

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук

на правах рукописи

Осипов

**Осипов
Александр Владимирович**

**Синтез и физико-химические свойства наноразмерных ортофосфатов
РЗЭ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, с.н.с. Мезенцева Лариса Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, зав. лабораторией
Бубнова Римма Сергеевна, ИХС РАН

доктор химических наук, профессор
Зверева Ирина Алексеевна, Санкт-Петербургский
государственный университет

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Защита состоится 28 ноября 2012 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета Д 002.007.01 при Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Автореферат разослан 25 октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н



Сычева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной техники в значительной степени определяется разработкой и внедрением в производство новых материалов, среди которых важное место занимают материалы на основе фосфатов, перспективных в качестве защитных покрытий, катализаторов при окислительном дегидрировании бутана и изобутана, лазерных сред, люминофоров, сцинтилляторов и др. Кроме того, керамика на основе ортофосфатов РЗЭ, в том числе композитная, рассматривается как перспективный конструкционный материал и как материал для иммобилизации радиоактивных отходов.

Высокий уровень надёжности иммобилизации высокоактивных отходов актинид-редкоземельной фракции, может обеспечить лишь включение их в керамические материалы с высокой химической стойкостью и большой изоморфной ёмкостью по отношению к изотопам этой группы. К таким материалам в настоящее время относят керамику Synroc, NZP-керамику и стеклокерамику.

Конкуренцию им могут составить керамические материалы из нанокристаллических ортофосфатов РЗЭ, так как известно, что указанные ортофосфаты являются химически стойкими по отношению к водным растворам HCl, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, NH₄OH, по отношению к агрессивным расплавам металлов, в том числе урана, а также являются тугоплавкими – плавятся при температуре около 2000°С.

Предполагается, что наноразмерные ортофосфаты РЗЭ позволят увеличить изоморфную емкость по отношению к высокоактивным отходам, при этом керамика из нанопорошков будет обладать высокой прочностью и трещиностойкостью. Для получения продукта высокой дисперсности и заданного химического состава с однородным распределением элементов в продукте осаждения предполагается использовать золь-гель метод, в полной мере отвечающий этим требованиям.

Разработка физико-химических основ получения керамики – важная техническая и технологическая задача. Для её осуществления требуется исследовать физико-химические свойства как индивидуальных наноразмерных ортофосфатов РЗЭ, так и их бинарных композиций.

Цели и задачи исследования:

Получение нанопорошков ортофосфатов РЗЭ различного состава и керамики на их основе. Оценка влияния дисперсности на физико-химические свойства и изоморфную емкость ортофосфатов РЗЭ.

Задачей данной работы являлось получение наноразмерных ортофосфатов РЗЭ в системах $YPO_4-LuPO_4-H_2O$, $LaPO_4-DyPO_4-H_2O$, $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$ и $LaPO_4-YPO_4-H_2O$, изучение их физико-химических свойств и получение плотной керамики на их основе.

Научная новизна и выносимые на защиту результаты:

- отработана методика золь-гель синтеза наноразмерных ортофосфатов РЗЭ;
- определено и систематизировано влияние дисперсности на физико-химические свойства наноразмерных ортофосфатов РЗЭ и их структурные особенности;
- впервые изучены бинарные системы $YPO_4-LuPO_4-H_2O$, $LaPO_4-DyPO_4-H_2O$, $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$ и $LaPO_4-YPO_4-H_2O$ во всем диапазоне концентраций; оценено влияние дисперсности на изоморфные замещения в указанных системах;
- разработана методика получения плотной низкопористой керамики на основе нанопорошков ортофосфатов $Ln'_{1-x}Ln''_xPO_4(\cdot nH_2O)$; оценено влияние дисперсности на микроструктуру и микротвердость керамики.

Практическая значимость работы:

Керамика на основе наноразмерных порошков ортофосфатов РЗЭ рассматривается как перспективный конструкционный материал – она демонстрирует высокую термическую стойкость (температура плавления

ортофосфатов РЗЭ около 2000°C), коррозионную стойкость и химическую инертность, прекрасную спекаемость и низкую пористость уже при 1000°C, с микротвердостью 5–6 ГПа, значения которой возрастают с ростом температуры.

По результатам исследования составлена и подана заявка на патент, которая успешно прошла формальную экспертизу (МКИ: C04B 35/447, C04B 35/50, C04B 35/624, Способ получения керамики на основе ортофосфатов редкоземельных элементов; ИХС РАН, № 2012123785; заявл. 07.06.12)

Такая керамика может быть перспективной для создания нового поколения энергетических высокотемпературных микротурбогенераторных установок (альтернативная энергетика).

Достоверность полученных результатов основана на комплексном использовании современных методов физико-химического анализа и подтверждается их воспроизводимостью

Личный вклад соискателя. Синтез образцов, термообработка, измерения, анализ и обобщение экспериментальных данных выполнено лично соискателем. Участие соавторов заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований (дифференциально-термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия). Обработка и интерпретация данных, подготовка научных статей и тезисов докладов на научных конференциях, а также диссертации выполнены автором.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Научной конференции по неорганической химии и радиохимии, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.И. Спицына (Москва, 17–18 апреля 2002, хим. факультет МГУ); на VIII Всероссийском совещании «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (Санкт-Петербург, 19–21 ноября 2002); на XV Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Москва, МГУ, 2003); на международной конференции

Topical meeting of the European Ceramics Society «Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites» (Санкт-Петербург, 5–7 июля 2004); на международной конференции «Functional Materials» ICFM-2005 (Партенит, Крым, Украина, 3–8 октября 2005); на 9-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – ODPO-9 (Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 19–23 сентября 2006); на международной конференции Topical Meeting of the European Ceramic Society «Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites», (Санкт-Петербург, 27–29 июня 2006); на 10-ом Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – ODPO-10 (Россия, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 12–17 сентября 2007); на Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, РОСНАНОТЕХ, 2008); на Молодежных научных конференциях ИХС РАН 2002, 2003, 2005, 2006, 2009; на Российской конференции – научной школе молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвященной 80-летию академика Я.Б. Данилевича (Санкт-Петербург, 22–23 ноября 2011, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН); на Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012»» (Украина, Севастополь, 18–20 сентября 2012).

Работа поддержана грантами РФФИ (11-08-00801-а), ОХНМ РАН (2006–2008 гг. и в 2012 г. программой «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов») и Федеральной целевой программой (2012–2013 гг., 2012-1.2.2-12-000-2003-472); школой академика В.Я. Шевченко «Химия, физика и биология наноразмерного состояния» (2006–2008 гг.), «Химия, биология и физика наноразмерного состояния. Исследование процессов формирования химических веществ и материалов» (2010–2011 гг.); грантами Санкт-Петербургского научного центра в 2001 и 2003 гг.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях в научных журналах, рецензируемых ВАК, 1 статье в сборнике, 16 тезисах материалов научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 120 страниц текста, включает 10 таблиц, 56 рисунков и список литературы из 139 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, определены важность и перспективность синтеза и исследования нанокристаллических ортофосфатов РЗЭ, поставлены цели и задачи исследования.

В первой главе обобщены и проанализированы современные литературные данные по кристаллической структуре, синтезу и физико-химическим свойствам индивидуальных ортофосфатов РЗЭ и твердых растворов на их основе. Уделено также внимание работам, посвященным получению и изучению свойств керамики на основе ортофосфатов РЗЭ.

Приведены основные структурные типы кристаллических решеток, в которых кристаллизуются ортофосфаты РЗЭ и их природные аналоги. К ним относятся минерал монацит, имеющий моноклинную сингонию (CePO_4 , пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$), минерал ксенотим тетрагональной сингонии (YPO_4 , пр. гр. $I4_1/amd$, $Z = 4$), изоструктурный минералу циркону (ZrSiO_4), и менее распространенная водная форма – рабдофанит гексагональной сингонии ($\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пр. гр. $P6_222$, $Z = 3$). Показано существующее разнообразие данных по кристаллическим структурам синтетических ортофосфатов РЗЭ, особенно водных форм, что свидетельствует, по-видимому, о значительном влиянии молекул воды на формирование той или иной кристаллической

структуры. В связи с этим высказано предположение о возрастании этого влияния при уменьшении размера кристаллов.

Рассмотрены разнообразные методы синтеза водных и безводных форм ортофосфатов РЗЭ (золь-гель, гидротермальный, метод твердофазных химических реакций). Сделан вывод о том, что наиболее доступным и надежным с точки зрения получения продукта заданного химического состава и дисперсности является золь-гель метод получения ортофосфатов РЗЭ, в частности, их водных форм, где осадителем служит однозамещенный фосфат аммония.

Рассмотрены также физико-химические свойства ортофосфатов РЗЭ, которые показывают высокие температуры плавления и закономерное изменение свойств в ряду ортофосфатов РЗЭ (температура фазовых переходов повышается, а температура плавления несколько снижается).

Отмечена высокая химическая стойкость соединений по отношению к водным растворам HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , NH_4OH при 20°C , не обнаружено также заметного взаимодействия ортофосфатов РЗЭ с порошкообразными SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и ZrSiO_4 при их совместном спекании на воздухе при 1600°C и с Al_2O_3 при 1750°C .

Сделан вывод о том, что все эти свойства определяют перспективность использования ортофосфатов РЗЭ в различных областях современной техники.

Рассмотрены твердые растворы, образующиеся между ортофосфатами РЗЭ. Из представленного обзора следует, что в системах, в которых компоненты принадлежат одному структурному типу, образуются непрерывные серии твердых растворов ($\text{LaPO}_4\text{--CePO}_4$, $\text{LaPO}_4\text{--GdPO}_4(-\text{H}_2\text{O})$, $\text{CePO}_4\text{--TbPO}_4$), а системы, в которых компоненты принадлежат разным структурным типам, характеризуются ограниченной взаимной растворимостью ($\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4(-\text{H}_2\text{O})$, $\text{CePO}_4\text{--YPO}_4$, $\text{NdPO}_4\text{--YPO}_4$, $\text{SmPO}_4\text{--YPO}_4$). Сделан вывод о том, что концентрационные области существования

ограниченных гексагональных, моноклинных или тетрагональных твердых растворов, по-видимому, во многом зависят как от разницы в размерах ионных радиусов РЗЭ, так и от метода их синтеза и дисперсности образующихся продуктов. Подчеркнуто также, что изоморфная емкость гексагональной и моноклинной структуры значительно превышает изоморфную емкость тетрагональной. В этом разделе приведены данные теоретических расчетов области несмешиваемости на основании модели регулярных твердых растворов для систем $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ и $\text{CePO}_4\text{--YPO}_4$ и для некоторых других систем монацит–ксенотим, при этом отмечена асимметричность области несмешиваемости в этих системах, т.е. экспериментальные данные подтверждены расчетными.

Рассмотрена керамика на основе ортофосфатов РЗЭ и ее свойства. В литературе подчеркнута ее высокая термическая стабильность и химическая стойкость, определяемая соответствующими свойствами самих ортофосфатов РЗЭ. Кроме того, отмечена способность фосфатной керамики к механической обработке, ее довольно высокая микротвердость, износостойкость, огнеупорность, стабильность в окислительной среде.

В литературе представлены возможные механизмы процессов спекания керамики на основе ортофосфатов РЗЭ. На основании проведенных различными авторами исследований найдена оптимальная температура спекания исходных гексагональных порошков для получения плотной керамики, которая лежит в интервале 1200–1450°C. Однако отмечено, что наличие примесной фазы в виде метафосфата РЗЭ (LnP_3O_9), образовавшегося в процессе синтеза при использовании H_3PO_4 в качестве осадителя, двояко влияет на процесс спекания. С одной стороны, ее присутствие снижает температуру спекания, с другой – способствует быстрому росту зерен, что приводит к образованию крупных зерен с большим количеством межзеренных пор, которые трудно удаляются. Избавиться от нежелательной примеси исследователи предлагают путем термообработки исходных

порошков ортофосфатов при 1400°C (метафосфаты РЗЭ разлагаются около 1200°C с выделением P_2O_5).

На основании изложенного материала в этой главе сделан вывод, что в большинстве перечисленных работ рассмотрена керамика на основе индивидуальных ортофосфатов ($LnPO_4$) и почти не рассмотрена возможность использования их твердых растворов или их смесей (т.е. двухфазные области), хотя известно, что второй компонент, образующий с матрицей твердый раствор, может играть роль спекающей добавки.

Кроме того, не рассмотрено влияние дисперсности полученных продуктов на микроструктуру и, следовательно, механические и теплофизические свойства керамики, как на основе индивидуальных соединений, так и на основе твердых растворов или их смесей.

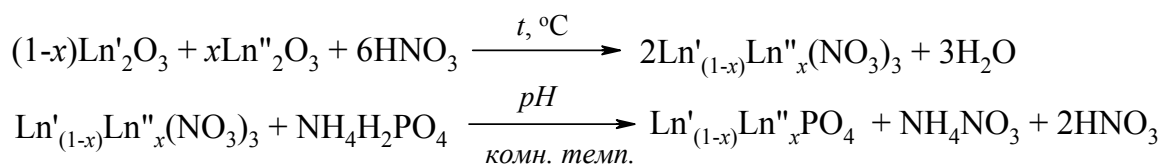
В целом золь-гель метод, как отмечено в некоторых работах, дает возможность выделения из маточного раствора макромолекул в виде трехмерных сеток, содержащих катионы, смешанные на атомном уровне, обеспечивая тем самым однородное распределение элементов в продукте осаждения и монофракционный гранулометрический состав. При правильном подборе взаимодействующих компонентов метод позволяет получать плотную керамику без видимых трещин.

На основании всего вышеизложенного в конце главы сформулированы цели и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание методики синтеза наноразмерных индивидуальных ортофосфатов РЗЭ ($LnPO_4 \cdot nH_2O$) и бинарных композиций в системах $YPO_4-LuPO_4-H_2O$, $LaPO_4-DyPO_4-H_2O$, $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$ и $LaPO_4-YPO_4-H_2O$, методы анализа продуктов синтеза и исследования физико-химических свойств.

Синтез наночастиц $LnPO_4 \cdot nH_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y$) и $Ln'_{1-x}Ln''_xPO_4 \cdot nH_2O$ ($Ln' = La, Y; Ln'' = Dy, Lu, Y$) проводили золь-гель методом: осаждением однозамещенным фосфатом аммония при

комнатной температуре и pH около 7 из растворов азотнокислых солей РЗЭ, полученных растворением в азотной кислоте соответствующих оксидов, по следующей реакционной схеме:



На первой стадии золь-гель процесса, как известно, формируется химический состав продукта, который получается в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя – взвешенных частиц дисперсной фазы ортофосфатов РЗЭ. За счет введения водного раствора аммиака, приводящего к коагуляции коллоидных частиц ортофосфатов, начинается вторая стадия золь-гель процесса – структурирование (гелеобразование).

В качестве исходных веществ для получения индивидуальных и смешанных ортофосфатов РЗЭ использовали следующие реактивы: оксиды РЗЭ с содержанием основного вещества 99.95–99.99%; однозамещенный фосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ квалификации «осч»; азотную кислоту HNO_3 квалификации «осч» и концентрации 35%; водный раствор аммиака NH_4OH квалификации «осч»; дистиллированную воду.

Термическую обработку полученных порошков ортофосфатов РЗЭ, запрессованных в таблетки, проводили ступенчато на воздухе до 1000–1100°C.

Методами анализа полученных продуктов служили рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН-3, CuK_α -излучение, никелевый фильтр); термический анализ (на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 в диапазоне 25–1000°C со скоростью нагрева 10°/мин (ДТА/ТГ) или на установке STA 429 NETZSCH (ДСК/ТГ) со скоростью нагрева 10°/мин и 20°/мин в диапазоне 25–1100°C); электронная микроскопия (ЭМ-125 ($U_{\text{уск}} = 75$ кВ)); атомно-силовая микроскопия (NTEGRA).

Керамические материалы спекались из нанопорошков, запрессованных в таблетки под давлением 8–10 МПа, при 1000°C в течение 6, 12 и 24 ч.

Размер частиц порошков ортофосфатов рассчитывали по формуле Шеррера, а также оценивали по микрофотографиям образцов; микроструктуру керамики определяли по микрофотографиям, полученным с внутреннего излома раздробленной таблетки с помощью целлулоидной угольной реплики. Кроме того, топографию поверхности с излома раздробленных таблеток после обжига при 1000°C и размер зерен керамических материалов оценивали с помощью снимков на атомно-силовом микроскопе NTEGRA.

Дилатометрию проводили на запрессованных в таблетки под давлением 8–10 МПа нанопорошках на приставке DIL 402 C (NETZSCH). Скорость нагрева – 10°/мин в интервале температур 25–1650°C.

Микротвердость керамики определяли методом Виккерса на микротвердомере ПМТ 3 на образцах, запрессованных в таблетки под давлением 8–10 МПа и обожженных при 1000°C в течение 6, 12, 24 ч.

Пористость материала оценивали по разнице значений кажущейся и рентгеновской плотности.

В третьей главе описаны полученные золь-гель методом наноразмерные порошки индивидуальных ортофосфатов РЗЭ ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и их физико-химические свойства.

Методом РФА установлена принадлежность синтезированных ортофосфатов La–Eu к гексагональной сингонии; ортофосфаты Tb и Dy рентгеноаморфны (рис. 1, *a*), а ортофосфаты Ho, Er, Lu и Y имеют тетрагональную структуру (рис. 1, *b*).

Сильно уширенные, а иногда практически не проявляющиеся рефлексy на рентгеновских дифрактограммах образцов свидетельствуют о том, что исходные образцы ортофосфатов являются наноразмерными. Средний размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 5–20 нм.

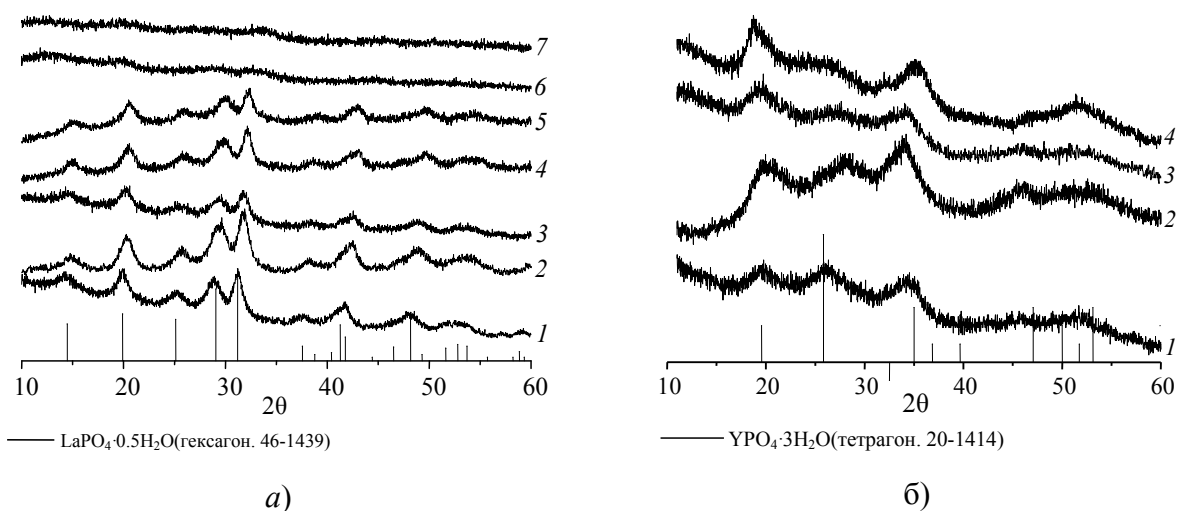


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц ортофосфатов $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ первой подгруппы, полученных при комнатной температуре для Ln: *a* – 1 – La, 2 – Pr, 3 – Nd, 4 – Sm, 5 – Eu, 6 – Tb, 7 – Dy; *б* – 1 – Y, 2 – Ho, 3 – Er, 4 – Lu.

Снимки, полученные с помощью электронной просвечивающей микроскопии, подтверждают это (рис. 2)

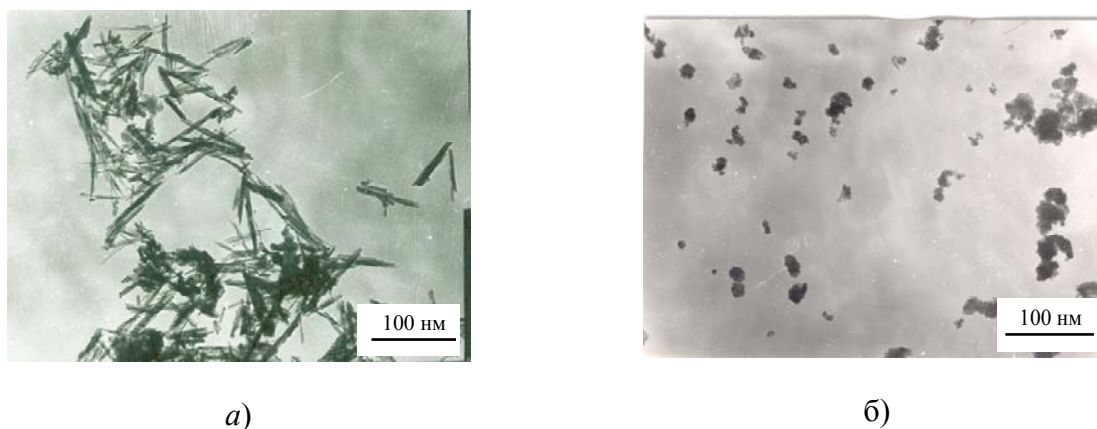


Рис. 2. Микрофотография наночастиц: *a* – $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *б* – $\text{HoPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (просвечивающая электронная микроскопия).

Нами отмечено, что на размер кристаллизирующихся наночастиц температура раствора и продолжительность контакта осадка с маточным раствором (время вызревания) оказывают большее влияние, чем концентрация реагентов в исходном растворе.

Анализ термического поведения образцов показал, что ортофосфаты от лантана до диспрозия, принадлежащие гексагональной сингонии, теряют

воду в два этапа, что связано с особенностью структуры этой группы фосфатов (адсорбированную с поверхности и из структурных каналов, куда встраиваются молекулы воды). Этим этапам соответствуют два эндотермических эффекта в интервале 80–250°C.

Дальнейшее нагревание ортофосфатов первой подгруппы (La–Dy) приводит к переходу около 600°C гексагональной формы (рис. 1, а) в моноклинную, устойчивую до температуры исследования – 1000°C (рис. 3, б).

Ортофосфаты второй подгруппы (Ho–Lu, Y), по нашим данным, не претерпевают никаких структурных изменений при нагревании, сохраняя тетрагональную решетку до 1000°C (рис. 4).

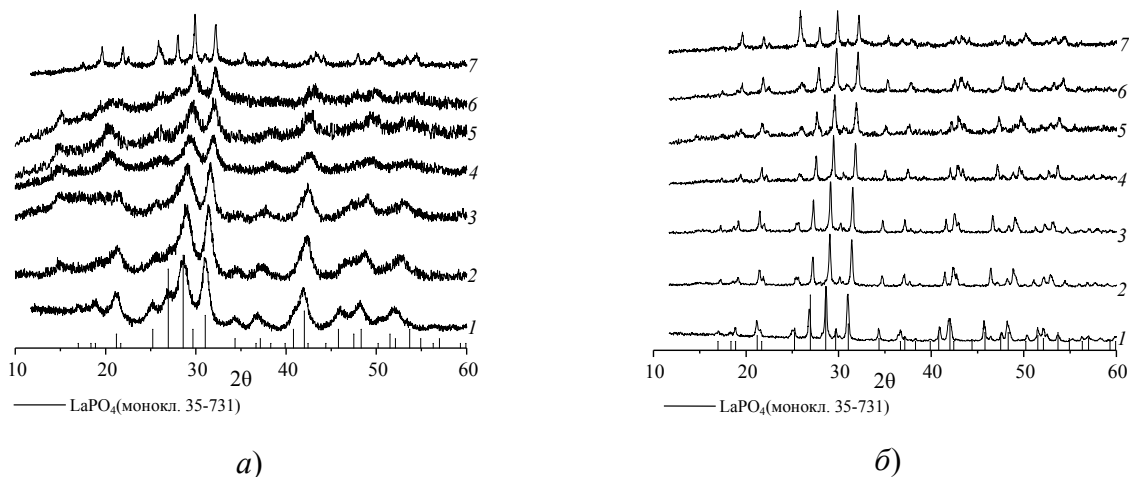


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы ортофосфатов LnPO_4 : 1 – La, 2 – Pr, 3 – Nd, 4 – Sm, 5 – Eu, 6 – Tb, 7 – Dy, после обжига (1 ч) при температуре: а – 600°C, б – 1000°C, и штрихдиаграммы из базы данных ICDD образцов LaPO_4 .

Таким образом, индивидуальные наноразмерные ортофосфаты $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как и в случае объемных образцов, данные о которых имеются в литературе, делятся на две структурные подгруппы.

Первая подгруппа (ортофосфаты La–Dy) характеризуется гексагональной формой, как правило, образующейся при золь-гель синтезе, при нагревании около 600°C необратимо переходящей в моноклинную форму. Вторая подгруппа ортофосфатов РЗЭ (Ho–Lu, Y) уже при низких

температурах кристаллизуется в тетрагональной форме, которая сохраняется до высоких температур.

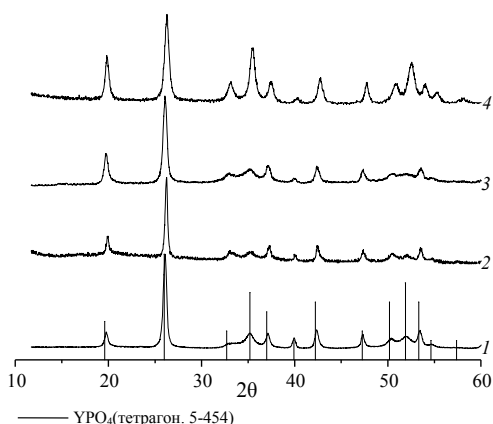


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ортофосфатов LnPO_4 после обжига при 1000°C (1 ч), для Ln: 1 – Y, 2 – Ho, 3 – Er, 4 – Lu, и штрихдиаграмма из базы данных ICDD образца YPO_4 .

Четвертая глава посвящена синтезу бинарных композиций в системах $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ во всем диапазоне концентраций, изучению их физико-химических свойств и оценке влияния дисперсности на изоморфные замещения в этих системах.

Показано, что в системах, в которых компоненты принадлежат одному структурному типу, образуются непрерывные серии твердых растворов.

Так, в системе $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (оба компонента имеют тетрагональную кристаллическую решетку типа ксенотима) во всем диапазоне концентраций и изученных температур ($25\text{--}1100^\circ\text{C}$) наблюдается полная взаимная растворимость (рис. 5, а, б).

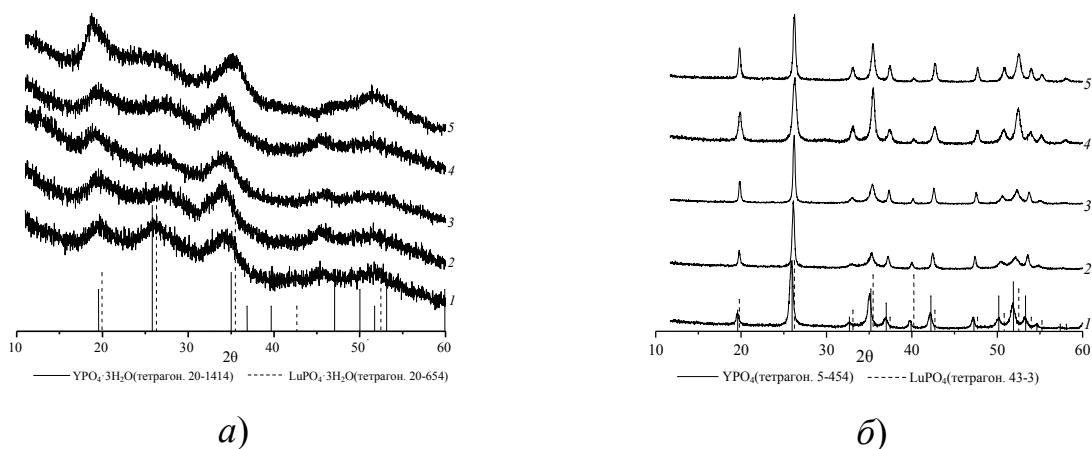


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1.0 (5), а – исходных; б – после обжига при

1100°C (1 ч), и штрихдиаграммы из базы данных ICDD соответствующих образцов $YPO_4 \cdot 3H_2O$ и $LuPO_4 \cdot 3H_2O$ или YPO_4 и $LuPO_4$.

Кривые ДСК образцов $Y_{1-x}Lu_xPO_4$ представлены на рис. 6. У образца $YPO_4 \cdot nH_2O$ (кривая 1) можно отметить четыре выраженных термических

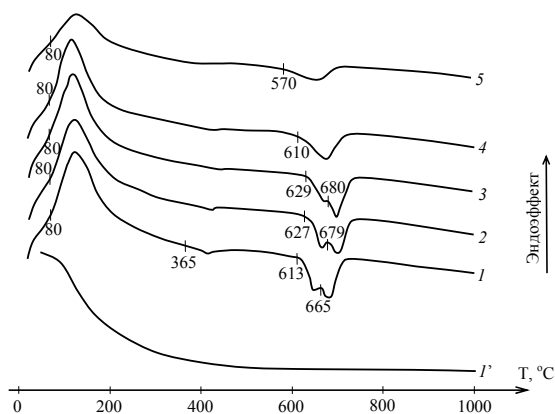


Рис. 6. Кривые ДСК/ТГ образцов $Y_{1-x}Lu_xPO_4 \cdot nH_2O$: (1') – кривая потери массы образца $YPO_4 \cdot nH_2O$; $YPO_4 \cdot nH_2O$ (1), $Y_{0.75}Lu_{0.25}PO_4 \cdot nH_2O$ (2), $Y_{0.5}Lu_{0.5}PO_4 \cdot nH_2O$ (3), $Y_{0.25}Lu_{0.75}PO_4 \cdot nH_2O$ (4), $LuPO_4 \cdot nH_2O$ (5).

эффекта: при 80°C, 365, 613 и 665°C соответственно. Эндотермическому эффекту при 80°C соответствует значительная потеря массы образца (кривая 1'). С увеличением концентрации Lu^{3+} начало экзотермических эффектов

смещается, причем два из них, наблюдаемые при более высокой температуре, сливаются в один уширенный пик, начинающийся при 610°C для образца состава $Y_{0.75}Lu_{0.25}PO_4$, и при 570°C для $LuPO_4$ (кривые 4 и 5).

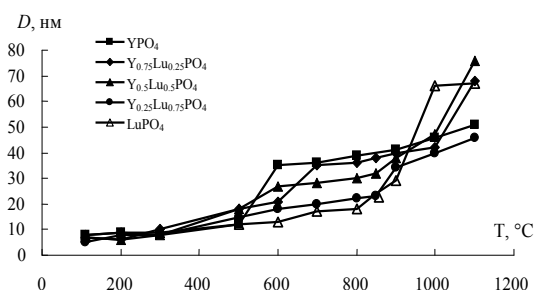


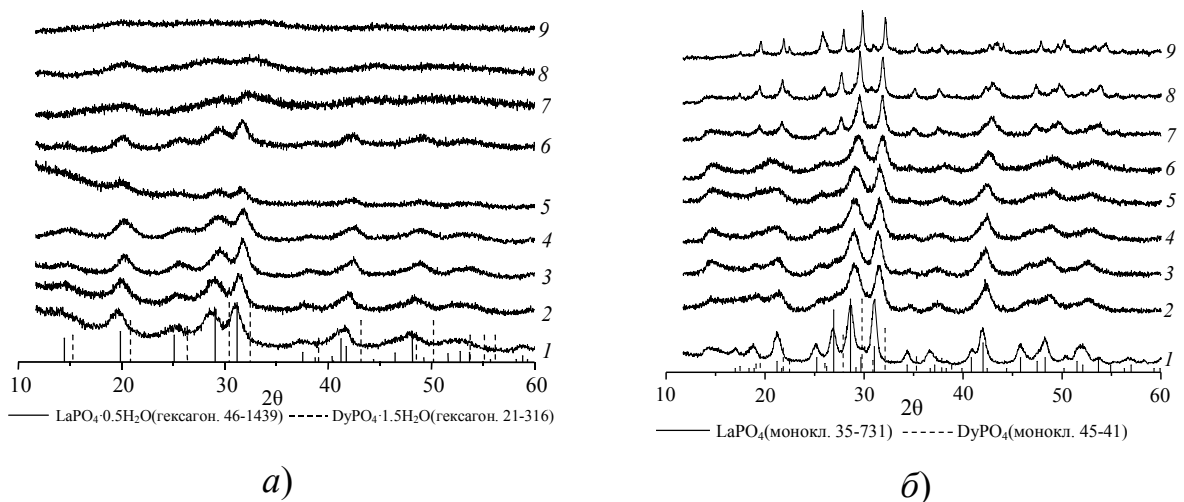
Рис. 7. Зависимость среднего размера зерна (D) образцов $Y_{1-x}Lu_xPO_4(\cdot nH_2O)$ от температуры термообработки (1 ч).

На рис. 7 представлены зависимости среднего размера зерна образцов, рассчитанного по формуле Шеррера, от температуры обжига. Они показывают наличие двух характеристических температур $T_1 = 500-600^\circ C$ и $T_2 = 900-1000(1100)^\circ C$, при которых наблюдается наиболее интенсивный рост зерен.

Перегибы на этих кривых на первом этапе мы связываем с активизацией процесса массопереноса по

поверхности и по объему зерен за счет удаления воды из образцов, уплотнения микроструктуры в процессе спекания и оформления границ зерен, на втором этапе (900–1000°C) – с поглощением мелких зерен более крупными (рекристаллизационное поглощение) и коалесценции пор. Отмечено, что для большинства образцов рост зерен еще не заканчивается при 1100°C. Ход этих кривых, по нашему мнению, коррелирует с видом зависимостей на рис. 7, т.е. экзотермические эффекты (около 600°C и выше) соответствуют процессу интенсивного роста зерен ортофосфатов после удаления воды из образцов.

Показано, что другая система – $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, в которой компоненты кристаллизуются в гексагональной форме типа рабдофанита, демонстрирует наличие непрерывной серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гексагональных до 600°C и моноклинных до 1000°C (рис. 8, а–в). Способность DyPO_4 кристаллизоваться в тетрагональной сингонии при повышенных температурах приводит к тому, что при 1100°C в системе наблюдается разрыв смешиваемости – образование тетрагональных твердых растворов на основе DyPO_4 в узкой области концентраций (рис. 8, г), т.е. при этой температуре в системе образуются ограниченные твердые растворы (моноклинные и тетрагональные), однако граница существования тетрагональных твердых растворов точно не установлена.



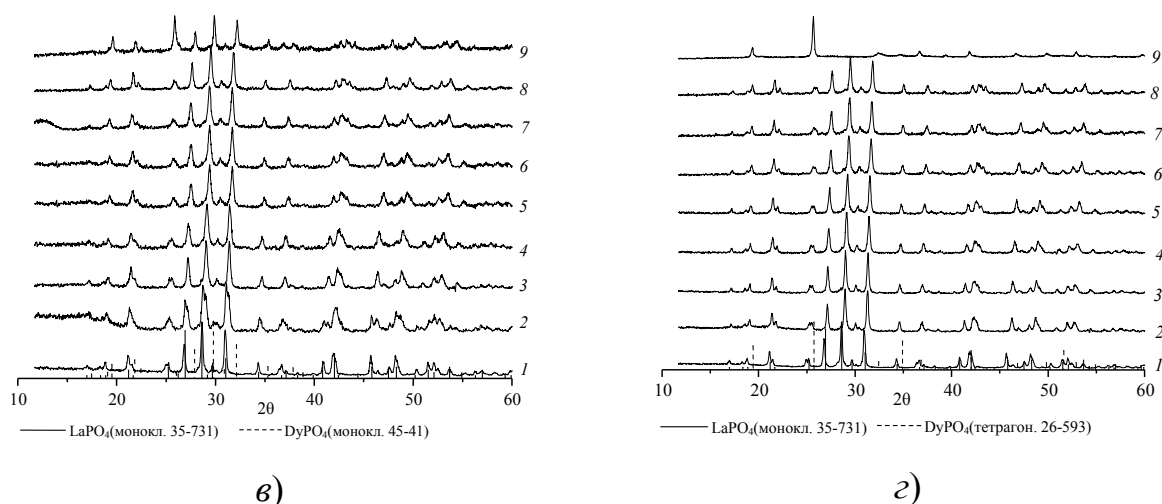
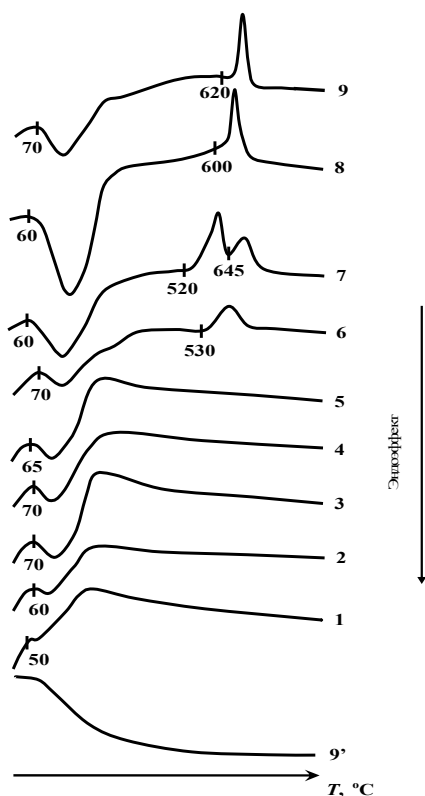


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.75 (8), 1.0 (9), *a* – синтезированных золь-гель методом; *б* – после обжига при 600°C ; *в* – после обжига при 1000°C ; *г* – после обжига при 1100°C ; и штрихдиаграммы из базы данных ICDD образцов $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{DyPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ или LaPO_4 и DyPO_4 .

По-видимому, переход образцов серии твердых растворов из гексагональной формы в моноклинную можно наблюдать на кривых ДТА (сняты до 1000°C на воздухе) в интервале температур $410\text{--}600^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания Dy^{3+} , сопровождающийся заметной потерей массы, связанной с удалением воды (рис. 9). Для образцов с высоким содержанием Dy^{3+} ($x \geq 0.6$) отчетливо проявляются либо один уширенный, либо два экзотермических эффекта в интервале $530\text{--}645^\circ\text{C}$, не сопровождающиеся потерей массы. По-видимому, эти экзотермические эффекты отвечают началу интенсивного процесса роста зерен высокодисперсной моноклинной формы (рис. 8, *a* и рис. 9, 6–9). Эти эффекты коррелируют с видом зависимостей среднего размера зерен образцов от температуры (рис. 10). Анализ этой зависимости также показывает наличие двух характеристических температур $T_1 = 500\text{--}600^\circ\text{C}$ и $T_2 = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$, при которых происходит заметное увеличение размера зерен, причем, первая характеристическая температура хорошо согласуется с результатами ДТА (рис. 9).



ис. 9. Кривые ДТА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.75 (8), 1.0 (9); кривая ТГ образца $\text{DyPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (9').

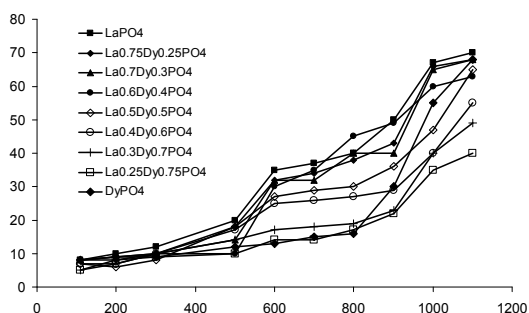


Рис. 10. Зависимость среднего размера зерен (D) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от температуры обжига T , ($^\circ\text{C}$, 1 ч).

Системы, в которых компоненты принадлежат разным структурным подгруппам, характеризуются ограниченной взаимной растворимостью уже при низких температурах. Концентрационные области существования ограниченных твердых растворов, по-видимому, во многом зависят как от разницы в размерах ионных радиусов РЗЭ, так и от метода синтеза и дисперсности образующихся продуктов.

Так, в системах $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ имеет место ограниченная взаимная растворимость компонентов. С одной стороны, твердые растворы общей формулы $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{PO}_4(\cdot n\text{H}_2\text{O})$ образуются на основе гексагонального или моноклинного ортофосфата лантана, с другой, – на основе тетрагональных YPO_4 или LuPO_4 .

Результаты РФА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 11, а–в.

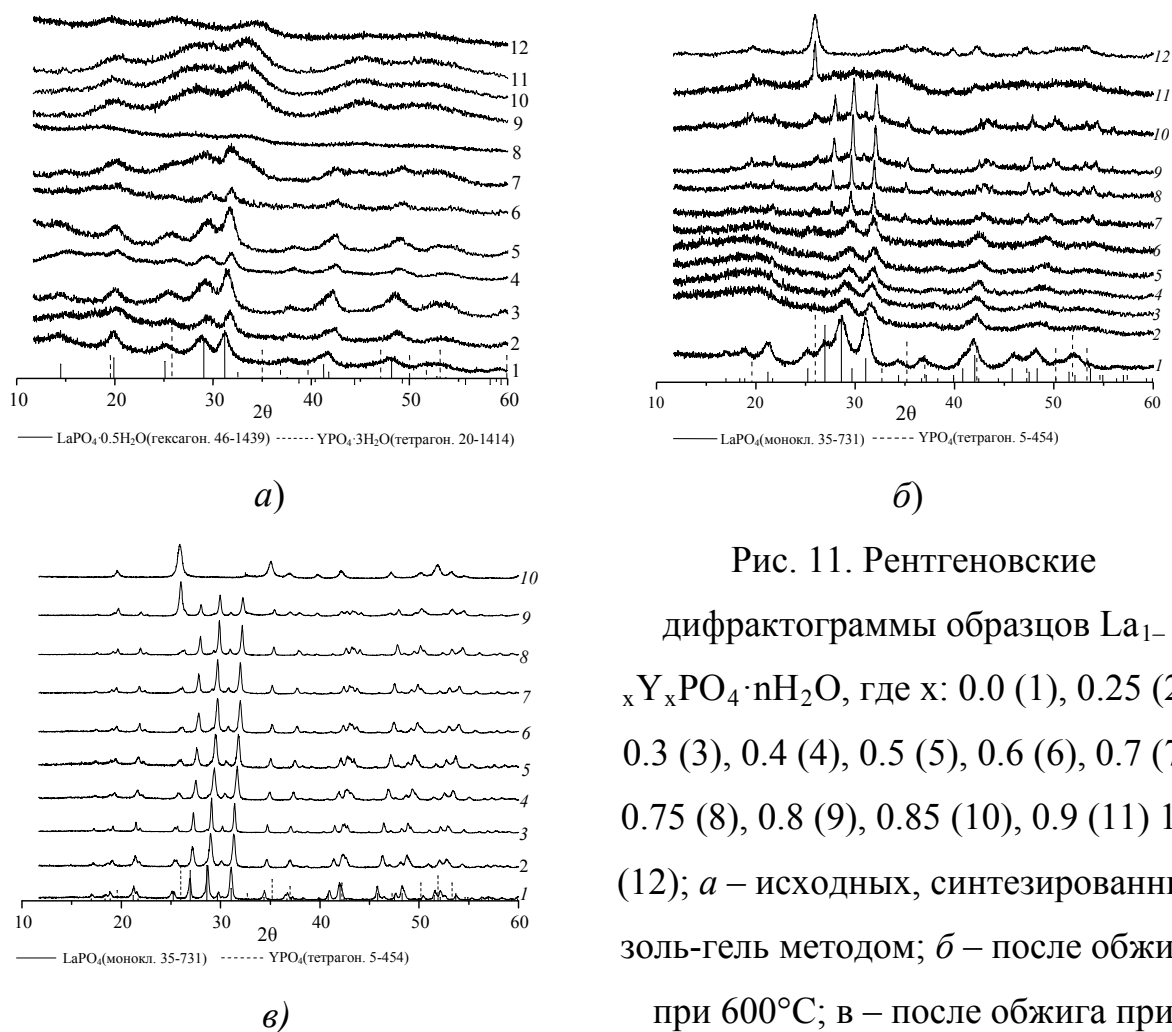


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.75 (8), 0.8 (9), 0.85 (10), 0.9 (11) 1.0 (12); *a* – исходных, синтезированных золь-гель методом; *б* – после обжига при 600°C ; *в* – после обжига при 1000°C ; и штрихдиаграммы из базы

данных ICDD образцов $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или LaPO_4 и YPO_4 .

Показано, что полученные порошки являются наноразмерными и при температуре синтеза образуются ограниченные твердые растворы замещения на основе гексагонального ортофосфата лантана до концентрации Y^{3+} примерно $x = 0.7-0.8$ (рис. 11, *a*, *б*, *в*), с одной стороны, и на основе тетрагонального ортофосфата иттрия, с другой. При этом концентрационная область существования тетрагональных твердых растворов невелика и составляет несколько процентов.

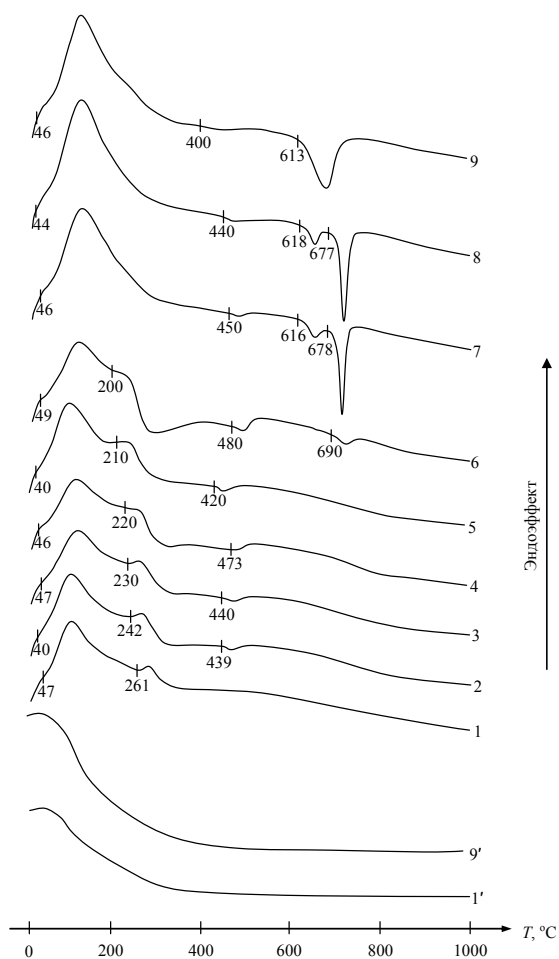


Рис. 12. Кривые ДСК образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.75 (8), 1.0 (9); кривые ТГ образцов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1') и $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (9').

экзотермический эффект малой интенсивности с началом около 690°C , не сопровождающийся потерей массы; который затем становится двойным ($x = 0.7$ и 0.75), а в случае $x = 1.0$ – один уширенный с началом при 613°C . По-видимому, эти эффекты отвечают интенсивному процессу роста зерен исходных почти рентгеноаморфных частиц.

По данным термического анализа можно констатировать наличие серии твердых растворов на основе гексагональной модификации в пределах $0 \leq x \leq$

Кривые ДСК образцов этой системы представлены на рис. 12. Образец $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и твердые растворы на его основе демонстрируют два эндотермических эффекта с началом около 70 и $210\text{--}261^\circ\text{C}$, которым соответствует заметная потеря массы образца, связанная с удалением воды. Кроме того можно заметить, что с концентрации $x = 0.25$ начинает проявляться небольшой экзотермический эффект, связанный, по-видимому, с переходом гексагональной формы твердых растворов в моноклинную. У образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ этот эффект проявляется не всегда.

Отметим, что с увеличением концентрации Y^{3+} вплоть до $x = 1.0$ второй эндотермический эффект исчезает примерно при концентрации $x = 0.7$; в то же время при концентрации $x \geq 0.6$ появляется уширенный

0.5. Отметим, что данные РФА (рис. 11, а, б) не противоречат этому выводу. При 1000°C изоморфная емкость моноклинного LaPO_4 составляет примерно 70 мол. % YPO_4 . Растворимость LaPO_4 в тетрагональном YPO_4 при этой температуре не более 10 мол. % (рис. 11, в).

Зависимость среднего размера зерен образцов этой системы от температуры термообработки представлена на рис. 13.

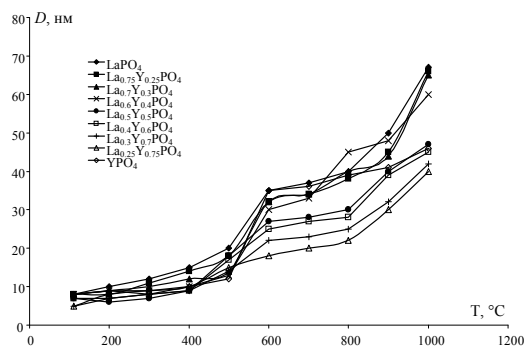


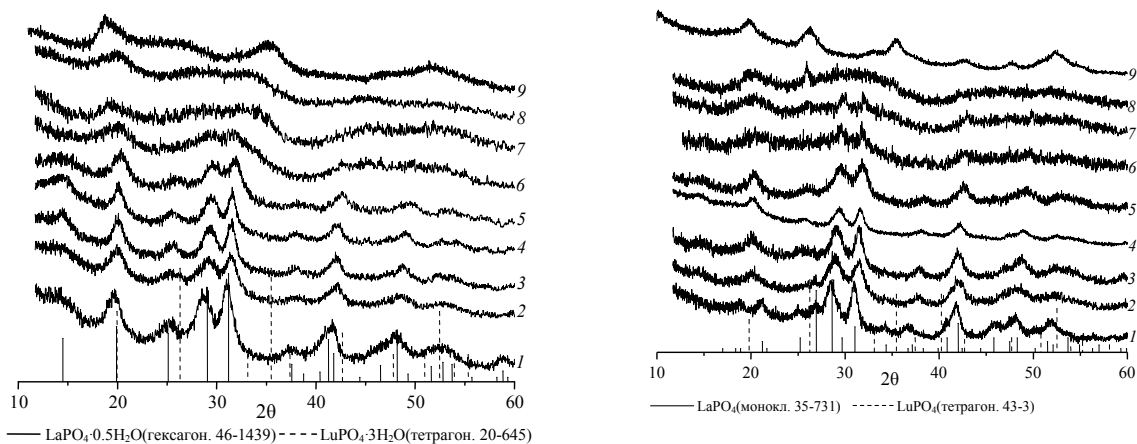
Рис. 13. Зависимость среднего размера зерен (D) образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от температуры обжига T, °C (1 ч).

Температура плавления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, определенная в микропечи Галахова (аргон, общее давление в системе 0.5 МПа), лежит в интервале 2050–1960°C ($\pm 10^\circ\text{C}$).

Результаты РФА образцов $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 14, а–в. Из этих данных видно, что частицы ортофосфатов, полученные золь-гель методом, находятся в нанометровом диапазоне (рис. 14, а). Можно, по-видимому, предположить наличие ограниченных гексагональных твердых растворов примерно до $x = 0.5\text{--}0.6$ (1–6). Судить о величине растворимости LaPO_4 в LuPO_4 по рентгеновским дифрактограммам трудно из-за сильного уширения рефлексов (6–8).

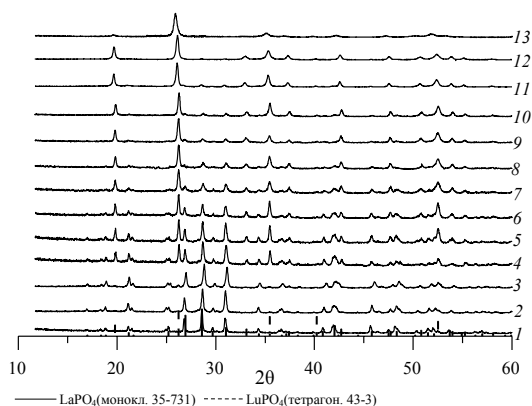
Ход кривых показывает, что наиболее интенсивный рост зерен наблюдается в интервале температур 500–600°C и для некоторых композиций в интервале 900–1000°C, причем первый интервал согласуется с результатами ДСК (рис. 13, 6–9).

Температура плавления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, определенная в микропечи Галахова (аргон, общее давление в системе 0.5 МПа), лежит в интервале 2050–1960°C ($\pm 10^\circ\text{C}$).



а)

б)



в)

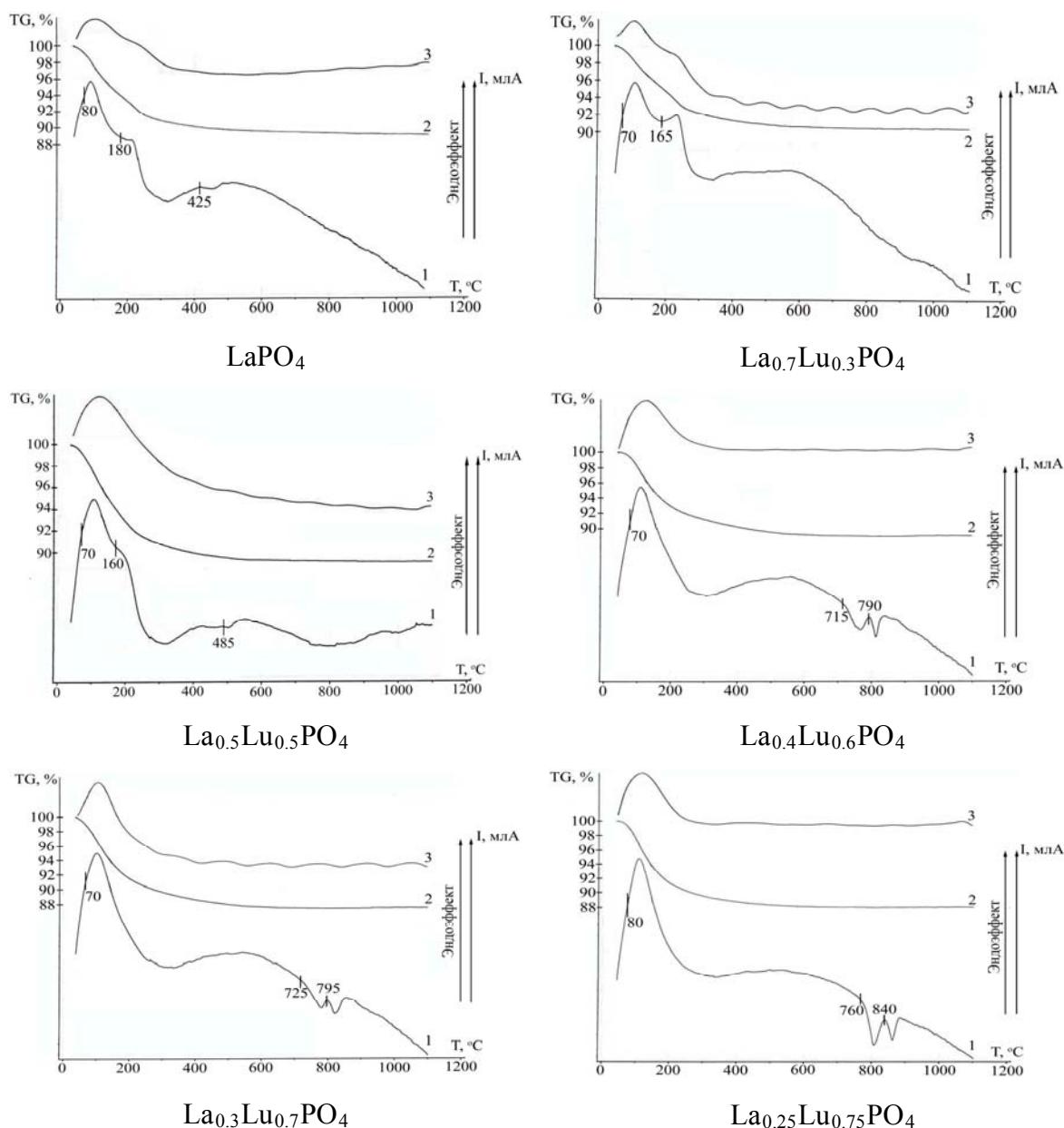
Рис. 14. Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x : 0.0 (1), 0.25 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.7 (7), 0.75 (8), 1.0 (9); а – синтезированных золь-гель методом; б – после обжига при 600°C ; в – после обжига при 1100°C ; и

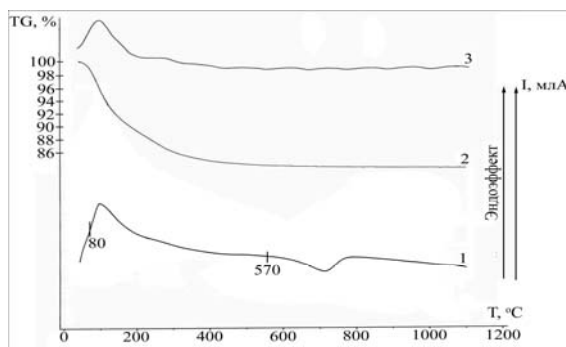
штрихдиаграммы из базы данных ICDD образцов $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LuPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или LaPO_4 и LuPO_4 .

Далее гексагональная форма $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов на его основе переходит в моноклинную в интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 14, б). При этом концентрационная область кристаллизации моноклинных твердых растворов остается, по-видимому, примерно такой же, как и гексагональных (не более 60 мол. % LuPO_4 , рис. 14, б, 1–6). С повышением температуры до 1100°C образуются хорошо закристаллизованные образцы, представляющие собой серию ограниченных твердых растворов на основе моноклинного LaPO_4 (рис. 14, в, 1–5), с одной стороны, и на основе тетрагонального LuPO_4 (рис. 14, в, 12–13), с другой. Образцы с $x = 0.5\text{--}0.8$ отвечают смеси этих

твердых растворов (рис. 14, в, 6–11), т.е. изоморфная емкость моноклинного LaPO_4 составляет примерно 50 мол. %, а тетрагонального LuPO_4 – 10 мол. %.

Кривые ДСК этой серии образцов представлены на рис. 15. У образцов с гексагональной структурой (до $x = 0.5$) на первом этапе, как было отмечено в главах 2 и 3, удаляется вода в два этапа. Кривые 3 для всех образцов отражают изменение концентрации паров воды, выделяемой в процессе нагревания (данные масс-спектрометрии). Слабый экзотермический эффект с началом 425–485 °С, наблюдаемый для образцов с концентрацией Lu^{3+} до $x = 0.5$, относится, по-видимому, к монотропному переходу из гексагональной формы в моноклинную.





LuPO₄

Рис. 15. Кривые ДСК/ТГ/ТГ(H₂O) образцов La_{1-x}Lu_xPO₄·nH₂O (1 – ДСК, 2 – ТГ, 3 – ТГ(H₂O) (масс-спектрометрия).

Экзотермические эффекты у образцов с концентраций Lu³⁺ 0.6 ≤ x ≤ 0.75 при температурах около 700 и 780°C, не сопровождающиеся какими-либо заметными изменениями массы образцов отвечают, по-видимому, интенсивному росту исходных наноразмерных зерен. В случае LuPO₄ эти два эффекта сливаются в один уширенный, начинающийся при 570°C.

Зависимость среднего размера зерен образцов этой системы от температуры термообработки представлена на рис. 16.

Вид этих кривых показывает наличие двух групп образцов с различающимся характером роста зерен и, по-видимому, отражающим наличие разных типов твердых растворов.

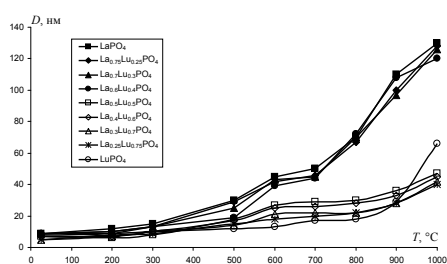


Рис. 16. Зависимость среднего размера зерна (D) образцов La_{1-x}Lu_xPO₄(nH₂O) от температуры обжига (1 ч).

Обобщая результаты РФА, ДСК и вид температурных зависимостей среднего размера зерна, можно констатировать наличие в системе LaPO₄–LuPO₄(–H₂O) двух серий ограниченных твердых растворов (гексагональных-моноклинных и тетрагональных). До температуры 500–600°C в пределах концентрации 0 ≤ x ≤ 0.5 – гексагональные на основе соединения

$\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; выше этой температуры вплоть до 1100°C – моноклинные на основе LaPO_4 . Растворимость LaPO_4 в тетрагональном LuPO_4 во всем интервале температур не более 10 мол. %.

Пятая глава посвящена изучению керамики на основе нанопорошков ортофосфатов РЗЭ.

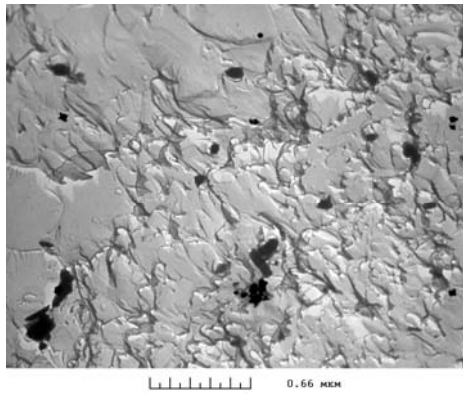
Из наноразмерных порошков $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{PO}_4(\cdot n\text{H}_2\text{O})$ в системах $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 1000°C получена плотная керамика, определены ее микротвердость и пористость, а также изучено термическое поведение образцов методом дилатометрии.

Микротвердость керамики из нанопорошков ортофосфатов иттрия-лютеция представлена в табл. 1.

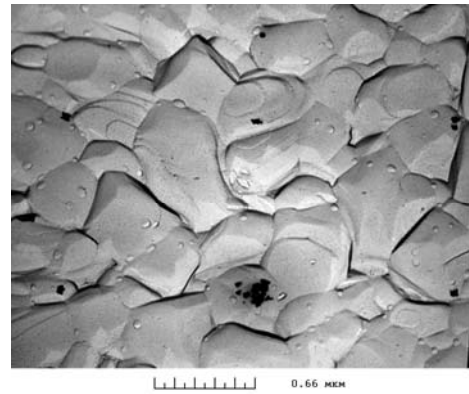
Таблица 1. Микротвердость керамических образцов в системе $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4$ (1000°C , 24 ч)

Состав образца	Микротвердость, ГПа, ± 0.1
YPO_4	4.2
$\text{Y}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{PO}_4$	6.2
$\text{Y}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{PO}_4$	5.3
$\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{PO}_4$	5.5
LuPO_4	5.7

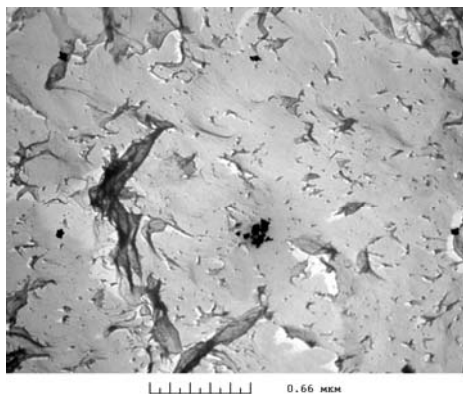
На рис. 17, *a–в* представлена микроструктура такой керамики и на рис. 17, *г* – топология поверхности излома таблетки. Оба рисунка демонстрируют отсутствие видимых пор в образцах и тот факт, что средний размер зерен не превышает 1 мкм. Кроме того, – заметное влияние на микроструктуру керамики добавки второго компонента, образующего твердый раствор замещения, облегчающий формирование зерен с полиэдрическими гранями при сравнительно низкой температуре спекания (1000°C , 24 ч), но сохраняющей высокую дисперсность и тем самым обеспечивающей низкую пористость.



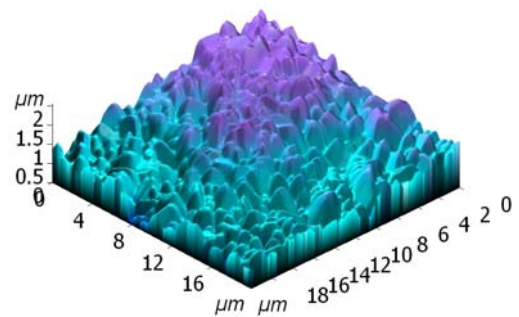
a)



б)



в)



г)

Рис. 17. Электронно-микроскопические снимки, полученные с внутреннего излома раздробленной таблетки (1000°C , 24 ч) с помощью целлулоидно-угольной реплики: (a) YPO_4 , (б) $\text{Y}_{0.75}\text{Lu}_{0.25}\text{PO}_4$, (в) LuPO_4 (черные пятна – остатки целлулоидно-угольной реплики); г – топология поверхности образца $\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.75}\text{PO}_4$ – атомно-силовая микроскопия.

Кривые дилатометрии образцов представлены на рис. 18. Видно, что при общей тенденции к усадке они имеют заметный перегиб в интервале температур $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, который согласуется с величиной первой характеристической температуры ($500\text{--}600^{\circ}\text{C}$) на рис. 7, и, по-видимому, с наблюдаемой на кривых ДСК потерей массы образцами за счет удаления воды (рис. 6) и начинающимся вслед за этим интенсивным ростом зерен. Далее процессы спекания приводят к уплотнению керамики. Ход кривых, как и в случае температурных зависимостей размера зерен образцов в этой

системе (рис. 7) свидетельствует о незавершенности процесса спекания тетрагональных образцов даже при 1600°C.

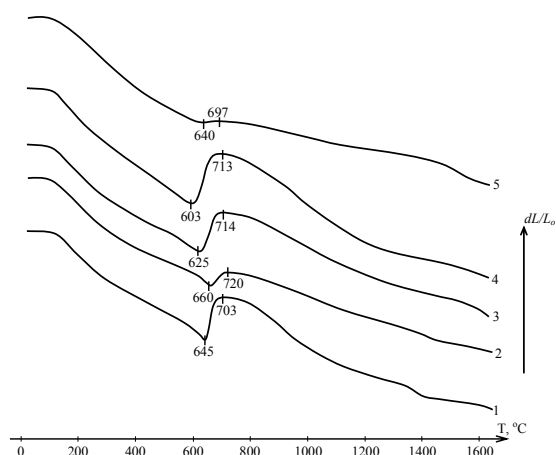


Рис. 18. Кривые дилатометрии исходных образцов $Y_{1-x}Lu_xPO_4(\cdot nH_2O)$: YPO_4 (1), $Y_{0.75}Lu_{0.25}PO_4$ (2), $Y_{0.5}Lu_{0.5}PO_4$ (3), $Y_{0.25}Lu_{0.75}PO_4$ (4), $LuPO_4$ (5).

В системе $LaPO_4-DyPO_4(-H_2O)$ получена керамика, микротвердость которой меняется в зависимости от состава и низкой открытой пористостью (табл. 2). В этой серии образцов отмечено значительное снижение микротвердости и увеличение пористости с ростом концентрации диспрозия, связанное, по-видимому, с наличием полиморфизма наноразмерного $DyPO_4$ в интервале 1000–1100°C (рис. 8, з).

Таблица 2. Характеристика керамических образцов ортофосфатов в системе $LaPO_4-DyPO_4$ (1000°C, 24 ч)

Образец	Открытая пористость, %, ± 0.01	Микротвердость, ГПа, ± 0.1
$LaPO_4$	0.13	5.1
$La_{0.75}Dy_{0.25}PO_4$	0.13	5.8
$La_{0.7}Dy_{0.3}PO_4$	0.13	6.1
$La_{0.6}Dy_{0.4}PO_4$	0.14	4.2
$La_{0.5}Dy_{0.5}PO_4$	0.15	4.4
$La_{0.4}Dy_{0.6}PO_4$	0.18	3.9
$La_{0.3}Dy_{0.7}PO_4$	0.19	4.6
$La_{0.25}Dy_{0.75}PO_4$	0.22	2.8
$DyPO_4$	0.12	2.5

Из наноразмерных порошков ортофосфатов лантана-иттрия получена керамика с микротвердостью и пористостью, представленными в табл. 3.

Таблица 3. Открытая пористость и микротвердость керамических образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ при 1000°C .

Образец	Открытая пористость, %*, ± 0.01	Микротвердость, ГПа (± 0.1)			
		Время отжига, ч			
		1	6	12	24
LaPO_4	0.13				5.1
$\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$	0.13	1.5	2.1	2.8	5.3
$\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{PO}_4$	0.13				5.8
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{PO}_4$	0.14				5.4
$\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{PO}_4$	0.14				6.0
$\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$	0.13	2.0	3.0	3.8	5.9
$\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{PO}_4$	0.17				3.8
$\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$	0.18				3.9
$\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{PO}_4$	0.20				2.8
YPO_4	0.12				3.1

Примечание. * – определена для времени обжига 24 ч

Из данных таблицы видно, что микротвердость керамики заметно возрастает с увеличением времени изотермической термообработки.

Дилатометрия исходных наноразмерных порошков $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показала в целом тенденцию к усадке материала до 1650°C (рис. 19). Отмечено, что участки на дилатометрических кривых серии образцов в целом соответствуют данным ДСК и температурной зависимости размера зерен (рис. 12, 13).

На рис. 20 представлены кривые дилатометрии моноклинных образцов $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$, предварительно отожженных при 1000°C 24 ч. Они показали, что от 1100 до 1280°C происходит дальнейшее спекание материала, а в интервале температур $1280\text{--}1580^\circ\text{C}$ у образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ наблюдается заметное увеличение линейных размеров (рис. 20, 1, нагревание), связанное, по-видимому, с ростом зерен керамики, компенсирующее процесс усадки образца. При охлаждении линейные

размеры данного образца практически не меняются, что позволяет говорить о безусадочности керамики данного состава (рис. 20, 1, охлаждение).

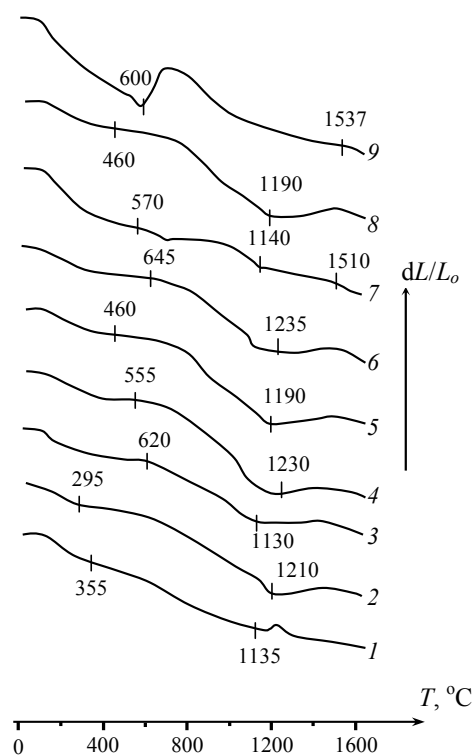


Рис. 19. Кривые дилатометрии исходных образцов состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: LaPO_4 (1), $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{PO}_4$ (2), $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{PO}_4$ (3), $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{PO}_4$ (4), $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ (5), $\text{La}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{PO}_4$ (6), $\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$ (7), $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{PO}_4$ (8), YPO_4 (9).

зерен, сформированных в процессе спекания, средний размер которых менее 1 мкм.

У образца $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ усадка наблюдается в интервале 1150–1580°C, а выше этой температуры происходит замедление этого процесса, что, по-видимому, также связано ростом зерен керамики (рис. 20, 2, нагревание). Линейный коэффициент теплового расширения (ЛКТР) керамического образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ для температуры 1000°C составил $13.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а образца $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$ – $7.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Как следует из литературных данных, для ортофосфата La ($10.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) и ортофосфата Y ($6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), – эти величины характерны для данного типа керамики.

На рис. 21 показана топография поверхности излома таблетки керамического образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$, который свидетельствует об очень низкой его пористости и полиэдрической форме

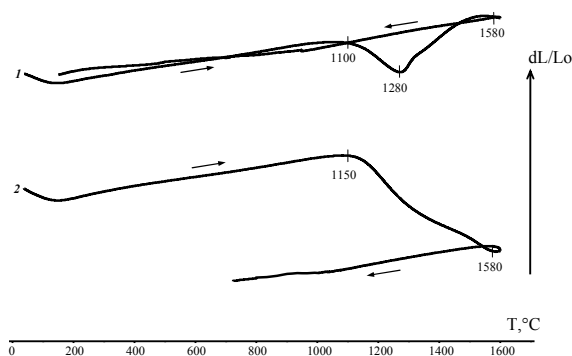
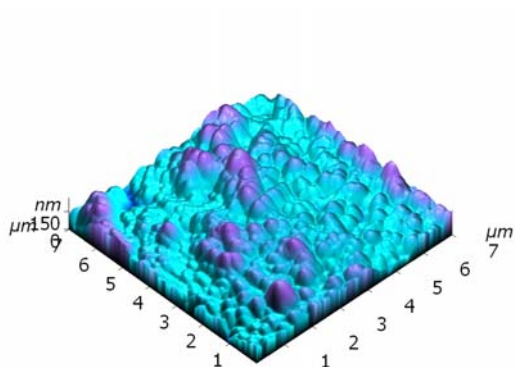
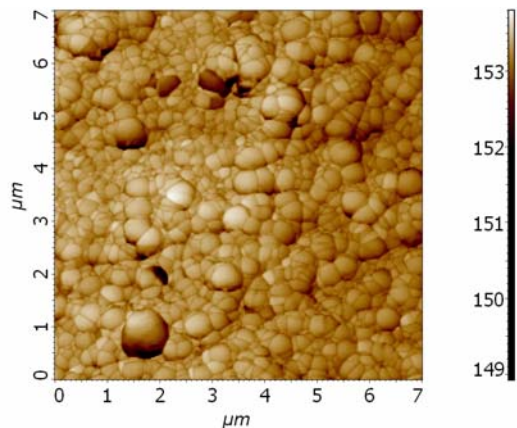


Рис. 20. Кривые дилатометрии нагрева и охлаждения керамических образцов $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{PO}_4$, предварительно отожженных при 1000°C (24 ч).



а)



б)

Рис. 21. Снимки, полученные на атомно-силовом микроскопе с излома таблетки керамического образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ после спекания при 1000°C (24 ч): а – 3D изображение, б – 2D изображение.

В шестой главе проведено обсуждение и обобщение полученных в работе результатов.

Во-первых, синтезирован ряд ортофосфатов $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Lu и Y) со средним размером частиц, не превышающим 10–20 нм. Эти данные подтверждены как расчетами по формуле Шеррера, так и непосредственными измерениями на электронном микроскопе.

Подчеркнуто, что влияние дисперсности образцов ортофосфатов проявилось в нивелировании температуры перехода из гексагональной формы в моноклинную, который составил $500\text{--}600^\circ\text{C}$ для всех исследованных наноразмерных ортофосфатов (La–Dy), в то время как для объемных образцов, по литературным данным, этот интервал в зависимости

от катиона соответствует величинам от 400 (для лантана) до 900°C для диспрозия.

Во-вторых, влияние дисперсности проявилось и в отношении перехода моноклинных ортофосфатов Tb и Dy в тетрагональную форму, наблюдаемого, по литературным данным для объемных образцов, уже при температурах 850–900°C, а для наноразмерных, по нашим данным, – выше 1000°C (рис. 3, в и 8, в, з). Для ортофосфата тербия эти данные хорошо согласуются с литературными.

Проведенные исследования в бинарных системах показали, что образование непрерывных серий твердых растворов наблюдается между компонентами, принадлежащими одному структурному типу – YPO_4 – $LuPO_4$ – H_2O и $LaPO_4$ – $DyPO_4$ – H_2O . Однако в последней системе способность $DyPO_4$ кристаллизоваться в тетрагональной сингонии при повышенных температурах приводит к тому, что при 1100°C в системе наблюдается разрыв смешиваемости – образование тетрагональных твердых растворов на основе $DyPO_4$ в узкой области концентраций наряду с широкой областью кристаллизации моноклинных твердых растворов (рис. 8).

Системы, в которых компоненты принадлежат разным структурным подгруппам, характеризуются ограниченной взаимной растворимостью уже при низких температурах ($LaPO_4$ – YPO_4 – H_2O и $LaPO_4$ – $LuPO_4$ – H_2O).

С одной стороны, твердые растворы $Ln'_{1-x}Ln''_xPO_4(\cdot nH_2O)$ образуются на основе гексагонального или моноклинного ортофосфата лантана, с другой, – на основе тетрагональных YPO_4 или $LuPO_4$. Твердые растворы гексагональной сингонии в обеих системах наблюдаются в пределах концентрации $0 \leq x \leq 0.5$, в то время как моноклинные при 1000°C существуют примерно до $x = 0.7$ в системе $LaPO_4$ – YPO_4 и до $x = 0.5$ в системе $LaPO_4$ – $LuPO_4$ (рис. 11, 14).

По литературным данным, максимальная растворимость 42 мол. % YPO_4 в моноклинном $LaPO_4$ наблюдается при 1600°C. Расчет одного из

параметров (a) моноклинной элементарной ячейки серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, представленный на рис. 22, показывает его закономерное изменение в пределах $0 \leq x \leq 0.7$, что подтверждает полученные нами данные.

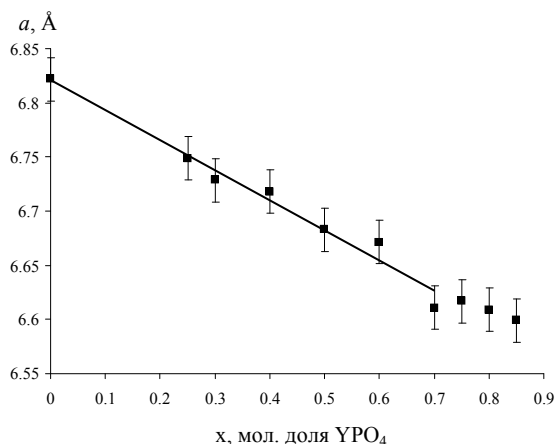


Рис. 22. Концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки серии моноклинных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$.

Из приведенных результатов сделан вывод, что высокодисперсные ортофосфаты с гексагональной и моноклинной структурой обладают значительно большей изоморфной емкостью по сравнению с крупнокристаллическими образцами.

Высказано предположение, что увеличение изоморфной емкости высокодисперсных веществ можно объяснить процессами, происходящими при золь-гель синтезе. Из литературных данных известно, что золь-гель процесс подразумевает получение золя и последующий перевод его в гель, причем на первой стадии процесса формируется химический состав продукта, который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе составляет 10^{-9} – 10^{-6} м. Отмечен, что увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса). В нашем случае – за счет введения водного раствора аммиака, приводящего к коагуляции коллоидных частиц ортофосфатов. Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц

осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды (маточного раствора).

В целом золь-гель метод, как отмечено в литературе, дает возможность выделения из маточного раствора макромолекул в виде трехмерных сеток, содержащих катионы, смешанные на атомном уровне, обеспечивая тем самым однородное распределение элементов в продукте осаждения (в данном случае – твердом растворе).

Проведено также обсуждение термического поведения наноразмерных ортофосфатов в бинарных системах по совокупности данных ДТА(ДСК) и температурных зависимостей среднего размера зерна синтезированных образцов (рис. 7, 10, 13, 16). Отмечается, что во всех системах наиболее интенсивный рост зерен происходит в интервале температур 500–600°C. Он связан, по-видимому, с завершением процесса удаления воды из образцов и осуществляется за счет поглощения микродефектов и пор. Для этой же температурной области характерна перестройка структуры из гексагональной в моноклинную и изменение формы наночастиц. Исходные иголки или пластинки (рис. 2) округляются, затем формируются углы и грани округлых зерен, постепенно округлая форма сменяется полиэдрической, как это показано на рис. 21. Далее рост зерен, как мы предполагаем, происходит за счет поглощения мелких зерен более крупными (рекристаллизационное поглощение) и коалесценции пор. Затем при температуре выше 1000°C для моноклинных образцов наблюдается некоторое замедление роста зерен (рис. 10, 13, 16), связанное, по-видимому, с тем, что к этому моменту произошла полная рекристаллизация, частицы выросли до средних размеров (50–70) ± 10 нм, и диффузия на их поверхности стала затруднительной. Замедления роста зерен тетрагональных образцов при этой температуре еще не наблюдается (рис. 10), что хорошо согласуется с литературными данными для YPO_4 . Предполагается, что это связано с меньшим размером исходных наночастиц.

Керамика, полученная из наноразмерных порошков $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{PO}_4(\cdot n\text{H}_2\text{O})$ при 1000°C (24 ч), демонстрирует микротвердостью не более 5–6 ГПа, что соответствует твердости природных минералов апатиту и ортоклазу (5–6 единиц по шкале Мооса) и немного уступают кварцу (7 единиц по шкале Мооса).

Установлено, что микротвердость керамики заметно возрастает с увеличением времени изотермической термообработки (табл. 3), что определяет перспективность ее при работе при высоких температурах и длительных изотермических выдержках. Высокие температуры плавления образцов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($1875\text{--}2050^\circ\text{C}$) свидетельствуют о высокой термической стойкости керамики.

Эти характеристики определяют перспективность ее использования для иммобилизации высокоактивных отходов актинид-редкоземельной фракции.

Основные результаты и выводы:

1. Показано, что синтезированные индивидуальные ортофосфаты РЗЭ ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и их бинарные композиции в системах $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{--DyPO}_4\text{--H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ являются наноразмерными, со средним размером зерен 10–20 нм.
2. Показано, что моноклинная структура наноразмерных ортофосфатов Tb и Dy остается стабильной до 1000°C , в отличие от крупнокристаллических аналогов. Их переход в тетрагональную форму наблюдается только при 1100°C . Для DyPO_4 это установлено впервые.
3. Установлено, что наноразмерность ортофосфатов РЗЭ (La–Dy) оказывает влияние на переход из гексагональной формы в моноклинную, сопровождающийся потерей воды, который у них наблюдается в температурном интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ не зависимо от размера катиона, в отличие от крупнокристаллических аналогов.

4. Впервые изучены бинарные системы $YPO_4-LuPO_4-H_2O$, $LaPO_4-DyPO_4-H_2O$, $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$ и $LaPO_4-YPO_4-H_2O$ во всем диапазоне концентраций.
5. В системах $YPO_4-LuPO_4-H_2O$, $LaPO_4-DyPO_4-H_2O$, где компоненты принадлежат одному структурному типу, до исследованной температуры ($1000^\circ C$) образуются серии непрерывных твердых растворов замещения. Однако в системе $LaPO_4-DyPO_4$ при $1100^\circ C$ наблюдается разрыв смешиваемости с образованием тетрагональных твердых растворов на основе $DyPO_4$ в узкой области концентраций.
6. Установлено, что изоморфная емкость наноразмерных ортофосфатов РЗЭ в системах с ограниченной взаимной растворимостью ($LaPO_4-YPO_4-H_2O$ и $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$) значительно превышает соответствующие характеристики крупнокристаллических образцов.
7. Получена плотная керамика из наноразмерных порошков бинарных композиций $Ln^{1-x}Ln^xPO_4(\cdot nH_2O)$ при $1000^\circ C$ (24 ч), обладающая микротвердостью 5–6 ГПа, значения которой возрастают с увеличением времени термообработки, что определяет перспективность ее при работе при высоких температурах и длительных изотермических выдержках.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в научных журналах:

1. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л, Гусаров В.В. Кристаллизация и термические превращения в нанокристаллах системы $YPO_4-LuPO_4-H_2O$. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 235–240.
2. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л, Гусаров В.В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе $LaPO_4-LuPO_4-H_2O$. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 568–574.

3. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. Thermal behavior of $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanopowders. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 102. N 2. P. 809–811.

4. Масленникова Т.П., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Синтез, взаимная растворимость и термическое поведение нанокристаллов в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$. // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 3. С. 435–440.

5. Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Пугачев К.Э. Керамика из наноразмерных порошков ортофосфатов системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 676–687.

Статьи в сборниках:

1. Осипов А.В., Румянцева А.Г., Масленникова Т.П. Получение керамики на основе нанокристаллов индивидуальных и смешанных ортофосфатов лантана, гольмия, лютеция и иттрия. // Проблемы создания и эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования. Вып. 7. – ОЭЭП РАН – ИХС РАН. СПб., 2006. С. 166–170.

Патенты:

1. Заявка на «Способ получения керамики на основе ортофосфатов редкоземельных элементов», МКИ: С04В 35/447, С04В 35/50, С04В 35/624 // Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Пугачев К.Э., Кручинина И.Ю.; Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, № 2012123785; заявл. 07.06.12.

Тезисы в сборниках материалов научных конференций:

1. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов ортофосфатов РЗЭ и их твердых растворов. // В кн.: Программа и тезисы докладов научной конф. по неорг. химии и радиохимии, посвященной 100-

- летию со дня рождения академика В.И. Спицына (Москва, 17–18 апр. 2002, хим. ф-т МГУ). – М., 2002. С. 1–15.
2. Осипов А.В., Дроздова И.А., Мезенцева Л.П., Гусаров В.В. Получение оксидов, фосфатов РЗЭ и их твердых растворов в виде нанокристаллов. // В кн.: Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Тез. докл. VIII Всеросс. совещ., 19–21 ноября 2002, СПб., СПб.: Изд-во «Янус», 2002. С. 197.
 3. Осипов А.В. Фосфаты РЗЭ и их твердые растворы в виде нанокристаллов. // IV Молодежная научная конференция. ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2002, Тез. докл. СПб.: Изд-во «Янус», С. 69–70.
 4. Осипов А. В. Твердые растворы фосфатов РЗЭ полученные золь-гель методом. // V Молодежная научная конференция. ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2003, Тез. докл. СПб.: Изд-во «НИИХ СПб ГУ», С. 73-74.
 5. Osipov A.V., Drozdova I.A., Mezentseva L.P., Gusarov V.V. Growth kinetics of nanosized rare earth orthophosphates and their solid solutions, and ceramics based on them. // In: Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites, Topical meeting of the European Ceramics Society: 2004. Book of Abstracts. – St.-Petersburg: VVM. co.Ltd., 2004. P. 62-63.
 6. Osipov A.V., Drozdova I.A., Mezentseva L.P., Gusarov V.V. Growth kinetics of nanosized rare earth orthophosphates Y, Lu and their solid solutions. // Inter.confer. «Functional Materials» ICFM-2005, Abstracts, Ukraine, Crimea, Partenit, October 3–8, 2005, P. 295
 7. Осипов А. В. Получение, изучение термического поведения и роста нанокристаллов в системе YPO_4-LuPO_4 . // VII Молодежная научная конференция. ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2005, Тез. докл. С. 32–33.
 8. Osipov A.V., Maslennikova T.P., Drozdova I.A., Kuchaeva S.K., Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Gusarov V.V. Preparation of nanoceramics based on rare earth orthophosphates and their solid solutions. // In: Book of Abstracts “Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites”,

Topical Meeting of the European Ceramic Society, June 27–29, 2006, Saint-Petersburg, Russia. P. 67.

9. Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Гусаров В. В. Нанокристаллы ортофосфатов Y, Lu и их твердых растворов, получение и свойства. // 9-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – ODPO-9. – Ростов-на-Дону, п. Лоо, 19–23 сентября 2006 г.: Труды симпозиума. Ч. II. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 2006. – С. 64–67.

10. Осипов А. В., Получение керамики на основе нанокристаллов ортофосфатов La, Lu, Y и их твердых растворов // VIII Молодежная научная конференция ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2006. Тез. докл. С. 66–67.

11. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Дроздова И.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов индивидуальных и смешанных ортофосфатов иттрия и лютеция, а так же керамики на их основе // Порядок, беспорядок и свойства оксидов. 10-й Международный симпозиум. 12–17 сентября 2007 г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, Тез. докл. С. 226–228.

12. Осипов А.В. Разработка основ технологии керамики из наноразмерных порошков ортофосфатов редкоземельных элементов ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). // В кн.: Международн. форум по нанотехнологиям. Сб. тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. Москва, 3–5 декабря 2008, М., 2008. Ч. С. 356–358.

13. Осипов А.В. Разработка керамических и люминесцентных материалов на основе наноразмерных порошков ортофосфатов редкоземельных элементов. // X Молодежная научная конференция, ИХС РАН, Санкт-Петербург, 2009. СПб.: Изд-во «Лема», С. 62–65.

14. Осипов А.В., Пугачев К.Э. Керамика из наноразмерных порошков ортофосфатов $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для деталей микротурбогенераторной установки. // Тез. докл. на Российской конференции – научной школе

молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения», посвященной 80-летию академика Я.Б. Данилевича, 22–23 ноября 2011, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, СПб.: Лема, С. 42.

15. Bakhmetyev V.V., Mezentseva L.P., Osipov A.V., Orlova A.I., Malanina N.V., Sovestnov A.E., Trunov V.A., Sokolov A.E., Sychov M.M. Luminescent nanoparticles for photodynamic cancer therapy. // In: Abstract-Book of the International Nanotechnology Forum NanoBRIDGE. St. Petersburg, Russia (June 3–4, 2012). P. 42.

16. Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Уголков В.Л., Пугачев К.Э., Дроздова И.А. Получение и свойства керамики на основе нанопорошков ортофосфатов La и Y (Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, РАН, г. Санкт-Петербург, РФ). // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». 18–20 сентября 2012, Севастополь – Украина. Тез. докл. С. 166.