

*На правах рукописи*



Михайлов Дмитрий Александрович

**Перспективные керамические материалы для консолидации  
фракционированных компонентов РАО: Cs, Sr+Ba, Ln и минор-актинидов  
на примере катионов-имитаторов**

1.4.1 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Научный руководитель:** **Орлова Альбина Ивановна**, доктор химических наук, профессор кафедры химии твёрдого тела химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Официальные оппоненты:** **Верещагина Татьяна Александровна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

**Орлова Вера Алексеевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химического, физического и радиохимического анализа отдела научно-экспериментальных работ по обращению с облученным ядерным топливом и радиоактивными отходами АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита диссертации состоится «17» февраля 2022 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1173>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2021 года

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Е.Н. Буланов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Развитие высокоэффективной энергетики неразрывно связано с совершенствованием норм экологичного и безопасного обращения с энергоносителями и продуктами их использования. Не возобновляемая (топливная) энергетика неразрывно связана с химическим материаловедением как основной наукой, способной решать задачи разработки новых и оптимизации имеющихся форм конструкционных и функциональных материалов, используемых на всех стадиях процесса превращения сырья в энергию. Наиболее «грязная» часть процесса – отходы топливного цикла, их форма, стабильность, инертность по отношению к окружающей среде – всегда являлась проблемной материаловедческой задачей.

Применительно к атомной энергетике, вопрос обращения с отработанным ядерным топливом (ОЯТ) и иными отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ) – крайне актуальная и важная задача. Множество научных групп повсеместно занимаются исследованием принципиальных форм иммобилизации фракционированных компонентов радиоактивных отходов (РАО), их воплощению в виде неорганических кристаллических минералоподобных соединений, исследованию свойств полученных веществ, таких как термическая, фазовая, гидrolитическая (химическая), радиационная устойчивость, физико-химических свойств (функциональных, служебных характеристик) с применением радиоактивных нуклидов или катионов-имитаторов в их составе. В Российской Федерации все работы по совершенствованию способов получения, составов, свойств материалов, пригодных для применения в качестве матриц для иммобилизации фракционированных РАО включены в Перечень критических технологий под пунктом 9 (Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом).

Наибольшей активностью и токсичностью ОЯТ в интервале хранения 0-100 лет из фракционированных продуктов характеризуются фазы, содержащие нуклиды цезия (Cs-134, 137) и стронция (Sr-90) совместно и по отдельности, лантаноидная фракция (Ce-144, Pm-147, Sm-151, Eu-154, 155) и фракция минор-актинидов (изотопы Np, Pu, Am, Cm). Особенно токсичными являются представители цезий-стронциевой фракции из-за малого периода полураспада (20-30 лет) и высокой биологической активности при попадании в организм живых существ. С химической точки зрения, ввиду одинакового поведения радиоактивных и стабильных изотопов в составе соединений, полноценное исследование свойств и устойчивости перспективных неорганических

минералоподобных матриц для иммобилизации указанных фракций РАО на основе катионов-имитаторов Cs, Sr, Ln является обоснованным и достаточным.

Существующие способы обращения с фракционированными РАО (стеклования, цементирование) имеют ряд недостатков: малая катионная ёмкость, термическая нестабильность фазы, ограниченный химический состав формируемых матриц.

В связи с вышесказанным, большой интерес представляет синтез и подробное физико-химическое исследование неорганических кристаллических минералоподобных матриц на основе сложных оксидов и фосфатов (со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима) как обладающих высокой «природной» устойчивостью к различным факторам (температура, гидролитическое выщелачивание, воздействие высоких давлений), в том числе, при нахождении радиоактивных изотопов в составе. Особый интерес представляет изучение процесса получения и исследование свойств керамических матриц, обладающих низкой пористостью и высокой относительной плотностью и, как следствие, хорошими физико-химическими характеристиками с точки зрения требований, предъявляемых к материалам для иммобилизации фракционированных РАО.

Всё вышесказанное однозначно характеризует исследования в области создания и изучения свойств неорганических матричных материалов для безопасной иммобилизации РАО как актуальные.

**Цель работы.** Целью диссертационной работы является разработка, синтез и физико-химическое исследование неорганических минералоподобных поликристаллических сложных оксидов и фосфатов со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима различного химического состава с включением катионов-имитаторов фракционированных РАО; получение керамических материалов из указанных соединений; установление зависимости между составом, структурой и свойствами этих фаз, такими как физико-химические, оптические свойства, термическая, гидролитическая, радиационная устойчивость.

Для реализации этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Кристаллохимическое моделирование возможных химических композиций сложных оксидов и фосфорсодержащих соединений со структурами флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима, содержащих катионы-имитаторы Cs, Sr, лантаноиды; обоснование выбора объектов исследования;
2. Синтез и характеристика поликристаллических соединений выбранных

составов, исследование оптической активности (измерение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузноотражения) для всех полученных соединений;

3. Уточнение кристаллической структуры некоторых соединений методом полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда);

4. Получение керамических материалов на основе объектов исследования методами электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, Spark Plasma Sintering) и горячего изостатического прессования (ГИП, HIP); их характеристика и сравнение свойств;

5. Изучение микроструктуры, термической, радиационной и гидролитической устойчивости керамических материалов, их физических свойств.

#### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые получены соединения ряда  $\text{CsBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}[\text{Al}(\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{CsBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}[\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{CsSr}[\text{Al}(\text{Fe})_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{KCs}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3]$  и промежуточные соединения со структурой коснарита, соединения  $\text{Cs}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}[\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.75}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ , ряд  $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x[\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{Al}(\text{Fe})_2\text{PO}_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{1.8}\text{P}_{1.1}\text{O}_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{Li}_{0.1}\text{Mg}_{1.2}\text{P}_{1.7}\text{O}_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{MgAl}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$  и промежуточные соединения со структурой поллуцита;

2. Исследована термическая, фазовая, гидролитическая устойчивость полученных соединений;

3. Методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) и горячего изостатического прессования (ГИП), электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) впервые были получены керамические материалы из 8 исследуемых соединений с относительной плотностью 99.5-99.9 %;

4. Впервые, методом имплантации ТМЗИ, для полученных керамических материалов состава  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{CsMgPO}_4$ ,  $\text{CsZnPO}_4$  была всесторонне исследована радиационная устойчивость при имитации воздействия ПД и ИИИ и установлены корреляционные зависимости данного параметра и плотности вещества, химического состава и энергии связей кристаллической структуры;

5. Впервые, для полученных соединений состава  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{CsMgPO}_4$ ,  $\text{CsZnPO}_4$  исследована оптическая активность в УФ- и видимом диапазоне.

**Практическая ценность выполненной работы.** Работа представляет комплексное исследование оксидных и фосфатных соединений со структурами поллуцита, флюорита, лангбейнита, коснарита, тридимита, монацита, ксенотима различного состава. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о температурах фазовых превращений и термической стабильности, химической (гидролитической), радиационной устойчивости порошков и керамик на их основе являются основой для создания функциональных материалов-матриц для иммобилизации фракционированных компонентов РАО. Сформулированы основные закономерности взаимосвязи «состав-структура-способ получения-свойство». Сведения о физико-химических характеристиках поликристаллических и керамических материалов также могут быть использованы при рассмотрении и моделировании процесса термической, фазовой, гидролитической, радиационной деградации матриц и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и материаловедению.

**Достоверность результатов** подтверждается использованием современных физических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также их согласием с данными, полученными в других научных группах.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задач, изучении литературных данных по обозначенной проблеме, непосредственном участии и личном проведении экспериментов, анализе полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов.

**Основные положения, выдвигаемые на защиту:**

1. Условия образования и синтез монофазных оксидов и фосфатов состава  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Sr}_{0.5}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3]$ ,  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{ZrO}_{2+x}(\text{mol.})\text{LnO}_{1.5}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}$  ( $x=0.22; 0.25; 0.27$ ),  $\text{Yb}$  ( $x=0.22, 0.25, 0.30$ ),  $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ ;
2. Изучение кристаллической и микроструктуры полученных фаз методом РФА и полнопрофильного рентгеновского анализа (метод Ритвельда, для некоторых соединений);
3. Исследование процесса получения керамических материалов для данных соединений и влияния микроструктуры и морфологии исходного поликристаллического образца на результат спекания;
4. Результаты определения фазовой/химической и радиационной устойчивости полученных соединений в условиях гидролитических испытаний и воздействии радиационных полей;
5. Способность выбранных объектов исследования к метамиктному восстановлению

фазы в результате термического воздействия;

6. Результаты определения оптической ширины запрещенной зоны полученных фаз и расчёта границ валентной зоны и зоны проводимости материалов.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, школах и семинарах: 4-й Международный семинар «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (Москва, Россия, 03-05 июня 2015), 30th Meeting of the European Crystallographic Association (Basel, Switzerland, August 28 – September 01 2016), регулярной «Российской молодёжной школе по радиохимии и ядерным технологиям» (г. Озёрск, Россия, 2014, 2016, 2018 гг.), а также на различных региональных конференциях.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах «Неорганические материалы», «Ceramics International», «Journal of Solid State Chemistry» и «Радиохимия» и тезисы 2 докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 166 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. В работе содержится 66 рисунков и 18 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.И. Орловой, директору НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.ф.-м.н. Чувильдееву В.Н., коллективу ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) и лично Скуратову В.А., директору НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.х.н. Сулейманову Е.В., к.х.н. О.В. Крашенинниковой, к.х.н. Е.Н. Буланову, аспирантам и сотрудникам (бывшим и действующим) кафедры химии твердого тела химического факультета ННГУ, НИФТИ ННГУ и НИИ химии ННГУ за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, всестороннюю поддержку.

Ряд исследований проведён при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность исследования и основная цель, определены задачи, которые необходимо решить для достижения цели, и научная новизна полученных результатов и перспективы дальнейшей разработки темы.

## 1. Обзор литературы

Глава I посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертационного исследования. Рассмотрены основные проблемы химической и материаловедческой науки в области новых материалов с заданными свойствами (способных выдерживать действие различных факторов физического и химического характера), обладающих структурной, фазовой, химической, термической и радиационной устойчивостью. Показана актуальность данного вопроса для космических и лазерных технологий, электроники, каталитической химии, ядерных технологий, автомобилестроения и других отраслей промышленности и знания.

Обозначены используемые подходы при обращении с фракционированными компонентами отходов, получаемых в результате работы атомной промышленности и использования источников ионизирующего излучения – цементирование, остекловывание, долговременное хранение. Отмечены их достоинства и недостатки, обоснована актуальность задачи исследования.

На основании этого, предложены пути использования керамических минералоподобных форм иммобилизации фракционированных компонентов радиоактивных отходов (РАО). Такие матрицы для фракционированных РАО позволяют учитывать сложный химический состав отхода ввиду того, что предложенные соединения (структурные типы) позволяют реализацию широкого изоморфизма катионов и анионов с сохранением кристаллохимической целостности соединения и сохраняют стабильность под воздействием разрушающих факторов природного и техногенного характера. Показаны достоинства и недостатки керамических материалов, особенности их физических свойств.

Произведён анализ имеющихся структурных типов соединений и их природных представителей, способных изоморфно включать в свой химический состав целевые (для данной работы) катионы-имитаторы Cs, Sr, Ln соответствующих радионуклидов в фракционированных РАО в достаточном количестве (33-69 масс.%).

Рассмотрены особенности кристаллической структуры сложных оксидов и фосфатов структурных типов флюорита, поллуцита, монацита/ксенотима, тридимита, коснарита (NZP) и лангбейнита. Собрана и систематизирована информация по истории открытия, кристаллохимической структуре соединений, особенности моделирования их состава, имеющимся примерам использования таких соединений как матриц для иммобилизации ВАО, примеры получения функциональных керамик на основе таких объектов. Приведены примеры исследований их термической, химической и радиационной устойчивости.

Рассмотрены примеры получения керамических соединений с выбранными структурными типами методами спекания с использованием электромагнитного поля и, в частности, методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС/SPS). Показана уникальность данного способа получения керамик для решаемой задачи, что обуславливает, в том числе, актуальность и новизну исследований.

## 2. Экспериментальная часть

В главе II представлено описание выбранных объектов исследования, используемых реактивов и методов исследования полученных соединений. Приведены подробные описания условий синтеза исследуемых образцов методом золь-гель синтеза (соосаждения) с вариациями и твердофазными методом.

Объектами исследования являлись фосфаты, силикаты и вольфраматы минералоподобного каркасного строения. Используемые структурные типы соединений: флюорит, поллуцит, коснарит (NZP), лангбейнит, монацит/ксенотим и тридимит. Выбранные структуры образуют пары родственных по строению и свойствам объектов исследования: сложные оксиды флюорит-поллуцит, солевые соединения NZP-лангбейнит, простые фосфаты монацит/ксенотим с тридимитовой структурой.

Соединения типа коснарита, лангбейнита, поллуцита, тридимита рассматривались в аспекте консолидации Cs, Sr, Ba и Ln, соединения со структурой флюорита, монацита/ксенотима – в аспекте создания матриц для трансмутации (дожигания) или иммобилизации МА (на примере имитаторов – Ln).

Смоделированные и полученные объекты исследования:

1. Фосфаты со структурой типа коснарита (NZP).

$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Sr}_{0.5}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ;

2. Фосфаты и вольфраматы со структурой лангбейнита.

$\text{Cs}_2[\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  $\text{Cs}_{1.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  
 $\text{KCs}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{MgZr}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  $\text{KCs}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}[\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  
 $\text{K}_{1.2}\text{Cs}_{0.5}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  $\text{KCs}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  
 $\text{K}_{0.7}\text{CsSm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  
 $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}[\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3]$  (\*),  $\text{K}_{1.2}\text{Cs}_{0.7}\text{Sm}_{0.1}[\text{Mg}_{0.6}\text{Zr}_{1.4}(\text{PO}_4)_3]$  (\*);

3. Сложные оксиды со структурой поллуцита.

$\text{Cs}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}[\text{Li}_{0.75}\text{Al}_{0.75}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$  (\*), ряд соединений  $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_x[\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$  ( $x=0.125, 0.25, 0.5, 0.8$ ) (\*);

4. Сложные оксиды со структурой флюорита.

Ряд соединений  $\text{ZrO}_{2+x}(\text{mol.})\text{LnO}_{1.5}$ , где Ln = Sm ( $x=0.22; 0.25; 0.27$ ), Yb ( $x=0.22, 0.25$ ,

0.30);

##### 5. Сложные оксиды со структурой ксенотима.

$YxGd_{1-x}PO_4$ , ряд соединений  $YxGd_{1-x}PO_4$  ( $x=0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95$ ) (\*)/

Всего было получено 30 индивидуальных соединения и твёрдых раствора, из них 20 синтезированы впервые (выделены символом \*).

Для установления фазовой чистоты объектов исследования использовался метод порошковой дифракции. Съёмку проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием излучения  $CuK\alpha_{1,2}$ , напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 30 мА, скорость снятия рентгенограммы 0.5 – 4.0 °/мин, диапазон углов 10 – 60°. При обработке рентгенограмм использовали базу данных порошковой дифрактометрии PDF 2 JCPDS (ICDD) 2004-2006, а также оригинальную литературу.

Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 3. Полнопрофильные измерения проводились также с помощью оборудования Shimadzu XRD-6000 и XRD-6100 с излучением  $CuK\alpha_{1,2}$  (1 кВт), диапазон углов  $2\theta$  7 – 110° при выдержке 10 – 20 сек/точка с шагом 0.02°. Для описания профиля пиков применяли функцию Войта и/или Пирсона VII. Исходное положение атомов для уточнения структурных и кристаллографических параметров задавали на основе литературных данных (Crystallographic Open Database, American Mineralogist Crystal Structure Database, оригинальные литературные источники). Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления определяемых параметров кристаллической решётки при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

Исследования термической устойчивости проводили на оборудовании Shimadzu DTG-60H в интервале температур 298 – 1373 К в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин.

Микроструктуру, морфологию поверхности и элементный состав полученных соединений контролировали методом растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализа на микроскопе JEOL JSM-IT3000LV с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments Aztec в высоком вакууме с напряжением 20 кВ.

ИК-спектры поликристаллических образцов были получены на спектрометре Shimadzu FTIR-8400s с таблеток с KBr диаметром 10, 15 и 20 мм. Диапазон волновых чисел составил 400 – 4000  $cm^{-1}$ , спектральное разрешение в диапазоне 2 – 4  $cm^{-1}$ . Фоновым веществом являлся бромид калия KBr. Прессование осуществлялось гидравлическим прессом с усилием 8 – 12 тонн в вакуумируемой пресс-форме.

Керамические образцы диаметром 10 мм и высотой 3 – 5 мм получали методом ЭИПС с помощью установки «Dr. Sinter model SPS-625». Спекание проводили в вакууме, в графитовых пресс-формах, при давлении  $P = 70$  МПа, путем нагрева со скоростью 200 °С/мин до температуры 560 °С и далее до температуры 1140 °С со скоростью 50 °С. Выдержка при температуре спекания отсутствовала, общее время процесса спекания составило ~ 18 мин.

Измерение спектров диффузного отражения поликристаллических образцов производили на оптической схеме, включающей в себя галогеновую лампу – источник излучения (2.0 – 4.5 эВ), монохроматор, систему формирования профиля монохроматизированного светового пучка, интегрирующую сферу и ФЭУ с блоком АЦП. Образец – тонкая прессованная таблетка диаметром 10 мм и толщиной 0.3 – 0.5 мм – располагали перпендикулярно падающему пучку под углом 90° к ФЭУ.

Испытания по выщелачиванию Cs, Sr, Ln проводились в динамическом (аппарат Сокслетта) и статическом режимах. Испытания проводили в течение 28 суток при температуре 28 и 90 °С. Отбор проб объёмом 5 – 10 мл проводили на 0 (дистиллированная вода, проба сравнения), 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сутки.

Все полученные пробы исследовались методом атомно-адсорбционного анализа с целью определения концентраций ионов Cs, Sr, Ln, выщелачиваемых из испытуемого соединения. По полученным данным строились графические зависимости и определялись минимальные скорости выщелачивания.

Радиационные испытания керамических образцов проводили на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций Объединённого Института Ядерных Исследований, г. Дубна. В ходе экспериментов керамики облучили многозарядными ионами  $\text{Xe}^{+26}$  энергией 167 МэВ до флюенсов в интервале  $1 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{13}$  ион/см<sup>2</sup>. Анализируя данные РФА облучённых и необлучённых керамик определяли значения критического флюенса, значения параметра DPA (с применением программы SRIM), характеризующие устойчивость объектов исследования к воздействию источников ионизирующего излучения (ИИИ). Подвергая исследуемые облучённые соединения термической обработке, методом РФА определяли способность кристаллической структуры к восстановлению/рекристаллизации метамиктной фазы.

### **3. Результаты и их обсуждение**

Глава III «Результаты и их обсуждение» состоит из 9 частей. В первой части приводятся данные по выбору оптимальных условий синтеза, обеспечивающих монофазность полученных поликристаллических объектов исследования (ОИ). По результатам

предварительного синтеза, из всего перечня заявленных ОИ производится выбор порошков различного состава, из которых далее будут получены высокоплотные керамики для определения их термической, гидролитической, радиационной устойчивости. В части 2 представлены данные РФА выбранных ОИ состава  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3]$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ ,  $\text{CsB}^{2+}\text{PO}_4$  ( $\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), доказывающие их фазовую чистоту. В части 3 представлены результаты электронной микроскопии и микроэлементного анализа, характеризующие химическую однородность ОИ и отсутствие микропримесей, а также описывающие морфологию поверхности образцов. Часть 4 посвящена изучению термической устойчивости и аномальному поведению при отрицательных температурах фосфата состава  $\text{CsMgPO}_4$ . Проведены уточнения структуры низко- и высокотемпературной фазы. Часть 5 посвящена описанию процессов спекания керамики из выбранных поликристаллических ОИ и характеристики их механических свойств – абсолютной и относительной плотности, микротвёрдости, трещиностойкости. В части 6 описаны результаты проведения испытаний по длительному (28 суток) выщелачиванию в статическом и динамическом режимах ОИ. Часть 7 посвящена радиационным испытаниям выбранных керамических ОИ. В данной главе представлены данные РФА, РЭМ, расчётные данные критического флюенса и ДРА, а также результаты успешного эксперимента по термическому восстановлению метамиктной фазы. В части 8 представлены данные особенного поведения при спекании поликристаллических ОИ со структурой флюорита. Часть 9 посвящена исследованию ширины запрещенной зоны веществ и взаимного расположения краев уровня валентной зоны и зоны проводимости исследованных соединений относительно окислительно-восстановительных потенциалов разложения воды.

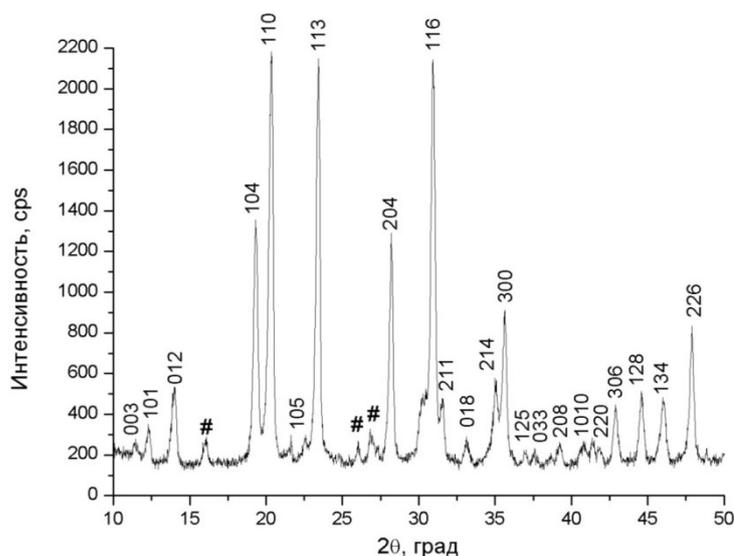
### **3.1. Оптимальные условия синтеза выбранных объектов исследования в монофазном виде**

Контроль фазообразования порошка проводили методом РФА после каждой стадии термической обработки. Проанализировав данные предварительных экспериментов по получению порошков, был сделан выбор нижеследующих объектов исследования (из списка заявленных) для последующего синтеза керамических образцов и исследования микроструктуры, термической, гидролитической и радиационной устойчивости как монофазных продуктов, обладающих наибольшей катионной ёмкостью по целевым ионам Cs, Sr, Ln из полученных

поликристаллических соединений на предварительном этапе работы. Были выбраны следующие составы:  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ ,  $\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3]$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ ,  $\text{CsB}^{2+}\text{PO}_4$  ( $\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ),  $\text{ZrO}_{2+x}(\text{mol.})\text{LnO}_{1.5}$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}$  ( $x=0.22; 0.25; 0.27$ ),  $\text{Yb}$  ( $x=0.22, 0.25, 0.30$ ). Все выбранные ОИ были получены в монофазном виде методом классической золь-гель технологии при максимальной температуре  $900^\circ\text{C}$  и продолжительности отжига 15 ч.

### 3.2. Идентификация полученных образцов методом РФА

Все полученные поликристаллические образцы были охарактеризованы методом РФА. Индексирование рентгенограмм выполняли с помощью кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2 (2003).

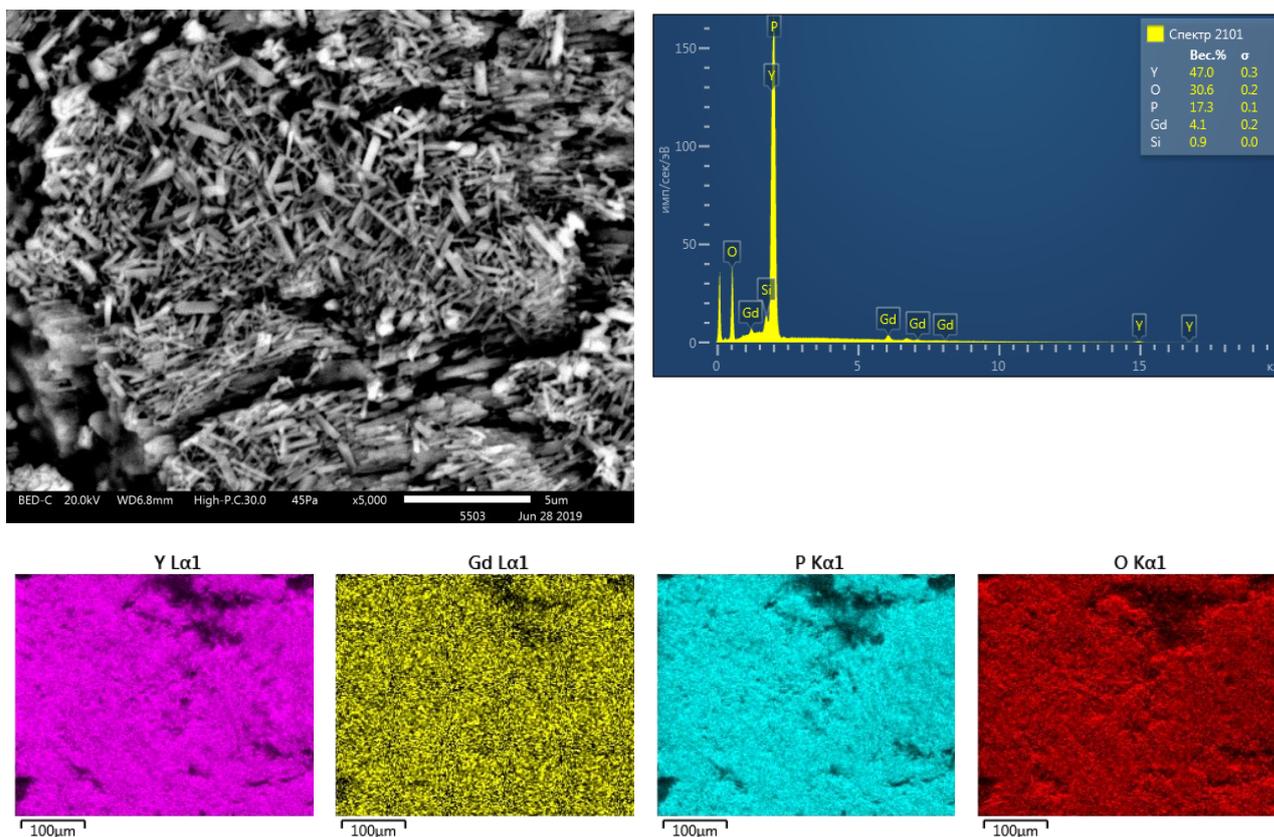


**Рисунок 1** Данные РФА. Фосфат  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ . Аналог –  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$  (ICDD #49-0613).

По данным РФА, все соединения кристаллизовались в ожидаемых структурах, что подтверждается приписыванием индексов Миллера их аналогов. Все соединения, кроме фосфата  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ , были получены в виде монофазного продукта. На рентгенограмме указанного фосфата присутствуют незначительные по интенсивности рефлексы примесной фазы (#), идентифицированной как пирофосфаты  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{P}_2\text{O}_7$ .

### 3.3. Идентификация полученных образцов методом РЭМ РМА

Для подтверждения фазовой однородности и химического состава полученных объектов исследования методом растровой электронной микроскопии с применением микрозондового элементного анализа была определена морфология поверхности соединений, точечный и картированный состав в области съёмки. Полученные микрофотографии и данные элементного анализа приведены в данной главе.



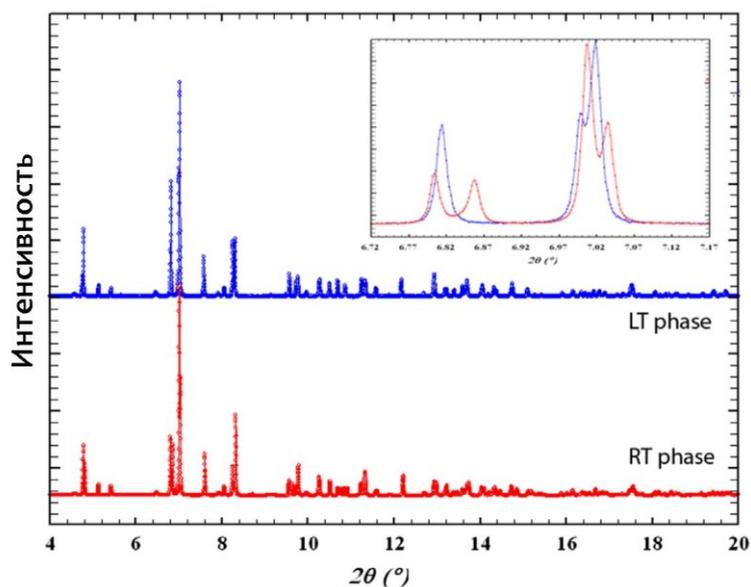
**Рисунок 2** Данные РЭМ+РМА. Фосфат  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ .

Например, для образца состава  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ , согласно полученным данным, содержание элементов соответствует расчётному формульному составу соединения вида  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ . Наблюдается примесное содержание кремния порядка 1 масс.% (это обусловлено чистотой используемых реактивов), посторонние фазы не наблюдаются. Это свидетельствует о монофазности полученного продукта и верной стехиометрии состава. Морфологическая картина поверхности говорит о том, что кристаллиты имеют усреднённый размер порядка 3-5 мкм. Крупные агломераты не обнаружены, частицы имеют правильную игольчатую форму соответствующей сингонии. Таким образом, данный порошок может быть использован для получения монофазной керамики состава  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$  и изучения её свойств.

### 3.4. Изучение термической устойчивости объектов исследования

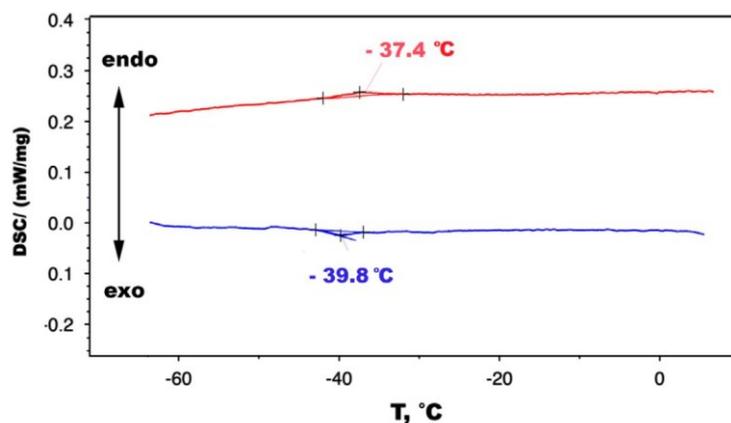
Все изучаемые ОИ проявили (согласно данным ТГА) термическую устойчивость в интервале температур 25-850 °С. Для соединения состава  $CsMgPO_4$  со структурой тридимита ранее было обнаружено, что при низких температурах (-35 – -45 °С) кристаллическая структура испытывает обратимые изменения. В рамках данной работы впервые была исследована кристаллическая структура низкотемпературной модификации с применением комбинации методов рентгенографии, калориметрии и

спектроскопии.



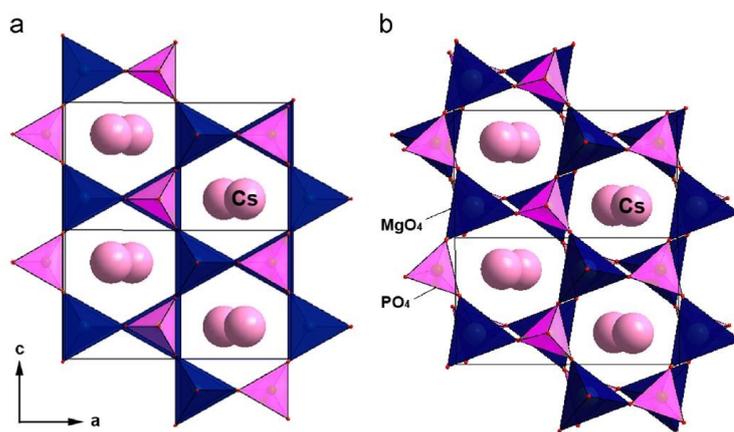
**Рисунок 3** Данные РФА высокого разрешения. Фосфат CsMgPO<sub>4</sub>: высокотемпературная модификация (RT phase, внизу) и низкотемпературная модификация (LT phase, сверху).

Фазовый переход хорошо виден на примере пиков на углах 6.7 – 6.8 градусов (см. увеличенную зону).



**Рисунок 4** Данные ДСК. Фосфат CsMgPO<sub>4</sub>, интервал записи от 25 до -70 °C, скорость нагрева/охлаждения 5 °C/мин.

Согласно результатам ДСК, величина энергетического эффекта мала, составляет всего 0.271 кДж/моль и 1.15 Дж/(моль·К) для энтальпии и энтропии соответственно. Высокотемпературная фаза (RT), существующая при комнатной температуре, имеет орторомбическую модификацию, пр.гр. Pnma (Pcsm). Структура относится к семейству цеолитов и составлена из тетраэдров MgO<sub>4</sub> и PO<sub>4</sub>, граничащих вершинами многогранников и образующих трёхмерную структуру. Щелочной катион расположен в гексогональных каналах такой структуры. Слои структуры сочленены посредством атомов кислорода тетраэдров.

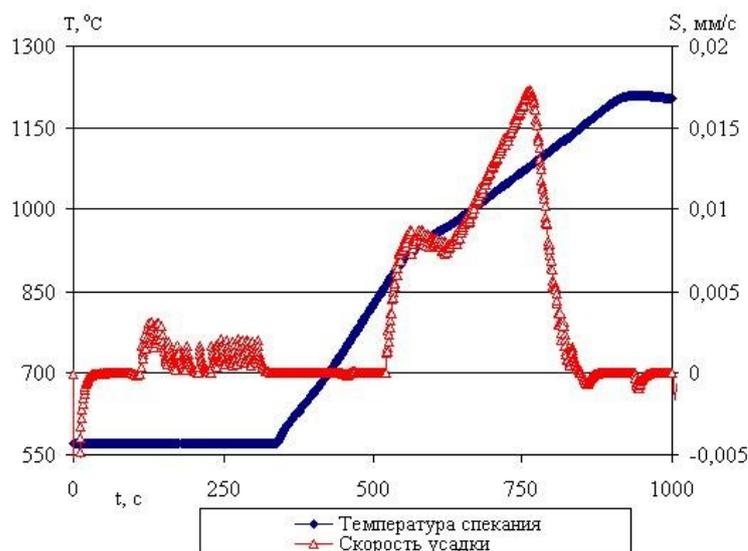


**Рисунок 5** Кристаллическая структура фосфата  $\text{CsMgPO}_4$ , взгляд вдоль оси  $(0\ 1\ 0)$ : а – высокотемпературная орторомбическая модификация (RT); б – низкотемпературная моноклинная модификация (LT).

Низкотемпературная фаза (LT) получена путём моноклинного искажения орторомбической ячейки. Она так же построена из тетраэдров  $\text{MgO}_4$  и  $\text{PO}_4$ , характеризуется моноклинной симметрией, пр.гр.  $P2_1/n$ . Изменения заключаются в повороте вдоль кристаллографической оси  $b$  тетраэдров  $\text{MgO}_4$  по часовой стрелке на угол  $8^\circ$  и контрповорота тетраэдров  $\text{PO}_4$  против часовой стрелки на угол  $12^\circ$ . Подобные изменения наблюдаются для всех слоёв структуры вдоль оси  $b$ . Катион щелочного элемента по-прежнему находится в искажённой гексагональной позиции. Изменения геометрии полиэдров влекут накопление напряжений в кристаллической структуре, что влечёт увеличение реакционной активности соединения, что негативно сказывается на механических свойствах и фазовой/химической/термической стабильности материала.

### 3.5. Получение керамических образцов

Из порошков выбранных ОИ методом SPS были получены керамические материалы в форме цилиндрических таблеток диаметром  $d = 10$  мм, высотой  $h = 3 - 5$  мм, с относительной плотностью порядка 94.3 – 99.9 %. Оптимизация процесса спекания проводилась путём повторения процедуры с внесением корректировок по режиму спекания (температура процесса, давление на пуансонах, время выдержки, скорость нагрева и охлаждения, плотность насыпки порошка). Корректируемые параметры определяли из «диаграмм спекания» – зависимостей скорости усадки образца от температуры-времени.



**Рисунок 6** Зависимости температуры (Т) и скорости усадки (S) от времени спекания (t).  
Фосфат  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$ .

Физические характеристики полученных керамик и параметры оптимизированных режимов спекания для каждого состава представлены в таблице.

**Таблица 1** Физические характеристики полученных керамик и режимы спекания.

Образец	$T_{max}, ^\circ C$	$t_{усадки},$ мин	$\rho_{отн}, \%$	H, ГПа	$K_{1c},$ $MPa \cdot m^{1/2}$
$Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$	860	4	99.0	2.8-3.4	0.2-0.3
$Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$	1210	0	99.9	—	—
$CsMgPO_4$	920	3	94.3	—	—
$CsZnPO_4$	1060	2	97.0	—	—
$K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$	950	3	98.3	—	—
$Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$	750	0	99.9	—	—
$Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$	860	3	99.6	5.9	0.7

Согласно полученным данным, керамики обладают близкой к 100% относительной плотностью и минимальной пористостью. Применение метода высокоскоростного электроимпульсного спекания позволило сократить продолжительность процесса спекания (в сравнение с классической методикой холодного прессования с последующей изотермической обработкой) до нескольких минут. Указанная температура процесса является максимальной температурой режима спекания. При указанной температуре усадка образца прекращается полностью. Однако, согласно данным диаграмм (Рис. III.20-III.26), максимальная эффективность процесса компаундирования (пик кривой усадки) достигается при температурах на 100 – 150 °C ниже максимальной и спекание может быть проведено при пониженной температуре.

Логично предположить, что время изотермической выдержки такого «экономичного» режима возрастёт. Отрицательные значения скорости усадки на начальной стадии процесса объясняются уплотнением засыпки порошка и выходом заключённого в объёме воздуха при приложении давления к пуансонам, а резкий скачок в конце процесса – снятием давления.

### 3.6. Гидролитические испытания керамических объектов

Все образцы представляли собой однородную керамику без гетерогенных включений, трещин, пор, сколов, белого или серого цвета. Умеренные механические воздействия не приводили к разрушению керамики. При определении плотности объектов, свойство гигроскопичности было обнаружено только у керамик состава  $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$ . Таким образом все керамики были пригодны для последующих испытаний на радиационную и гидролитическую (кроме образцов состава  $Cs_2[Mg_2(WO_4)_3]$ , т.к. наблюдали растворение и помутнение пробы) устойчивость. Полученные результаты – минимальная скорость выщелачивания  $R_{min}$  на 28 сутки эксперимента – представлены в таблице.

**Таблица 2** Результаты гидролитических испытаний керамических материалов.

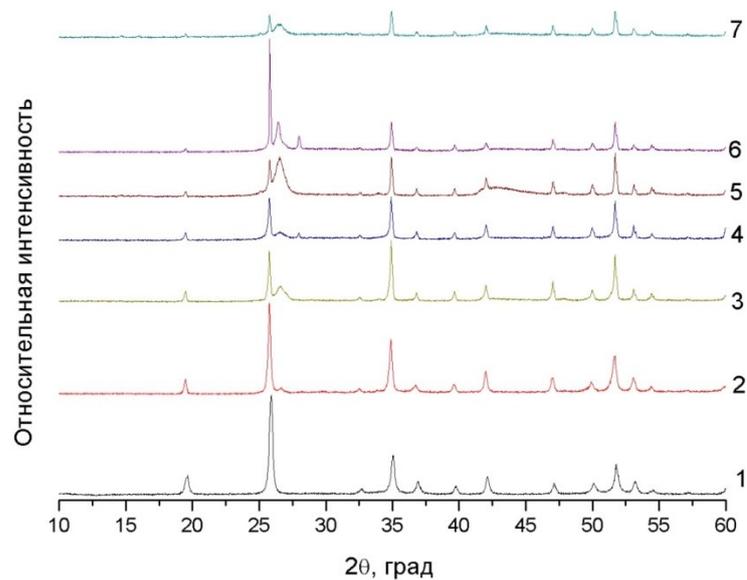
Образец	Исследуемый катион	Режим	T, °C	$R_{min}$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)
$0.75ZrO_2+0.25SmO_{1.5}$	$Sm^{3+}$	Стат.	25	$<5 \cdot 10^{-7}$
$0.75ZrO_2+0.25YbO_{1.5}$	$Yb^{3+}$	Стат.	25	$<1 \cdot 10^{-7}$
$Ca_{0.25}Sr_{0.25}Zr_2(PO_4)_3$	$Ca^{2+}$	Динам.	90	$5 \cdot 10^{-5}$
	$Sr^{2+}$			$3 \cdot 10^{-5}$
$Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$	$Cs^+$	Динам.	90	$2 \cdot 10^{-5}$
	$Ba^{2+}$			$1 \cdot 10^{-6}$
$K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$	$K^+$	Динам.	90	$5 \cdot 10^{-4}$
	$Cs^+$			$1 \cdot 10^{-4}$
	$Sm^{3+}$			$<2 \cdot 10^{-5}$
$Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$	$Gd^{3+}$	Динам.	90	$<1 \cdot 10^{-7}$

Полученные значения минимальных скоростей выщелачивания ионов свидетельствуют о высокой гидролитической стойкости исследуемых керамик.

### 3.7. Радиационные испытания керамических объектов

Итоговым этапом испытаний полученных керамик являлось определение стабильности образцов под воздействием облучения ТМЗИ  $\text{Xe}^{+26}$  флюенсами  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $3 \cdot 10^{12}$ ,  $7 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $3 \cdot 10^{13}$  ион/( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ). Керамики состава  $\text{CsMgPO}_4$ ,  $\text{CsZnPO}_4$  структурного типа тридимита не испытывались ввиду отсутствия готовой серии керамики. Контроль за фазовым состоянием и определение доли метамиктной фазы вёлся с помощью РФА путём записи рентгенограммы с облучённой и необлучённой плоскостей цилиндрического образца. Данные РФА необлучённой стороны образца использовались как базовая линия.

Определяемыми характеристическими параметрами являлись критический флюенс и количество смещений на атом (dpa, displacement per atom) в единичном акте взаимодействия ТМЗИ с поверхностными слоями вещества. Критический флюенс определяли путём экстраполяции кривой зависимости относительной интенсивности максимальных рефлексов от флюенса  $I_{\text{max}}(f)$  облучения по касательной к оси флюенса. Параметр DPA (количество смещений на атом в единичном акте соударения ТМЗИ и элементарной кристаллической ячейки – displacements per atom) определялся путём аппаратного вычисления в комплексе ПО SRIM.



**Рисунок 7** Данные РФА. Фосфат  $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$ . Результаты экспериментов по облучению ТМЗИ  $\text{Xe}^{+26}$ : (1) – порошковый образец до облучения, (2) – керамический образец до облучения, (3) – флюенс  $1 \cdot 10^{12}$ , (4) – флюенс  $3 \cdot 10^{12}$ , (5) – флюенс  $7 \cdot 10^{12}$ , (6) – флюенс  $1 \cdot 10^{13}$ , (7) – флюенс  $3 \cdot 10^{13}$

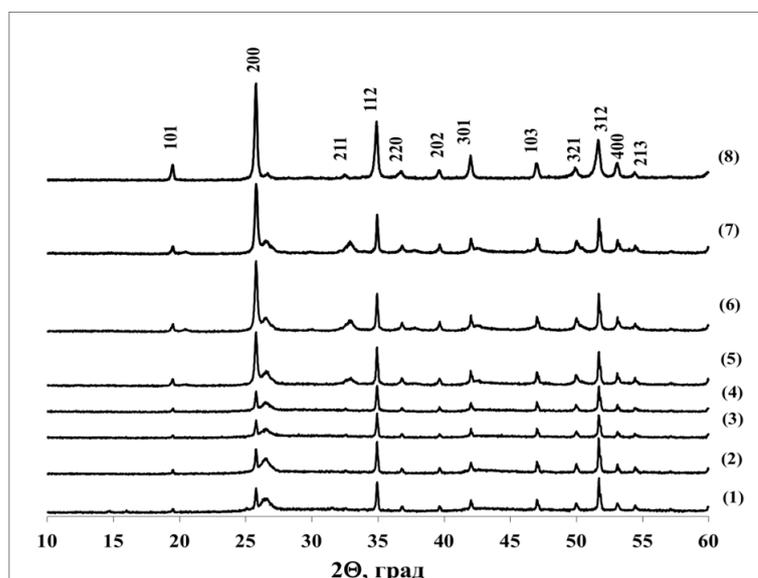
Критический флюенс для большинства указанных составов имеет значения порядка  $5 \cdot 10^{12}$  ион/( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ). Предварительный расчёт значений DPA для аморфизирующих режимов облучения показал величины порядка  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$ , для

некритических режимов – менее  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Для керамик со структурами типа ксенотима полная аморфизация не зафиксирована, при флюенсе порядка  $1 \cdot 10^{13}$  наблюдается скачкообразное возрастание интенсивности рефлексов отражения, кристаллизация уже образовавшейся метамиктной фазы. При дальнейшем наращивании флюенса наблюдается закономерная аморфизация. Данный феномен ранее описан не был и требует дополнительных экспериментов для изучения. Критический флюенс для данных образцов оценивается значением порядка  $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15}$  ион/(см<sup>2</sup>·сек).

Из литературных данных известно, что некоторые минералы и минералоподобные неорганические соединения склонны проявлять свойство восстановления метамиктной (аморфизированной за счёт внешнего или внутреннего высокоэнергетического излучения) фазы под воздействием температуры. Подвод внешнего тепла доставляет кристаллитам энергию, необходимую для роста. В форме керамики ожидали значительное ускорение процесса из-за сверхплотной беспористой упаковки кристаллитов и срачивания границ зёрен, что, по мнению автора, способствовало бы процессу.

Восстановление метамиктной фазы образца  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$  (для примера, процессы схожи), облучённого максимальным флюенсом  $3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, проводили при последовательном нагревании от 200 до 700 °С в течении 3 ч при каждой из температур и контролем РФА после каждой стадии.



**Рисунок 8** Результаты РФА облученной керамики непосредственно после облучения (1) и после отжигов 200 °С (2), 300 °С (3), 400 °С (4), 500 °С (5), 600 °С (6) и 700 °С (7).

Линия (8) – необлученный образец.

Из полученных данных следует, что восстановление кристаллической фазы

происходило уже после нагревания при 500 °С (общее время нагрева 15 ч). Дальнейший нагрев при 600 °С приводил к увеличению интенсивности рефлексов отражения, а после отжига при 700 °С (время отжига 18 ч) интенсивность дифракционных максимумов восстановленного образца достигла значения ~ 80% от начальной величины интенсивности  $I_0$ . Аналогичные данные были получены для всех объектов исследования и представлены в итоговой таблице.

**Таблица 3** Результаты радиационных испытаний керамических материалов.

Образец	Крит. флюенс, $\text{ion/cm}^2$	Твосст. метам. фазы, °С	DPA
$\text{Cs}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}[\text{Li}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{Al}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$	$1.3 \cdot 10^{12}$	400	0,07
$\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$	$9.2 \cdot 10^{14}$	500	0,007
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$	$7.0 \cdot 10^{12}$	700	0,1
$\text{K}_{1.4}\text{Cs}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}[\text{Mg}_{0.8}\text{Zr}_{1.2}(\text{PO}_4)_3]$	$1.4 \cdot 10^{12}$	500	0,09
$\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{WO}_4)_3$	$8.3 \cdot 10^{11}$	650	0,4

### 3.8. Особенности получения порошков и керамик на основе оксидов со структурой флюорита

В данной главе продолжили исследования материалов на основе комплексных оксидов со структурой природного минерала флюорита для инертного матричного топлива (IMF). Изучили влияние условий получения порошков, режимов спекания керамик при постоянном размере зерна или плотности на микроструктуру, физические свойства керамик и их гидролитическую устойчивость.

### 3.9. Спектроскопическое исследование (определение ширины запрещённой зоны) объектов

Для определения энергии (ширины) запрещённой зоны  $E_g$  полупроводниковых соединений были записаны спектры диффузного отражения и построены графики функции Кубелки-Мунка. Путём графического анализа полученных спектров зависимости коэффициента поглощения для прямозонного полупроводникового материала от длины волны были получены величины энергии запрещённой зоны исследуемых ОИ.

**Таблица 4** Величины энергии запрещённой зоны, электроотрицательность и окислительно-восстановительный потенциал исследованных соединений.

Соединение	$E_g$ , эВ	X	$E_v$ calc H <sub>2</sub> O, эВ	$E_c$ calc H <sub>2</sub> O, эВ
$Cs_2Mg_2(WO_4)_3$	3.58	5.646488	-7.43649	-3.85649
$Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$	3.15	6.360194	-7.93519	-4.78519
$Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$	3.08	5.776119	-7.31612	-4.23612
$CsMgPO_4$	3.57	5.480443	-7.26544	-3.69544
$CsZnPO_4$	3.14	5.61609	-7.18609	-4.04609

Из результатов исследования видно, что исследуемые соединения  $Cs_2Mg_2(WO_4)_3$ ,  $Ca_{0.25}Sr_{0.25}[Zr_2(PO_4)_3]$ ,  $Cs_{0.875}Ba_{0.125}[Li_{0.125}Zn_{0.875}Al_{0.5}P_{1.5}O_6]$ ,  $K_{1.4}Cs_{0.3}Sm_{0.3}[Mg_{0.8}Zr_{1.2}(PO_4)_3]$ ,  $CsMgPO_4$ ,  $CsZnPO_4$  имеют край фундаментального поглощения в ближней УФ области ~ 346-394 нм.

Таким образом, полученные фосфаты обладают способностью к фотокаталитическому окислению органических соединений в водной и парогазовой среде. Работа по исследованию фотокаталитической активности в жидкой и парогазовой фазе данных соединений носит прикладной характер и проводится в рамках поисковых исследований новых эффективных химически и термически устойчивых фотокатализаторов процессов разложения ароматических углеводородов. Данный блок исследований выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

## ВЫВОДЫ

1. Были смоделированы с применением принципов кристаллохимии более 30 соединений: простые и сложные оксиды, силикаты, фосфаты и вольфраматы различного состава;
2. Соединения были получены методом золь-гель технологии в виде монофазных продуктов. Часть из полученных веществ (индивидуальные вещества и твёрдые растворы) была известна ранее, однако большинство из них были синтезированы впервые. Количество и продолжительность стадий термической обработки и диспергирования сведены к минимуму;
3. Данные поликристаллические образцы были предварительно исследованы на предмет монофазности, химического состава, термической стабильности и результатов. Затем проведён выбор объектов исследования для получения керамик и сравнительного системного анализа их характеристик;

4. Методами ЭИПС (SPS) получены партии по 10-12 керамических образцов каждого исследуемого состава. Продолжительность усадки составляла 0,5 – 10 мин, при температуре 750 – 1350 °С (в зависимости от состава образца); были достигнуты значения относительной плотности  $\rho = 96,4 - 99,9 \%$ . Согласно данным СЭМ, крупные поры или дефекты (более 1 мкм) на поверхности таблеток не наблюдаются. Размеры кристаллитов керамики менее 1 мкм.

5. Проведены радиационные испытания керамик с последующим термическим восстановлением метамиктной фазы. Все керамики обладают высоким пороговым значением критического флюенса при облучении указанным типом ионов, способны восстановиться из метамиктной фазы под действием температуры, характеризуются как радиационноустойчивые по параметру  $\rho_{ра}$ .

6. Были проведены гидролитические испытания ранее облучённых, аморфизированных керамик после термического восстановления. Минимальные скорости выщелачивания ионов находятся на уровне  $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>×сут). Такие исследования были проведены впервые и характеризуют исследованные вещества как гидролитически устойчивые после радиационных испытаний.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ АВТОРА

### Статьи в журналах и сборниках:

1. Д. А. Михайлов, Е. А. Потанина, А. И. Орлова, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, О. А. Белкин, Н. В. Сахаров, В. А. Скуратов, Н. С. Кирилкин, В. Н. Чувильдеев. Исследование радиационной и гидролитической устойчивости керамики на основе фосфата  $Y_{0.95}Gd_{0.05}PO_4$  со структурой ксенатима // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57, № 7. – С. 796-802;
2. D.A. Mikhailov, A.I. Orlova, N.V. Malanina, A.V. Nokhrin, E.A. Potanina, V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin, N.V. Sakharov, O.A. Belkin, M.Yu. Kalenova, E.A. Lantcev. A study of fine-grained ceramics based on complex oxides  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Sm, Yb$ ) obtained by Spark Plasma Sintering for inert matrix fuel // Ceramics International. – 2018. – V. 44, I. 15. – P. 18595-18608;
3. Maria Orlova, Sergey Khainakov, **Dmitriy Michailov**, Lukas Perfler, Christoph Langese, Volker Kahlenberg, Albina Orlova. Low temperature phase transition and crystal structure of  $CsMgPO_4$  // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 221. – P. 224-229;
4. Орлова А.И., Трошин А.Н., Михайлов Д.А., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Скуратов В.А., Кирилкин Н.С. Фосфорсодержащие соединения цезия со структурой поллучита. получение высокоплотной керамики и её

радиационные испытания // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 1. – С. 87-92.

Тезисы конференций:

1. **Михайлов Д.А.** Получение керамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов методом высокоскоростного электроимпульсного спекания // 4 - й Международный семинара «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей». Москва, 03-05 июня 2015. С. 19– 20.
2. M. Orlova, H. Krüger, V. Kahlenberg, **D. Michailov**, A. Orlova. Re-determination of four CsCoPO<sub>4</sub> crystal structures from single - crystal X - ray diffraction data // 30th Meeting of the European Crystallographic Association, Basel, Switzerland, August 28 – September 01, 2016. Acta Crystallographica Section A, A72, s277.