АННОТАЦИЯ

Диссертации на соискание степени доктора
философии (PhD)
6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Кенес Кайрат Маратулы

Гидротермальный синтез и свойства оксидных кристаллических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов

Диссертационная работа посвящена получению фосфатных материалов в виде порошков гидротермальным методом и приготовлению керамики на их основе. В работе изучены процессы формирования нанокристаллических порошков ортофосфата лантана (далее по тексту фосфат лантана или LaPO4) с кристаллическими структурами рабдофана и монацита, имеющих размеры кристаллитов ~10 нм. Определены технологические режимы получения нанопорошков безводного ортофосфата лантана и их спекания с получением плотной керамики, пористостью на уровне 5-7% и не содержащей открытых пор, с целью использования полученных материалов в качестве матрицы при иммобилизации радиоактивных отходов. Определено влияние технологических параметров синтеза фосфата лантана на его строение и свойства.

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

В последние годы активно рассматривается вопрос использования LaPO4, легированного щелочноземельными ионами, прежде всего ионами кальция и стронция, с целью получения материалов с высокой протонной проводимостью. Кроме того, они могут найти свое применение в качестве

люминесцентных материалов из-за отличных оптических характеристик для изготовления таких изделий как оптические панели дисплеев, электронно-лучевые трубки и плазменные панели. Эти соединения могут быть использованы в виде матриц путем легирования ионами Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}.

Целью диссертационной работы является получение фосфата лантана путем гидротермальной обработки и изучение зависимости физико-химических свойств материалов на основе фосфата лантана от условий получения; получение кристаллической керамики на основе полученных соединении.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

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

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

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

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

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

Объекты исследования: фосфата лантана ($LaPO_4$), La1-xYxPO4.

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

Предмет научного исследования: гидротермальный синтез ортофосфата лантана со структурой монацита; физико-механические свойства керамических материалов на основе монацитного фосфата лантана.

Методы исследования. При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и современные методы физико-химические исследования: гидротермальный синтез с прямым и косвенным нагревом; порошковый рентгенофазовый анализ (РФА); высокотемпературный рентгенодифракционный анализ; сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ; термогравиметрия (ТГ); дифференциальный термический анализ (ДТА); ИК-спектроскопия; дилатометрия; гелиевая пикнометрия; исследование микротвердости, пористости, температуропроводности.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 183 источников литературы по методам гидротермального синтеза ортофосфата лантана, фазовой трансформации, получению керамических материалов, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

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

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

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

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

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Фазовый переход фосфата лантана из структуры рабдофана в структуру монацита, наблюдающийся при 520-540°С и не сопровождающийся значительным изменением размеров наночастиц (10 нм). До температуры 600°С процесс формирования нанокристаллов $LaPO_4$ как со структурой

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

2 Понижение значения пористости (до ~5 %) материала керамики на основе $LaPO_4$ с примесью фазы LaP_3O_9 при незначительном росте зерен (200-400 нм) в результате термической обработки керамики при 1100°С с измеренными предельными значениями теплопроводности (λ(25°С)=3,2Вт/м·К), микротвердости (H_v(25°С)=4,6±0,4 ГПа), модуля Юнга (Е(25°С)=132±9 ГПа), трещинностойкости (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1МПа·$м^{1/2}$). Коэффициент линейного термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки материала и составляет (8,2±0,2)·10^{-6} $К^{-1}$.

3. Наличие LaP3O9 (~7,5 об.%) в составе LaPO4 не оказывает существенного влияния на его теплофизические, механические и термомеханические характеристики, что позволяет говорить о возможности использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного (до 1500°С) в качестве альтернативы однофазному материалу на основе LaPO4.

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

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 12 научных работах, в том числе:

- в двух статьях, опубликованных в международных научных журналах, имеющих по данным информационной базы компании Томсон Рейтерс (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) ненулевой импакт фактор;
- в трех статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в 7 тезисах докладов на республиканских и зарубежных международных конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения, а также списка использованных источников из 184 наименований. Работа изложена на 123 страницах, содержит 64 рисунков и 10 таблиц.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

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

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

3) Показано, что гидротермальная обработка при микроволновом нагреве гидротермального флюида обеспечивает получение нанокристаллического m-LaPO4 с наибольшей скоростью, наименьшими размерами кристаллитов и частиц по сравнению с гидротермальной обработкой при внешнем способе нагрева автоклава.

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

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

6) Показано, что при получении керамики на основе ортофосфата лантана с примесью фазы LaP_3O_9 спеканием нанокристаллических порошков при 1100°С в материале резко понижается значение пористости до ~5 % при незначительном росте зерен (200-400 нм) и наблюдаются экстремальные значения теплопроводности (λ(25°С)=3,2Вт/м·К), микротвердости (H_v(25°С)=4,6±0,4ГПа), модуля Юнга (Е(25°С)=132±9ГПа), трещинностойкости (K_{1c}(25°С)=1,6±0,1МПа·$м^{1/2}$). Коэффициент термического расширения материала слабо зависит от режима термообработки материала и составляет $(8,2\pm0,2)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$.

7) Сравнение данных по теплофизическим, механическим и термомеханическим характеристикам полученных материалов на основе композиции $LaPO_4$ с включением ~7,5 об.% фазы LaP_3O_9 с аналогичными

свойствами однофазных материалов на основе ортофосфата лантана показало, что наличие примесной фазы метафосфата лантана не оказывает существенного влияния на возможность использования данного материала в качестве конструкционного или теплоизоляционного материала в диапазоне температур по крайней мере до 1500°С в качестве альтернативы однофазному материалу на основе $LaPO_4$.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме. Гидротермальным методом были синтезирован ортофосфат лантана со структурой монацита, структура расшифрована методами порошкового РФА (с использованием уточнения Ритвельда) и ИК-спектроскопии. Определены технологические условия получения керамики на основе полученного ортофосфата лантана. Физико-химическими методами определены характеристики синтезированных порошков исследуемых фосфатов Разработаны принципиальные схемы получения керамики на основе $LaPO_4$ с монацитной структурой полученные гидротермальным методом.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – получен ортофосфат лантана со структурой монацита методом гидротермальной обработки, и были получены керамические материалы, а также изучены их физико-механические свойства.

Оценка технико-экономической эффективности предложенных в диссертационной работе решений. Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лечь в основу получение кристаллических матриц для иммобилизации РАО. Метод гидротермальной обработки является менее энергозатратным при получении ортофосфата лантана с моноцитной структурой.