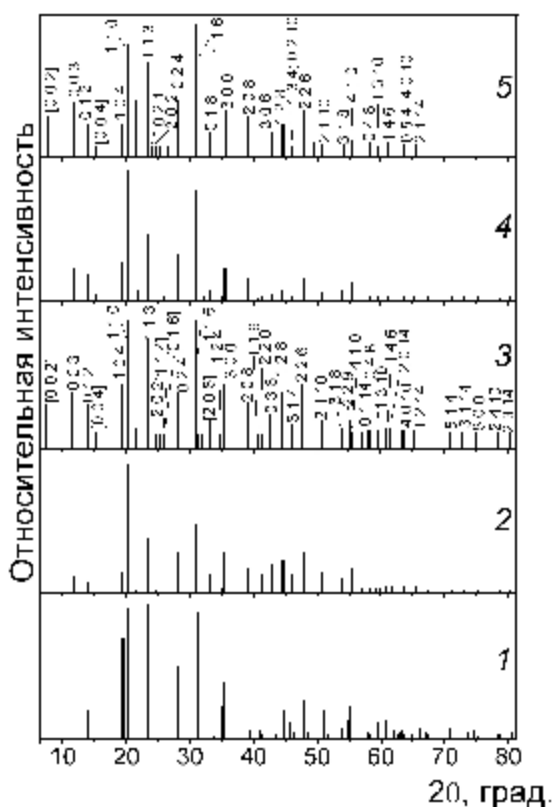


Рис. 10. Штрихрентгенограммы ортофосфатов NZP

- 1 - $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$;
- 2 - $\text{Am}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 800 °C;
- 3 - $\text{Am}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 1050 °C;
- 4 - $\text{Pu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 800 °C;
- 5 - $\text{Pu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 1050 °C.

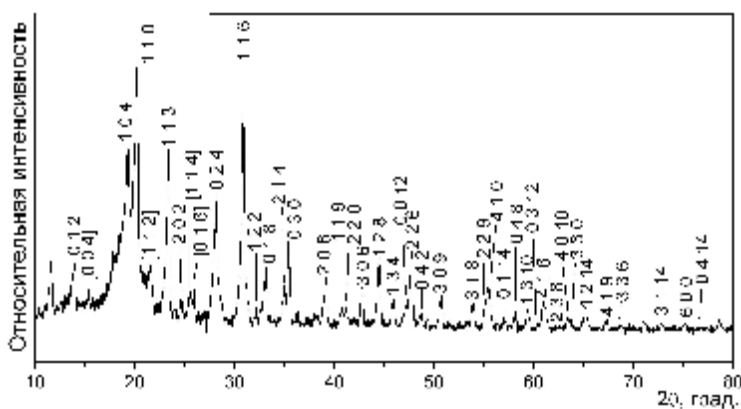


Рис 11. Рентгенограмма ортофосфата $\text{Np}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Фосфат $\text{U}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ по данным РФА и ИК спектроскопии кристаллизовался в структурной модификации NZP, однако на рентгенограмме

Результаты рентгенографического анализа свидетельствовали о начале кристаллизации фаз NZP-подобного строения при температуре около 800 °C. Дополнительный отжиг порошков $\text{Am}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Pu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ при температурах, не превышающих 1050 °C, не выявил существенных изменений в характере дифракционных отражений (Рис. 10). Этот факт показывает отличие в термическом поведении изучаемых фосфатов актинидов от изостехиометрических фосфатов 3- и 4^x-валентных элементов ($\text{Ln}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Hf}_{0.25}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$), полученных таким же способом.

Особенностью дифракционной картины актинидсодержащих ортофосфатов было присутствие дополнительных рефлексов, не характерных для структуры натрий цирконий фосфата (на рис. 10, 11 индексы $h k l$ этих рефлексов приведены в квадратных скобках).

Появление на дифрактограммах дополнительных сверхструктурных рефлексов было объяснено понижением симметрии кристаллической структуры.

Вероятнее всего, для ортофосфатов $\text{Pu}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Am}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно такое искажение кристаллической структуры, которое приводит к изменению решетки от ромбоэдрической, характерной для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$), до примитивной тригональной. То же относится и к ортофосфату нептуния с предполагаемой формулой $\text{Np}_{0.25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 11).

этого соединения отсутствовали дополнительные рефлексы, наблюдавшиеся в случае ортофосфатов нептуния и плутония, что предположительно может быть связано с иным характером распределения более крупных атомов урана по доступным позициям структуры.

Для образца аналогичного формульного состава, содержащего торий, не удалось получить монофазного продукта, в том числе в ряде повторных экспериментов.

Проведено исследование радиационной устойчивости кюрий-содержащего фосфата состава $\text{Sm}_{0,277}\text{Cm}_{0,057}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ (2% масс. ^{244}Cm). В эксперименте наблюдали изменение параметров кристаллической решетки изучаемого фосфата в зависимости от величины поглощенной дозы и исследовали его химическую устойчивость. После исчезновения всех рефлексов была оценена доза аморфизации. Рассчитанные величины поглощенной дозы и времена экспозиции представлены в табл. 2.

По прошествии пяти месяцев часть линий на дифрактограммах исчезла, основные линии сильно уширились, соотношение интенсивностей рефлексов практически не изменилось. С увеличением дозы наблюдалась тенденция к увеличению параметра c и уменьшению параметра a , объем элементарной ячейки увеличивался (рис. 12). Полученная нами величина дозы аморфизации составила $2,0 \cdot 10^{18}$ α -распад/г. При такой поглощенной дозе визуальных изменений цвета и поверхности образца не наблюдалось.

Таблица 2. Рассчитанная величина поглощенной дозы для фосфата $\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm)

Время, прошедшее от момента синтеза (месяц)	Поглощенная доза DE+17, (α -распад/г)
1	1,60
2	3,14
3	4,70
5	7,80
13	20 (аморфизация)

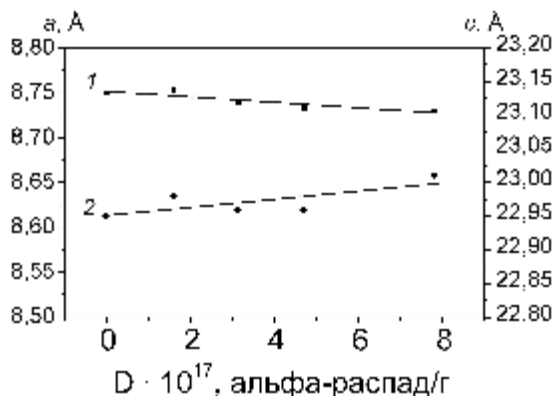


Рис. 12. Изменение параметров a (1) и c (2) элементарной ячейки фосфата $\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, (2% масс. ^{244}Cm) в зависимости от величины поглощенной дозы.

С целью изучения химической стойкости ортофосфатов $\text{Pu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm) были изготовлены керамические материалы. Для этого соответствующие порошки после термообработки при 800°C были спрессованы в таблетки методом холодного прессования (давление прессования 196 МПа и 294 МПа, соответственно). Обжиг таблеток проводили при температурах 950°C в течение 7 ч ($\text{Pu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) и 800°C в течение 20 ч. ($\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm)). В табл. 3 приведены значения нормализованных потерь масс и скоростей выщелачивания керамических

материалов на основе фосфата $\text{Pu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ и свежеприготовленного образца $\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm) на 3, 7 и 14 сутки.

Таблица 3. Значения нормализованных потерь масс и скоростей выщелачивания катионов из керамик на основе $\text{Sm}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm) и $\text{Pu}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Элемент	Продолжительность выщелачивания, сут.	Нормализованная потеря массы, г/см ²	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)
Pu	3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	7	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	14	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Cm	3	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	7	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
	14	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Sm	3	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	7	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
	14	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Zr	3	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$
	7	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
	14	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$

ГЛАВА 5. Синтез и закономерности фазообразования в системах сложных фосфатов лантанидов, плутония и d-элементов

На примере твердых растворов вида $\text{Na}_x\text{Pu}_{(1-x)/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$); $\text{Ca}_x\text{Pu}_{(1-2x)/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$); $\text{Eu}_x\text{Pu}_{(1-3x)/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,2; 0,33$) показана возможность реализации изоморфизма катионов плутония и натрия, кальция, европия в кристаллографических позициях M1 структуры NZP. Рентгенограммы всех соединений, полученных золь-гель методом с применением неорганических реагентов, свидетельствовали об их кристаллизации в структурном типе NZP (рис. 13), а зависимости параметров элементарных ячеек от состава свидетельствовали об образовании непрерывных рядов твердых растворов в изучаемых системах (рис. 14). При замещении натрия и кальция на плутоний в исследуемых сериях ортофосфатов происходит уменьшение параметра a и увеличение параметра c , несмотря на то, что ионный радиус плутония ($r_{\text{кп}}\text{Pu}^{4+} = 0,86 \text{ \AA}$ (КЧ = 6)) меньше радиусов шестикоординированных Na^+ и Ca^{2+} (1,02 и 1,00 \AA , соответственно), и объясняется наличием кулоновских сил притяжения между катионами в M1 позиции и окружающими атомами кислорода и сильным отталкиванием $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ соседних плоскостей из атомов кислорода, в случае, когда позиции M1 вакантны. Количество таких позиций по мере увеличения содержания катиона, обладающего большим зарядом, увеличивается. Это приводит к наблюдаемой зависимости параметров.

В рядах фосфатов, содержащих трехвалентные f - и 1-, 2-, 3-х валентные s -, d - элементы в полостях структуры NZP вида $\text{A}_x\text{R}_{(1-x)/3}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ($\text{R} = \text{Eu}$,

A = Na, Cs), $B_xR_{(1-2x)/3}[Zr_2(PO_4)_3]$ (R = Sm, Y; Eu, Nd, B = Mn, Ni; Ca) и $R'_xR_{(1-3x)/3}[Zr_2(PO_4)_3]$ (R = Sm, Y, Eu, Yb; R' = Fe, Cr, La), установлено образование кристаллических фаз типа моноклинного вольфрамата скандия SW, пр. гр. $P2_1/n$ и ромбоэдрических фаз NZP типа, пр. гр. $R\bar{3}c$, $R\bar{3}$ или $P\bar{3}c$. Область x реализации этих структур в фазах переменного состава зависела от природы смешивающихся в каркасе катионов.

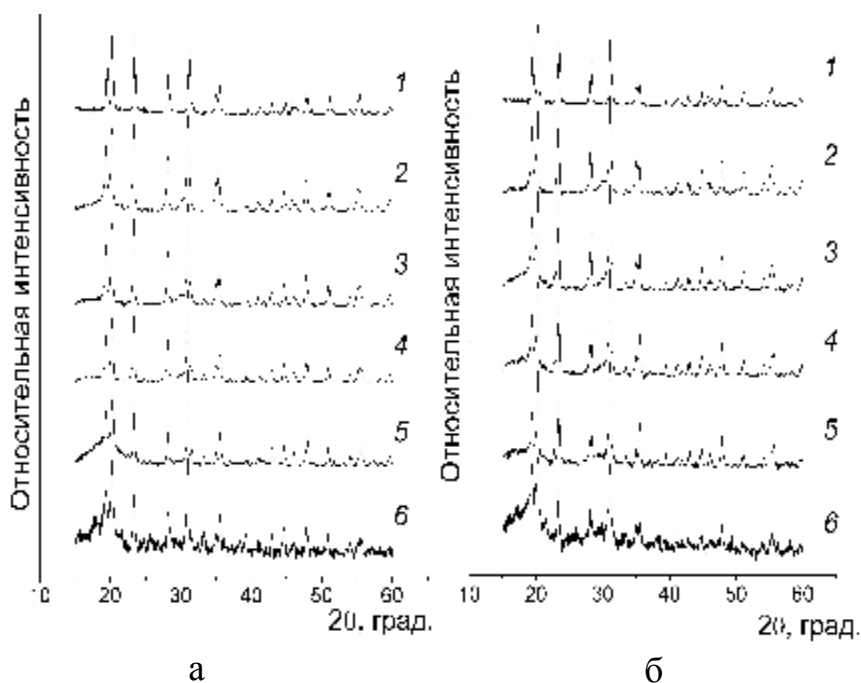


Рис. 13. Дифрактограммы фосфатов
(а) $Na_xPu_{(1-x)/4}Zr_2(PO_4)_3$,
x = 1 (1), 0,8 (2); 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 (5); 0 (6);
(б) $Ca_xPu_{(1-2x)/4}Zr_2(PO_4)_3$,
x = 0,4 (2); 0,3 (3); 0,2 (4); 0,1 (5);
 $Eu_xPu_{(1-3x)/4}Zr_2(PO_4)_3$, x = 0,2 (6); $NaZr_2(PO_4)_3$ (1).

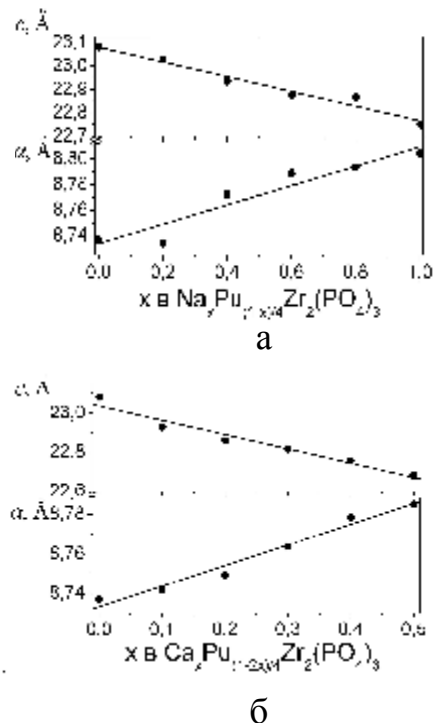


Рис. 14. Зависимость параметров элементарных ячеек a и c от состава твердых растворов $Na_xPu_{(1-x)/4}Zr_2(PO_4)_3$ (а) и $Ca_xPu_{(1-2x)/4}Zr_2(PO_4)_3$ (б).

ГЛАВА 6. Кристаллохимический подход при формировании фосфатной керамики NZP-типа для иммобилизации радиоактивных отходов

Имеющаяся на сегодняшний день база по кристаллохимии фосфатов со структурой минерала коснарита (NZP), позволяет подбирать необходимый катионный состав при отверждении отходов разных составов и сложности в химической форме фосфатов, кристаллизующихся в данном структурном типе.

Объектом нашего эксперимента была техническая лантанид–актинидная фракция отходов одного из радиохимических производств, содержащая в своем составе элементы Na, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Y, Tc, Pd, La, а также f-элементы Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Am, Cm. В качестве аналогов прометия, америция и кюрия использовали неодим, европий и гадолиний, соответственно. Для формирования структуры NZP дополнительно вводили катионы циркония и фосфат-анионы, количество которых оценивали и рассчитывали, базируясь на установленных в настоящей работе и известных из литературы данных по

изоструктурности фосфатов и изоморфизму катионов в них. Для исследуемого соединения был предложен следующий вариант кристаллохимической формулы:

$(\text{Na}_{0.207}\text{Al}_{0.035}\text{Cr}_{0.009}\text{Mn}_{0.009}\text{Fe}_{0.034}\text{Ni}_{0.008}\text{Y}_{0.01}\text{Pd}_{0.002}\text{La}_{0.027}\text{Pr}_{0.02}\text{Nd}_{0.066}\text{Sm}_{0.038}\text{Eu}_{0.007}\text{Gd}_{0.004})_3[(\text{Zr})(\text{Zr})(\text{PO}_4)_3]$. Поэтапное нагревание образца в интервале 80 – 850 °С привело по данным РФА к формированию кристаллической модификации ортофосфата NZP структуры в виде доминирующей фазы (рис. 15). Рефлексы отражения с индексами hkl , характерными для ячейки аналога, присутствуют

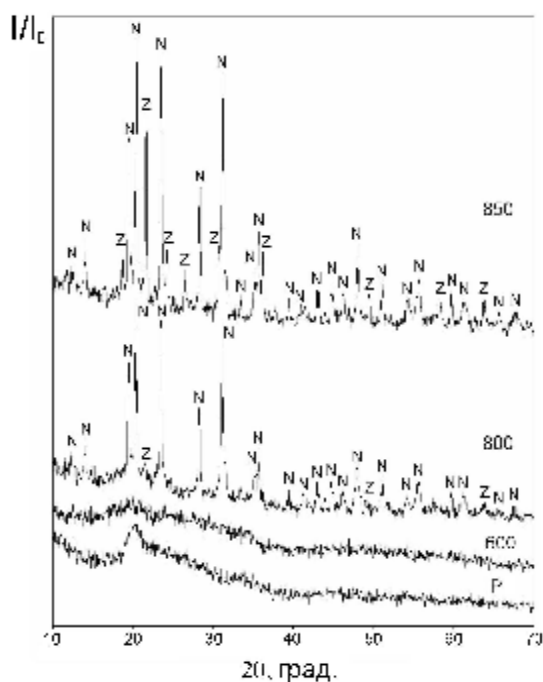


Рис. 15. Данные РФА фазы коснарита, содержащей модельные отходы.
 N – коснарит, Z – ZrP_2O_7 ,
 P – исходная шихта

на рентгенограмме образца, выдержанного при 800 °С в течение суток (рис. 15). Некоторые рефлексы ($2\theta = 12.45, 12.95^\circ$), не описываемые в рамках

пространственной группы $R\bar{3}$, могут свидетельствовать о понижении симметрии. При более низких температурах ($T \leq 600^\circ\text{C}$) кристаллические фазы не образовывались (рис. 15). По данным электронного микроскопического анализа состав наиболее крупных зерен, образующих керамику, хотя и варьирует, в среднем хорошо пересчитывается на формулу NZP. После дополнительного нагревания и выдерживания при 850 °С на рентгенограммах образца возрастает

интенсивность рефлексов дополнительной фазы со структурой ZrP_2O_7 , хотя главные отражения фосфата NZP типа и их относительные интенсивности сохраняются (рис. 15). Такой характер

рентгенограмм свидетельствует об образовании пирофосфата циркония за счет конкурирующих реакций при более низких температурах. Итак, при синтезе керамики, обладающей структурой минерала коснарита, из шихты, содержащей редкоземельные элементы высокоактивных отходов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) и продукты коррозии (Fe, Cr, Mn, Ni, Al), был получен образец, в котором доминирующей была целевая фаза. Это говорит о том, что адаптация изучаемых составов к выбранной кристаллической модификации имеет место.

ГЛАВА 7. Обсуждение результатов

Проведен обобщенный анализ новых кристаллохимических данных и ранее опубликованных. Для группы соединений, описываемых общей формулой $\text{T}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где T – элементы в степенях окисления +1, +2, +3, +4 (A^{I} , B^{II} , R^{III} , M^{IV} , соответственно), $x = 1, 1/2, 1/3, 1/4$, установлена реализация двух структурных типов: $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ для крупных катионов с радиусами в интервале

от 0,71 до 1,67 Å (пр. гр. $R\bar{3}c$, $R\bar{3}$ или $P\bar{3}c$) и $Sc_2(WO_4)_3$ для мелких катионов с радиусами от 0,49 до 0,66 Å (рис. 16).

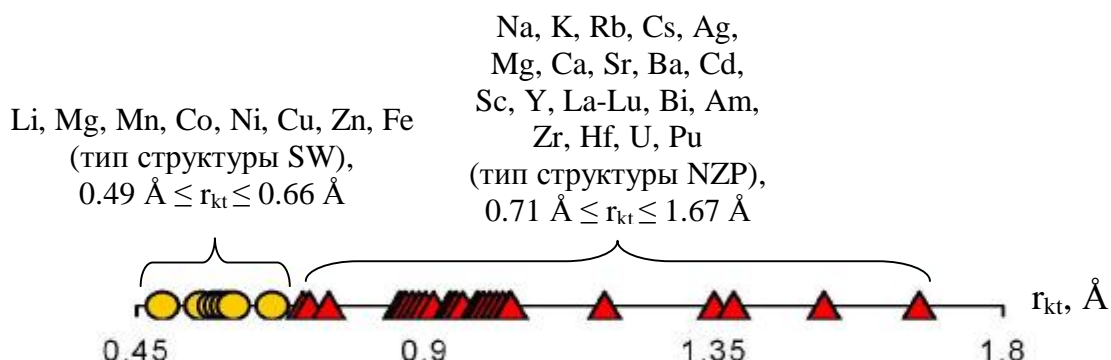


Рис. 16. Зависимость реализации структурного типа от ионного радиуса катиона Т в соединениях $T_xZr_2(PO_4)_3$.

Катионы Т в структурах NZP и SW имеют разное координационное окружение в Met- O_n полиэдрах: для NZP $KЧ_{T-O} = 6$, для SW $KЧ_{T-O} = 4$. Будучи построенными из одинаковых базисных фрагментов каркаса $[Zr_2(PO_4)_3]^-$, эти структуры отличаются характером их укладки, оставаясь в целом родственными.

Для семейства тригональных NZP-фаз общего вида $T_xZr_2(PO_4)_3$ характерно понижение симметрии, которое может идти двумя путями за счет изменения x :

1. $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}$ с послойным заполнением 1/2 позиций М1 двухвалентными ионами щелочноземельных элементов и кадмия и потерей плоскостей c .
2. $R\bar{3}c \rightarrow P\bar{3}c$ с заполнением 1/3 позиций М1 трехвалентными ионами лантанидов и иттрия и потерей R трансляций.

Воздействие излучения, эффекты комплексообразования и гелеобразования при синтезе, образование активных центров при механохимической активации реагентов обуславливают, по-видимому, не только повышение реакционной способности исходных веществ, но также позволяют получить конечный продукт, обладающий другими физико-химическими свойствами.

В работе установлена минимальная величина дозы аморфизации фосфата $Sm_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$. В эксперименте использована модель ускоренного накопления дозы, чему способствовало введение в состав образца 2 % масс. изотопа ^{244}Sm ($E_\alpha = 5.8, 5.76, 5.67$ и 5.52 МэВ, $T_{1/2} = 18.1$ лет), использованного впервые для изучения радиационной устойчивости NZP-фосфатов. Сравнение имеющихся литературных данных по радиационным испытаниям образцов керамик, в том числе со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$, с полученными в настоящей работе, позволяет охарактеризовать исследуемый материал на основе фосфата самария и циркония как радиационно устойчивый.

Исследование кристаллохимического поведения актинидов, лантанидов, совместно с другими 1-, 2-, 3-валентными элементами в кристаллографических позициях изучаемой NZP-структуры позволяет создавать основы научного подхода к решению проблемы отверждения отходов, базирующегося на реализации принципов изоморфизма при образовании кристаллических продуктов отвержденных форм реальных отходов.

Плавная и регулируемая замена катионов Т в рядах фосфатов $T_xZr_2(PO_4)_3$ с образованием твёрдых растворов может обеспечить управляемое изменение их свойств, а возможность формирования изоморфных фаз сложного катионного состава Т является основанием для разработки керамик монофазного типа для иммобилизации отходов ядерных технологий.

Выводы

1. Синтезированы фосфаты общего вида $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ и $R_{0.33}Hf_2(PO_4)_3$, где R = Fe, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и исследованы методами ИК спектроскопии и РФА. Определена их принадлежность к структурным типам $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и $Sc_2(WO_4)_3$ (SW).
2. Проведено уточнение структур методом Ритвельда на примере фосфатов $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (R = Ce, Eu, Yb), и $Fe_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, для которых установлены пр. гр. $P\bar{3}c$ и $P2_1/n$, соответственно. Реализация того или иного структурного типа для фосфатов с общей формулой $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ зависит от радиуса катиона R.
3. Термодинамические исследования фосфатов лантанидов и циркония вида $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, где R = La, Nd, Eu, Lu, проведены методом высокотемпературной “drop”-калориметрии. Исследованы приращения энтальпии в температурном интервале 485 – 1091 К. С использованием этих данных была получена теплоемкость изучаемых соединений.
4. С использованием результатов работ по фосфатам с лантанидами проведено кристаллохимическое моделирование и осуществлен синтез соединений, содержащих актиниды, вида $Th_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $U_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Np_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Pu_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$, $Am_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, и $Sm_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ (2% масс. ^{244}Cm). Установлены поля термической устойчивости синтезированных ортофосфатов и фазовый состав образцов после нагревания при температурах, не превышающих 1050 °С.
5. Определены характеристики гидротермального поведения (скорости выщелачивания) фосфатов, содержащих плутоний и кюрий. Исследована радиационная устойчивость Cm-фосфата, доза аморфизации которого составила $2,0E+18$ α-распад/г.
6. На основе проведенного исследования фазообразования в рядах фосфатов, содержащих совместно трехвалентные f- и 1-, 2-, 3-х валентные s- и d-элементы в полостях структуры, установлена их принадлежность к структурным типам $NaZr_2(PO_4)_3$ и $Sc_2(WO_4)_3$, определены кристаллографические параметры. Проведено исследование фазообразования в системах фосфатов $Na_xPu_{(1-x)/4}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1); $Ca_xPu_{(1-2x)/4}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5); $Eu_xPu_{(1-3x)/4}Zr_2(PO_4)_3$ (x = 0; 0.2; 0.33). Для них установлена реализация структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$.
7. Экспериментально показана возможность корректировки катионных составов отходов с целью адаптации конечного продукта отверждения к ожидаемой структуре NZP типа на примере модельной лантанид-актинидной фракции отходов одного из радиохимических производств.

8. Систематизированы фосфаты общего вида $T_xZr_2(PO_4)_3$ с 1-, 2-, 3-, 4-валентными элементами Т. Показана принадлежность их к двум структурным типам. Установлено влияние геометрического фактора на реализации этих структур.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **Быков Д.М.** Синтез и исследование фосфатов РЗЭ и железа общего вида $T_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ со структурой минерала коснарита // Первая всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, г. Н. Новгород, 5-8 июня 2001 г., С. 24 – 25.
2. **Быков Д.М., Трубач И.Г., Орлова А.И., Куражковская В.С.** Синтез и исследование фосфатов $T_xZr_2(PO_4)_3$ со структурой минерала коснарита: $T_{0.33} = R^{III} = Y, La-Lu$; $T_{0.25} = M^{IV} = Zr, Ce, Th, U$ // Сб. статей Международной научно-технической конференции по современным материалам и технологиям, г. Пенза, 28-31 мая 2002 г., С.33-36.
3. Orlova A.I., **Bykov D.M.**, Trubach I.G., Kurazhkovskaya V.S., Kabalov Yu.K. $NaZr_2(PO_4)_3$ -like phosphates $T_xZr_2(PO_4)_3$ ($T_{0.33} = R^{III} = Fe, Y, La - Lu$ and $T_{0.25} = M^{IV} = Zr, Ce, Th, U$). Synthesis, crystallochemistry, properties // Third International Conference on Inorganic Materials. September 7-10, 2002, Konstanz, Germany. Programme and Abstracts. P. P172.
4. **Быков Д.М.** Кристаллохимические особенности поведения РЗЭ и урана в фосфатах NZP строения со структурой минерала коснарита // Вторая всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики, г. Н. Новгород, 12-14 ноября 2002 г., С. 31-33.
5. **Быков Д.М.** Перспективная матрица со структурой минерала коснарита для включения лантаноидов и актиноидов // Вторая молодежная научно-практическая конференция «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы», г. Озерск, 21-23 апреля 2003 г., С. 155-156.
6. Куражковская В.С., Кабалов Ю.К., Гобечия Е.Р., **Быков Д.М.**, Трубач И.Г., Орлова А.И. Синтез и кристаллохимические исследования фосфатов f-элементов (лантаноидов, урана) и циркония структурного типа $NaZr_2(PO_4)_3$ // III Национальная кристаллохимическая конференция, г. Черноголовка, 19-23 мая 2003 г., Сборник тезисов. С. 119-120.
7. **Быков Д.М.**, Орлова А.И., Трубач И.Г., Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Куражковская В.С. Особенности кристаллохимии фосфатов $T_xZr_2(PO_4)_3$ с лантаноидами (III) и актиноидами (IV) и их место в семействе структурных аналогов $NaZr_2(PO_4)_3$ -строения // XV Международное совещание по рентгенографии и кристаллохимии минералов, Санкт-Петербург, 15-19 сентября 2003 г., С. 75-77.
8. Орлова А.И., **Быков Д.М.**, Куражковская В.С., Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К. Новые фосфаты урана, тория и лантаноидов со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) // Четвертая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2003», г. Озерск, 20-25 октября 2003 г., Сборник тезисов. С. 86.

9. Куражковская В.С., **Быков Д.М.**, Орлова А.И. Инфракрасная спектроскопия и строение тригональных ортофосфатов циркония с лантаноидами и актиноидами // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1013 – 1019.
10. Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Орлова А.И., Трубач И.Г., **Быков Д.М.**, Куражковская В.С. Синтез и структура железо цирконий фосфата $\text{Fe}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 390 – 395.
11. **Быков Д.М.**, Гобечия Е.Р., Лизин А.А. Фосфаты лантаноидов, урана, плутония, америция с цирконием и гафнием $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ -подобного строения // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам „Ломоносов-2004“, 12 - 15 апреля 2004 г. Секция Химия. Т. 1, Москва. 2004. С. 143.
12. **Быков Д.М.**, Лизин А.А., Гобечия Е.Р. Фосфаты РЗЭ, Th, U, Pu, Am с цирконием и гафнием со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Синтез и кристаллохимические исследования // Третья Всероссийская молодежная научная конференция по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. 24 - 27 мая 2004 г. Н.Новгород. С. 20.
13. **Быков Д.М.**, Лизин А.А., Гобечия Е.Р. Синтез и кристаллохимические исследования фосфатов минералоподобного типа (коснарит) для отверждения радиоактивных отходов // 9-ая ежегодная молодежная научно-практическая конференция НГТУ. Н. Новгород, 14-18 сентября 2004 г., С. 75.
14. **Bykov D.** Phosphates with the structure of $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) with lanthanides and actinides. Synthesis and investigations // Сборник материалов научного семинара стипендиатов программы «Михаил Ломоносов», 10-12 февраля 2005 г., Бонн, Германия, С. 33-34.
15. Orlova A.I., Kitaev D.B., Orlova M.P., **Bykov D.M.**, Orlova V.A., Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinich A.N., Stefanovskiy S.V. Synthesis and investigations of the new phosphates of Th, U, Np, Pu, Am and lanthanides with monazite, zircon, kosnarite and langbenite mineral-like structures // The 7th International conference "Actinides-2005", 4-8 July 2005 Manchester, UK. Book of abstracts. P. 123.
16. **Bykov D.M.**, Shekhtman G.Sh., Orlova A.I. Multivalent ionic conductivity in the series of $\text{La}_x\text{Yb}_{1/3-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ phosphates with NASICON structure // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '05 (5th ISIPM), September 6-8, 2005, Kasugai, Japan. Book of abstracts. P. 47.
17. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., **Bykov D.M.**, Stefanovskiy S.V., Stefanovskaya O.I, Nikonov B.S. Development of phosphate crystalline materials for radioactive wastes solidification towards increasing the ecological safety of their storage and disposal // 5th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '05 (5th ISIPM), September 6-8, 2005, Kasugai, Japan. Book of abstracts. P. 123.
18. **Быков Д.М.**, Орлова А.И., Томилин С.В., Лизин А.А., Лукиных А.Н. Америций и плутоний в фосфатах тригонального строения (тип NZP) $\text{Am}_{1/3}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ и $\text{Pu}_{1/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3. С. 211-216.

19. Орлова А.И., Орлова В.А., Орлова М.П., **Быков Д.М.**, Стефановский С.В., Стефановская О.И., Никонов Б.С. Кристаллохимический принцип при проектировании минералоподобных фосфатных керамик для иммобилизации радиоактивных отходов // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 4. С. 297-304.
20. **Bykov D.M.**, Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K., Orlova A.I., Tomilin S.V. Crystal structures of lanthanide and zirconium phosphates with general formula $Ln_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$, where $Ln = Ce, Eu, Yb$ // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3101-3106.
21. Orlova A.I., Kitaev D.B., Orlova, M.P., **Bykov D.M.**, Orlova V.A., Tomilin S.V., Lizin A.A., Lukinich A.N., Stefanovskiy S.V. Synthesis and investigation of the new phosphates of Th, U, Np, Pu, Am and lanthanides with monazite, zircon, kosnarite and langbeinite mineral like structures // Recent Advances in Actinide Science, ed. R. Alvarez, N. D. Bryan and I. May, RSC Publishing, Cambridge. 2006. P. 454-456.
22. **Быков Д.М.**, Лизин А.А., Орлова А.И., Томилини С.В. Плутоний, америций и кюрий в ортофосфатах каркасного строения со структурой минерала коснарита // Пятая Российская конференция по радиохимии, г. Дубна, 23-27 октября 2006 г., С. 215-216.
23. **Bykov D.M.**, Konings R.J.M., Orlova A.I. High-temperature investigations of the rare earth NZP phosphates $R_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ ($R = La, Nd, Eu, Lu$) by drop calorimetry // J. Alloys Compd. (в печати, doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.120).