МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» (ННГУ)

На правах рукописи

# ТРОШИН АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

# ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ПОЛЛУЦИТА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Орлова А.И.

Нижний Новгород – 2019

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР12
1.1. Химические проблемы ядерного топливного цикла. Разработка материалов
для консолидации радиоактивных отходов12
1.2. Анализ минералоподобных форм РАО, содержащих цезий 16
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1. Расчет возможных формульных составов поллуцитоподобных
фосфорсодержащих соединений27
2.2. Объекты исследования
2.3. Синтез
2.3.1. Синтез порошков
2.3.2. Синтез керамики
2.4. Методы и методики исследования
2.4.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) 37
2.4.2. Рентгенофазовый анализ (РФА) 37
2.4.3. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда
2.4.4. Терморентгенография 39
2.4.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) 40
2.4.6. Рентгеноспектральный микроанализ (PMA) 41
2.4.7. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА) 42
2.4.8. Твердотельный ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 43
2.4.9. Ядерный гамма-резонанс (Мёссбауэровская спектроскопия) 43
2.4.10. Инфракрасная спектроскопия (ИК) 44
2.4.11. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) 45
2.4.12. Методика проведения радиационных испытаний 46
2.4.13. Методика исследования гидролитической устойчивости
ГЛАВА 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ
НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛЛУЦИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Соединения ряда Cs[MgR <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ], R = B, Al, Fe4
3.2. Системы твердых растворов A <sub>x</sub> Cs <sub>(1-x)</sub> [MgR <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ], A = Na, K, Rb; R = B, A
Fe; x = 0.00, 0.25, 0.5, 0.75, 1.007
3.3. Система твердых растворов Cs[Mg( $B_xAl_yFe_z$ ) <sub>0.5</sub> $P_{1.5}O_6$ ], x + y + z = 18
3.4. Получение керамики
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА
4.1. Поведение при нагревании
4.2. Устойчивость в радиационных полях 8
4.3. Гидролитическая устойчивость9
ГЛАВА 5. ПЕРЕРАБОТКА ФЕРРОЦИАНИДНЫХ ОСАДКОВ С ЦЕЗИЕМ І
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛЛУЦИТА9

#### введение

#### Актуальность темы исследования

Одной из главных проблем современного материаловедения является разработка химических барьеров для безопасного обращения с отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ) и отработанным ядерным топливом (ОЯТ). Задача совершенствования способов получения и исследования свойств таких материалов включена в Перечень критических технологий Российской Федерации [1].

В проблемы рамках этой перспективной задачей современной неорганической химии является разработка экологически безопасных веществ с характеристиками термической, химической, высокими радиационной устойчивости. Управление составом и, соответственно, свойствами открывает широкие возможности реализации В технологиях иммобилизации ИХ радиоактивных отходов (РАО) для последующей их изоляции от биосферы.

С этой целью изучаются материалы, содержащие различные элементы, изотопы которых могут образовываться в процессе работы ядерного реактора.

В качестве матриц высокорадиоактивных отходов (ВАО) в настоящее время рассматриваются стеклоподобные и минералоподобные керамические материалы. При этом в промышленном масштабе реализован метод остекловывания: включение в блоки боросиликатных, алюмосиликатных и фосфатных типов стекол. Однако стекла, представляющие собой термодинамически неравновесные системы, не могут рассматриваться как химически устойчивые формы материалов.

Из всего многообразия радионуклидов наиболее опасными являются радионуклиды цезия и стронция (продукты ядерного деления) и остается, попрежнему, актуальной проблема их устойчивого химического связывания с целью изоляции от биосферы как из радиоактивных отходов атомной энергетики, так из отработанных медицинских и промышленных источников ионизирующего излучения. Изотопы <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr имеют периоды полураспада около 30 лет,

обладают способностью легко мигрировать в окружающей среде и могут попадать в организм человека по биологическим цепочкам.

Для иммобилизации цезия развитие получают силикатные и фосфатные кристаллические матрицы со структурами минералов В-тридимита (аналог CsMgPO<sub>4</sub>, 52.7 масс. % Cs), лангбейнита (аналог Cs<sub>2</sub>Mg<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, до 42 масс. % Cs), коснарита (аналог CsM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, M = Ti, Zr, Hf, до 26 масс. % Cs), поллуцита (аналог CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, до 43 масс. % Cs). Выбор в качестве химических форм изоляции цезия от биосферы силикатных и фосфатных систем неслучаен. Именно силикатные и, во вторую очередь, фосфатные минералы являются наиболее представительными в породах земной коры. Научные основы такого выбора строения базируются на знаниях об особенностях этих минералов, кристаллохимии цезия и на кристаллохимических принципах формирования фаз заданного строения, в т.ч. с последующей адаптацией их к реальным составам радиоактивных отходов.

Настоящее исследование посвящено синтезу новых фосфорсодержащих сложных оксидов со структурой поллуцита, оптимизации условий формирования их в форме порошков и керамик, изучению закономерностей структурообразования и исследованию свойств, обуславливающих их применение в атомной отрасли.

## Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка устойчивых неорганических кристаллических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности, радиоцезия. Для реализации этой цели были поставлены следующие задачи:

 Кристаллохимическое моделирование возможных составов фосфорсодержащих соединений со структурой минерала поллуцита, обоснование выбора объектов исследования;

2. Синтез порошков соединений выбранных составов и их характеризация;

3. Синтез порошков из Cs-содержащих отработанных ферроцианидных сорбентов после извлечения их из расплавов хлоридов щелочных элементов. Разработка специальных приемов извлечения;

4. Получение на основе порошков керамических материалов методом Spark Plasma Sintering и их характеризация;

5. Исследование устойчивости керамических материалов: термической, радиационной, гидролитической.

### Научная новизна

1. Впервые использовали принципы кристаллохимического моделирования составов фосфорсодержащих соединений со структурой минерала поллуцита для разработки новых материалов с высоким содержанием цезия и высокими характеристиками устойчивости: термической, радиационной, гидролитической.

2. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа провели исследование процессов, протекающих при синтезе соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe. Разработали и оптимизировали методику синтеза.

3. Синтезировали и охарактеризовали новые соединения рядов вида  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe;  $0 \le x \le 1$  и  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , x + y + z = 1. Определили границы существования твердых растворов.

4. С помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм порошковых образцов выполнили структурные исследования соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe (метод Ритвельда). Анализ колебаний фосфатного тетраэдра и их взаимосвязь с симметрией исследуемых фаз провели методом ИК спектроскопии.

5. Методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) получили керамические образцы с высокой относительной плотностью и высокими прочностными характеристиками (микротвердость, коэффициент трещиностойкости).

6. Для соединений Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe изучили температурные зависимости параметров элементарных ячеек в интервале температур от -100 до 800 °C с помощью метода терморентгенографии, а также рассчитали коэффициенты теплового расширения.

7. Для керамических образцов соединения  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  изучили поведение под действием ускоренных заряженных ионов <sup>132</sup>Xe<sup>+24</sup>, E = 167 МэВ. Выполнили анализ влияния величины флюенса ионов при облучении на поведение материала.

8. Исследовали гидролитическую устойчивость керамики состава  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  в статическом (T = 25 и 90 °C) и динамическом (экстрактор Сокслета, T = 90 °C) режимах с использованием в качестве выщелачивателя дистиллированной и минерализованной воды.

9. Разработали ферроцианидную технологию очистки расплаваэлектролита LiCl–KCl (эвтектический состав,  $T_{pa6.} = 450$  °C) от цезия с последующим извлечением полученного осадка методом магнитной сепарации и переведением его в композитный материал, основной фазой которого является фаза со структурой поллуцита. Получили керамические материалы из порошков композитов методом SPS.

#### Теоретическая и практическая значимость

Провели комплексное исследование фосфорсодержащих соединений вида  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe;  $0 \le x \le 1$  и  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , x + y + z = 1 со структурой минерала поллуцита. Разработали и оптимизировали методики синтеза, позволяющие получать целевые продукты золь-гель методом без формирования дополнительных примесных фаз. Нашли температурные границы устойчивости изучаемых соединений. Методом SPS получили керамические материалы с высокой относительной плотностью (до 98–99.5 %) за очень малые промежутки времени, порядка нескольких минут. Изучили радиационную и гидролитическую устойчивости полученных керамик на примере соединения Cs[MgAl\_{0.5}P\_{1.5}O\_6].

Разработали специальную технологию очистки расплава-электролита LiCl– КСl от цезия с помощью синтеза ферроцианидов непосредственно в расплаве, выделения их методом магнитной сепарации и затем переведения в композитный материал, содержащий фазу поллуцита.

Используемые подходы и полученные результаты позволили предложить рассматриваемые соединения в качестве химических форм консолидации цезия из отходов ядерного топливного цикла, в т.ч. из отходов пироэлектрохимической технологии переработки ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах.

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью и использованием современного аналитического оборудования и физических методов исследования.

## Соответствие темы диссертации паспорту специальности

Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений составом, строением и свойствами неорганических

#### Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработка новых неорганических материалов на основе фосфорсодержащих соединений со структурой поллуцита в качестве химических форм иммобилизации цезия.

2. Исследование процессов синтеза соединений и твердых растворов вида  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe;  $0 \le x \le 1$  и  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , x + y + z = 1. Разработка и оптимизация условий

синтеза. Определение границ существования твердых растворов. Их характеризация.

3. Получение керамики методом высокоскоростного электроимпульсного спекания с высокой относительной плотностью.

4. Изучение строения и свойств полученных соединений: термической, радиационной, гидролитической устойчивости.

5. Технология ферроцианидной очистки расплава-электролита LiCl–KCl от цезия с использованием метода магнитной сепарации для последующего извлечения осадка и переведения его в композитный материал, содержащий фазу со структурой поллуцита.

# Апробация работы

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на 11 международных, 15 всероссийских и 5 региональных конференциях и школах: XIII, XIV, XV, XVI, XVII конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Н. Новгород, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014); III International Pyroprocessing Research Conference «IPRC-2010» (Dimitrovgrad, 2010); V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); 2011 E-MRS Spring Meeting (Nice, France, 2011); EUROMAT 2011 European Congress and Exhibition on Advenced Materials and Processes (Montpellier, France, 2011); Международная научная школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям» (Дубна, 2011); Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012); 10<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry (Pardubice, Czech Republic, 2012); V Российская школа-конференция по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, VII Российская конференция «Радиохимия-2012» 2012); ПО радиохимии (Димитровград, 2012); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013); 17th Radiochemical Conference (Marianske Lazne, Czech Republic, 2014); II Международная научно-техническая

конференция «Актуальные проблемы радиохимии радиоэкологии» И (Екатеринбург, 2014); VIII Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015» (Железногорск, 2015); EMN Meeting on Ceramics 2016 (Hong Kong, 2016); конференция Всероссийская молодежная «Научные исследования И технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового 2016); Международная научная поколения» (Димитровград, конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); XIX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Н. Новгорорд, 2016); International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (St. Petersburg, Russia, 2016); XX, XXI Всероссийские конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Н. Новгород, 2017, 2018); XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых (Новосибирск, 2018).

## Публикации

По теме диссертации опубликованы 5 статей в журналах «Радиохимия», «Вопросы радиационной безопасности», «Неорганическая химия», 5 ноу-хау и тезисы 31 доклада на международных, всероссийских и региональных конференциях и школах.

# Диссертация выполнена в рамках проектов

1. Договор № 3451-юр/ЦЛ от 30.08.2011 г. ФГУП ПО «Маяк» «Проведение исследований по отверждению нерадиоактивных имитационных растворов фракционированных ВАО с получением нескольких вариантов минералоподобных матриц (МПМ). Выбор оптимальных составов МПМ и исследование их свойств. Наработка опытных партий целевых продуктов».

2. Договор № ФТ1216-05 от 27.07.2012 г. ОАО «ВНИИХТ» «Разработка научно-технических основ иммобилизации минор-актинидов в керамические мишени методом коллоидно-химического синтеза».

3. Договор № 773 от 28.09.2012 г. ФГУП ПО «Маяк» «Изучение вариантов иммобилизации в МПМ долгоживущих радионуклидов методом КХС в лабораторных условиях».

4. Грант РФФИ № 12-03-31896 мол\_а «Минералоподобные функциональные фосфаты и фосфорсодержащие соединения со структурами NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NZP), поллуцита, монацита, циркона и оксида циркона: синтез высокоплотной керамики и радиационные испытания». 2012–2013 гг.

5. Договор № 798 от 26.07.2013 г. ОАО «ВНИИХТ» «Разработка технологии очистки расплава электролита LiCl–KCl с использованием сорбента со структурой минерала поллуцита с сопутствующей утилизацией отработанного сорбента в минералоподобные композиты со структурами поллуцита и апатита для изоляции от биосферы».

6. Договор № 820 от 21.11.2013 г. ОАО «ВНИИХТ» «Подбор минералоподобных сорбентов для высокотемпературной консолидации фракции ВАО на основе сравнительной оценки их химической стабильности и растворимости в расплаве LiCl–KCl».

7. Соглашение 11.1036.2014/К от 01.07.2014 г. на выполнение НИР в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ «Новые многофункциональные керамики на основе сложных неорганических соединений солевого и оксидного характера для перспективных приложений в ядерной энергетике и машиностроении». 2014–2016 гг.

8. Договор № 841/63/2203-Д от 18.08.2014 г. ОАО «ВНИИХТ» «Отверждение отработанного электролита в форме минералоподобного композита, содержащего катионы лития, калия, ПД. Оценка термической и гидролитической устойчивости».

# Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из Введения, 5-ти Глав, Выводов, Списка цитируемой литературы, Приложения. Работа содержит 20 таблиц и 56 рисунков. Список литературы включает 176 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

# 1.1. Химические проблемы ядерного топливного цикла. Разработка материалов для консолидации радиоактивных отходов

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) – это последовательность повторяющихся производственных процессов: от добычи топлива до удаления РАО. В зависимости от вида ядерного топлива и конкретных условий ядерные топливные циклы могут различаться в деталях, но их общая принципиальная схема сохраняется (рисунок 1).



Рисунок 1. Принципиальная схема замкнутого ядерного топливного цикла

Накопление все возрастающих объемов РАО является одним из долгосрочных и опасных последствий реализации ядерных программ [2, 3].

Основной целью обращения с РАО является предотвращение их вредного воздействия на человека и окружающую природную среду в течение всего периода сохранения отходами потенциальной опасности. Она базируется на основных принципах, которые законодательно закреплены в основных санитарных правилах по обращению с радиоактивными отходами (СПОРО-2002) [4].

Сложность проблем обращения с ОЯТ вызвана, в первую очередь, высокой активностью, достигающей миллионов кюри на тонну, значительным тепловыделением после выгрузки из реактора, наличием в составе отработавшего топлива значительного количества делящихся веществ.

Переработка ОЯТ водно-экстракционными (гидрометаллургическими) методами, используемыми в настоящее время, наряду с преимуществами высокой очистки от продуктов деления, имеют и серьезные недостатки, в частности, радиационную нестабильность рабочей среды (радиолиз воды) и большие объемы образующихся жидких РАО.

Поэтому в последние десятилетия растет интерес к методам переработки ОЯТ, связанным с использованием неводных сред («сухие методы»).

Одним из развиваемых в России таких методов является пироэлектрохимическая технология в расплавах хлоридов щелочных металлов. Она также позволяет перерабатывать ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах [5-7].

Наибольший вклад в активность отработавшего топлива вносят изотопы цезия (до 30 %) [8].

В настоящее время реализованы технологические процессы по иммобилизации ВАО в матрицы на основе стекла [9].

В то же время специалисты понимают, что с точки зрения долговременной экологической безопасности стеклянные матрицы не могут быть использованы для иммобилизации отходов, содержащих долгоживущие радионуклиды, ввиду недостаточной химической устойчивости и склонности к спонтанной кристаллизации.

Стремление получить материалы, сходные по свойствам с природными минералами, которые были бы более стабильны при захоронении в геологических породах, чем стекла, привело к разработке ряда минералоподобных кристаллических (керамических) продуктов на оксидной, силикатной, фосфатной и других основах.

Среди керамических материалов наиболее разработанными являются керамики типа «Синрок» (Synroc). Главными компонентами различных вариантов таких керамик являются оксиды титана и циркония с добавлением оксидов кальция, бария и алюминия. Получаемые соединения подобны существующим в природе минералам цирконолиту и голландиту [10-12].

Как материал для фиксации радионуклидов эти керамики обладают хорошими характеристиками, что объясняется вхождением радионуклидов в кристаллические матрицы. Недостатками технологии «Синрок» являются высокая стоимость исходного сырья, трудоемкость технологических операций. Кроме того это полифазная керамика и она, соответственно, обладает меньшей устойчивостью по сравнению с монофазной.

Наиболее приемлемыми, с точки зрения экологически безопасного захоронения РАО по рекомендациям МАГАТЭ, в качестве минералоподобных матриц для иммобилизации радионуклидов цезия считаются каркасные алюмосиликаты структурного типа полевых шпатов и фельдшпатоидов [13-19], соединения и твердые растворы со структурами минералов тридимита [20-26], [34-42], лангбейнита [27-33], голландита бритолита (апатита) [43-48],рабдофанита (рабдофана) [48-52] и другие, которые также могут включать в свой состав данные катионы. Для актиноидов и радионуклидов группы РЗЭ предпочтительными являются фазы-аналоги акцессорных минералов (монацит, циркон, гранат и др.) [16, 53-59], а также аналоги минералов апатита и рабдофанита. Для иммобилизации РАО широкого состава разрабатываются фосфаты семейства NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NZP, минерал коснарит), циркономолибдаты NZP-подобного строения, а также оксиды со структурой граната [56, 59-73].

В рамках концепции «состав-структура-способ синтеза-свойства» важным этапом для получения материалов с высокими эксплуатационными (термическая, устойчивости) характеристиками радиационная, химическая является стадия синтеза и реализация с позиции физической химии принципа уменьшения реакционной способности за изменения общей, счет a, следовательно, реакционной поверхности в процессах с участием твердых фаз. Поэтому большой интерес исследователей в данном направлении связан с уникальными свойствами керамики, определенные сочетания которых в одном материале неизбежно формируют новые практические приложения.

В мире существуют и развиваются различные методы спекания керамик: горячее изостатическое прессование, горячее одноосевое прессование, холодное прессование и спекание, паровой риформинг в псевдоожиженном слое (Fluidized Bed Steam Reforming, FBSR), плавление и кристаллизация и другие [74]. Однако для получения функциональной керамики необходимо обеспечить контроль размера зерна получаемого материала, химического и фазового состава, а также физических характеристик.

В последнее время популярность приобретает технология получения керамики методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, Spark Plasma Sintering, SPS). Метод ЭИПС в современном виде был разработан в Японии компанией Sumitomo Coal Mining Co, Ltd. в 1989 году и в сочетании с новой концепцией одновременного применения высокоимпульсного тока и высокого механического давления стал новым шагом в порошковой технологии.

Основное предназначение ЭИПС – это высокоскоростное спекание порошковых материалов любой природы с образованием керамик нового типа с уникальными композициями и свойствами. Такими материалами могут служить функционально-градиентные, термоэлектронные, твердосплавные, ядерные, оптические, композитные, биоматериалы, а также металлические сплавы и многое другое.

Уникальность данного метода заключается в механизме процесса спекания. Процесс основан на принципе консолидации порошков в электрическом поле

постоянного тока под воздействием высокоэнергетического низковольтного импульса и постоянной механической нагрузки. Импульсы генерируют искровые разряды между частицами спекаемого материала, в этих местах концентрируется большое количество тепловой энергии (Джоулево тепло), что обеспечивает локальный нагрев частиц порошка до температур от единиц до десятков тысяч градусов Цельсия за доли секунды. Это приводит к частичному плавлению, испарению материала, а также его термической и электролитической диффузии, в результате которой он спекается. Метод ЭИПС позволяет получить керамические материалы с высокой относительной плотностью (близкой к 100 %) за очень малые времена, порядка нескольких минут [75-78].

Таким образом, изучение керамических форм консолидации ВАО с целью изоляции от биосферы (увеличение иммобилизационного барьера) и технологий их получения характеризует вектор развития новых материалов и процессов для современной ядерной технологии в мире.

### 1.2. Анализ минералоподобных форм РАО, содержащих цезий

Кристаллохимический принцип проектирования многокомпонентных составов соединений с заданными структурами применяется в разработке материалов, в т.ч. для иммобилизации компонентов радиоактивных отходов [29, 68, 79, 80]. При наличии широкого изоморфизма катионов и анионов особенности той или иной структуры накладывают определенные ограничения при выборе ее в качестве благоприятной формы для иммобилизации отходов.

Радиоактивный цезий вносит существенный вклад активность В отработавшего топлива, к тому же, попадая в живой организм, способен встраиваться в биологические цепочки, замещая натрий и калий, и приводить к непоправимым повреждениям. Поэтому В мире исследуются различные цезийсодержащие минералоподобные материалы, которые могут быть использованы в качестве матриц для связывания радиоактивного цезия и продуктов его распада.

# <u>Структурный тип β-тридимита</u>

Авторами в [20, 21] предлагаются фосфаты со структурой β-тридимита  $Cs[Mg_{0.6}Ca_{0.05}Ni_{0.05}Cu_{0.10}Na_{0.10}Al_{0.03}Cr_{0.03}Fe_{0.03}PO_4]$ CsMgPO<sub>4</sub> И В качестве химических форм иммобилизации радиоактивного цезия в т.ч. активной части цезиевого радиоизотопного у-источника. Такие соединения могут включать в свой состав до 52.7 масс. % Сs. Они образуются при T = 500 °C и устойчивы до 1100 °С. Кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр.гр. Pnma. Исследована гидролитическая устойчивость порошка состава CsMgPO<sub>4</sub>, минимальная достигнутая скорость выщелачивания цезия на 28-е сутки составила 1.02·10<sup>-6</sup> г/(см<sup>2</sup> сут). Найдены термодинамические функции: энтальпия, энтропия и функция Гиббса. Обнаружен фазовый переход в соединении CsMgPO<sub>4</sub> в интервале температур от 209 до 270 К (от -64 до -3 °C) [21]. Температура этого фазового перехода была уточнена в работе [24] и составила -40 °С.

Соединение состава CsLi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> структурного типа  $\beta$ -тридимита синтезировано в [22], где было обнаружено два фазовых превращения при T = 68 и 130 °C. В работах [23, 25, 26] исследовано тепловое расширение соединений CsMePO<sub>4</sub> (Me = Mg, Mn, Co, Zn), объемные коэффициенты теплового расширения находились в интервале (3–7)·10<sup>-5</sup> °C<sup>-1</sup>. Также авторами [25] была получена керамика из порошка состава CsMgPO<sub>4</sub> методом SPS с относительной плотностью 95 %. Выщелачиваемость цезия из полученной керамики составила 3·10<sup>-4</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут).

В целом, у соединений со структурой β-тридимита есть свои достоинства: включение цезия в высоких концентрациях, низкая температура синтеза и высокие характеристики термической и гидролитической устойчивости. Но наличие у данной структуры фазовых переходов накладывает ограничения для использования в качестве матриц для долговременной изоляции радионуклидов цезия.

## Структурный тип лангбейнита

Исследователями в [27-33] предлагается структурный тип лангбейнита в качестве кристаллической формы иммобилизации цезия. Данная структура позволяет включать в свой состав 38–42 масс. % Сs. Соединения с такой структурой образуются при T = 800–1200 °C, кристаллизуются в кубической сингонии, пр.гр. P2<sub>1</sub>3 [28, 29, 33]. Исследована гидролитическая устойчивость порошкообразного фосфата Cs<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, содержащего радионуклид <sup>137</sup>Cs. Минимальная достигнутая скорость выщелачивания <sup>137</sup>Cs составила 4·10<sup>-8</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут) [31]. Изучено тепловое расширение соединения Cs<sub>2</sub>Mg<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в интервале температур 15–600 °C, коэффициенты линейного теплового расширения имели значения (3.93–5.05)·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>. При нагревании образцов со структурой лангбейнита при 1000 °C в течение 1 сут выхода цезия в газовую фазу не установлено [28].

## Структурный тип голландита

В работах [34-42] изучались минералоподобные цезийсодержащие соединения со структурой голландита. Проводились исследования по получению керамики (Ba,Cs)(M,Ti)<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, где  $M = Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Температура синтеза 1200–1320 °С. Следует отметить, что процесс синтеза очень трудный. Все образцы получались с примесными фазами [34, 35]. Авторы в [36] синтезировали охарактеризовали соединение  $BaCs_{0.28}Fe_{0.82}Al_{1.46}Ti_{5.72}O_{16}$  со структурой И голландита. Оно имеет тетрагональную сингонию, пр.гр. I4/m. Исследована гидролитическая устойчивость образцов данного состава в статическом режиме при 90 °С с использованием выщелачивателей с различными значениями рН. Эксперименты проводили в течение времени от 6 месяцев до трех лет. Большую скорость выщелачивания цезия наблюдали при pH = 1 (5·10<sup>-7</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут)). При pH = 2-10 скорость выхода цезия в жидкую фазу была порядка  $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup> сут) [37]. Авторы в [38] также изучали процесс выщелачивания цезия из голландита при 95 °С и при различных значениях рН. Результаты показали, что скорость выщелачивания в кислых средах выше, чем в щелочных, но значения все равно находились на низком уровне (3.1–14)·10<sup>-9</sup> г/(см<sup>2</sup>·сут) на 45 сут. Дополнительные эксперименты в присутствии γ-облучения (<sup>60</sup>Со-источник) не показали какоголибо существенного влияния на процесс выщелачивания цезия из фаз с такой структурой.

В работе [39] предложен новый метод синтеза (Ва, Fe)-титанатых голландитов из наноразмерных аморфных систем совместно осажденных гидроксикарбонатов путем «взрывной» кристаллизации при 900 °C. Показана возможность эффективного связывания Cs в составе этих голландитов. Скорость выщелачивания цезия в деионизированной воде при температуре 150 °C из керамики состава Ba<sub>0.9</sub>Cs<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> составляла ~ 10<sup>-5</sup> г/(см<sup>2</sup> · сут) на 10-е сутки, что сопоставимо с данными, рассчитанными в [40, 41]. Изучена радиационная устойчивость соединения структурой co голландита состава Ва<sub>0.85</sub>Cs<sub>0.26</sub>Al<sub>1.35</sub>Fe<sub>0.77</sub>Ti<sub>5.90</sub>O<sub>16</sub> под действием электронного облучения. Полная аморфизация структуры при 298 К наступала при флюенсе 1.1·10<sup>24</sup> см<sup>-1</sup>, что эквивалентно дозе 1.1·10<sup>14</sup> Гр, при 575 К доза аморфизации составляла 1.8·10<sup>14</sup> Гр [42]. В целом, соединения со структурой голландита могут быть перспективными материалами для иммобилизации радиоактивного цезия. Однако они могут включать в свой состав небольшое количество последнего (до 5 масс. % Cs). Также процесс синтеза таких соединений является очень трудоемким.

## Структурный тип бритолита (апатита)

Соединения co структурой бритолита (апатита) общей формулы Са<sub>(4-х)</sub>RE<sub>(6+х)</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>(6-у)</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>v</sub>(O,F)<sub>2</sub>, изучаемые в [43-48], включают в свой состав 0.1-3.19 %. незначительное количество цезия, около масс. Наиболее распространены апатитные структуры с гексагональной сингонией, пр.гр. Р6<sub>3</sub>/m. Увеличение доли цезия приводит к появлению дополнительных фаз, одной из которых является фаза рабдофанита.

## Структурный тип рабдофанита

Общая формула соединений со структурой рабдофанита имеет вид ABC(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где A = Na, K, Rb, Cs; B = Ca, Sr; C = Ln, Bi [49, 50]. Такие соединения могут включать в свой состав 10–26.5 масс. % Cs [48-52]. Они кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр.гр. P6<sub>2</sub>22. Скорость выщелачивания цезия находится в интервале  $1.13 \cdot 10^{-4}$ – $8.2 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) при T = 373 K [52]. Соединения данного структурного типа являются перспективными материалами для иммобилизации цезия, но они содержат малое количество последнего.

#### Структурный тип NZP

Широким изоморфизмом обладают соединения структурного типа NZP, возможные формульные составы которых рассчитаны в [68, 79]. NZP-фосфаты цезия вида  $C_{s}M_{2}(PO_{4})_{3}$ , где M = Ti, Zr, Hf, легко образуются в процессах осаждения из водных растворов с последующей термической обработкой осадков, из расплавов солей (хлоридов, фторидов щелочных элементов) при введении соответствующих осадителей, в реакциях твердофазного синтеза и ионообменных процессах. Они кристаллизуются в тригональной сингонии, пр.гр. R3c [64, 81, 82], кроме фосфата CsTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, который кристаллизуется в кубической сингонии, пр.гр. Ia3d [83, 84]. Они включают в свой состав от 17 до 26 масс. % Сs. На основе фосфата с цезием были приготовлены керамические образцы [66]. Фосфаты  $CsM_2(PO_4)_3$ , где M = Ti, Zr, Hf, существуют в широком температурном интервале, не изменяют химического и фазового составов при нагревании: до 1200 °С для CsTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и CsHf<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [83, 84], до 1000 °С для CsZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [66]. Известно также их низкое тепловое расширение с малой анизотропией теплового расширения [84, 86-88], кроме титансодержащего фосфата (он относится к среднерасширяющемуся материалу) [85]. При облучении фосфатов CsTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $C_sZr_2(PO_4)_3$  от  $\gamma$ -источника <sup>60</sup>Со при максимальной мощности дозы D = 10 Гр/с в диапазоне доз  $1.10^{6}$ – $5.10^{8}$  Гр не установлено фазовых и химических изменений по данным ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) [61, 89]. Фосфат облучению цезия-циркония довольно чувствителен радиационному к

ускоренными ионами аргона. Радиационное повреждение увеличило скорость выщелачивания Cs как в деионизированной воде, так и в солевом растворе при 100 °C в 2–25 раз [90].

## Структурный тип магнетоплюмбита

Авторы в [91, 92] рассматривали структурный тип магнетоплюмбита в качестве кристаллической формы иммобилизации РАО, в том числе цезия. Кристаллохимическая формула такого структурного типа имеет вид  $XY_{12}O_{19}$ , где X = Ca, Sr, Ba, Pb, (P3 $\rightarrow_{0.5}$ +Na<sub>0.5</sub>), (La<sub>0.5</sub>+Cs<sub>0.5</sub>); Y = Al, Fe, Ti, Si, Mn. Кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. P6<sub>3</sub>/mmc. Может содержать до 6–8.7 масс. % Cs. Соединения синтезируются при высоких температурах, так Cs<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub> образуется при 1200 °C. При синтезе может происходить потеря цезия.

# Структурный тип поллуцита

Особого внимания для целей химического связывания цезия заслуживает структурный тип поллуцита.

Поллуцит, поллукс – минерал, водный алюмосиликат натрия и цезия состава (Cs,Na)[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O (рисунок 2).



Рисунок 2. Минерал поллуцит (Cs,Na)[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O

Используется как основной природный источник цезия с содержанием его до 42 масс. %. Иногда из поллуцита добывается и рубидий, доля которого составляет 0.3–1.2 масс. %. В качестве примесей кроме натрия он часто содержит калий, рубидий, таллий, кальций и железо. Встречается в граните и пегматитах. Твёрдость по шкале Мооса 6.5; плотность 2.86–2.9 г/см<sup>3</sup>.

Основные месторождения поллуцита находятся в Канаде (Берник Лейк). Известны месторождения в Намибии, Зимбабве, США, Китае. В России открыты месторождения на Кольском полуострове, в Восточном Саяне, Забайкалье. Мировая добыча (в пересчёте по цезию) не превышает 10 тонн в год.

Минерал поллуцит относится к редким фельдшпатоитам и является крайним членом почти непрерывной серии поллуцит-анальцим с заменой Cs<sup>+</sup> на H<sub>2</sub>O и размещением Na<sup>+</sup> в больших пустотах структуры поллуцита [17, 18, 93, 94]. В зависимости от содержания воды и натрия в минералах серии предложено условно различать: поллуцит *Pol*<sub>100-95</sub>, натриевый поллуцит *Pol*<sub>95-50</sub>, цезиевый анальцим *Pol*<sub>50-5</sub>, анальцим *Pol*<sub>5-0</sub> [95]. Природные поллуциты, как правило, относят к Na-разностям (*Pol*<sub>80-50</sub>), хотя обнаружены и крайние Cs-члены ряда [96-98].

Природный поллуцит имеет кубическую сингонию с пространственной группой Ia3d, a = 13.64–13.77 Å; V = 2537.72–2610.97 Å<sup>3</sup>; Z = 16 [93, 94, 98-102], но отмечается понижение симметрии до тетрагональной и ниже [103]. Так при T < 248 К происходит фазовый переход в фазу тетрагональной сингонии с пр.гр. I4<sub>1</sub>/acd [104, 105]. При высоком давлении структура претерпевает фазовый переход в триклинную сингонию с пр.гр. Р1 [106, 107]. Основа структуры – сходный с анальцимовым и лейцитовым алюмокремниевый каркас, состоящий из 4-, 6- и 8-членных тетраэдрических колец, где каждый атом О – общий для двух тетраэдров [14, 99, 101, 103, 108, 109]. 16 больших пустот, каждая из которых образована двумя 6- и тремя 8-членными кольцами, заняты ионами Cs (или молекулами  $H_2O$ ) с K' = 12. Эти крупные полости соединяются в каналы, которые собой связаны между крупными отверстиями «окнами»,

образованными 8-членными кольцами, закрытыми или открытыми в зависимости от наличия или отсутствия в них ионов Na [110, 111] (рисунок 3).



Рисунок 3. Фрагмент структуры поллуцита CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Кристаллохимическая формула структурного типа анальцима/поллуцита имеет вид  $R_{16}^{[12]}M_{24}^{[4+2R]}[(T,T')_{48}O_{96}]$ , где R – крупные катионы или молекулы H<sub>2</sub>O в канальных позициях (полостях), M – позиции в прямоугольных «O<sub>4</sub>-окнах» каркаса, которые обычно занимаются среднеразмерными катионами Na, K или Ca в сопровождении двух молекул (H<sub>2</sub>O)<sup>R</sup>, T,T' – позиции тетраэдрически координированных катионов каркаса [112].

Позиции полостей и каркаса таких соединений могут содержать в разных сочетаниях и концентрациях следующие катионы [93, 99, 101, 113-133]:

полость: Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag; Sr, Ba;

каркас: Li; Be, Ca, Mg, Cd, Mn, Fe<sup>2+</sup>, Co, Ni, Cu, Zn, Sn; B, Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr, Ga; Si, Ti, Ge, Te; P, As, V, Nb, Mo, Ta.

Соединения со структурой поллуцита являются благоприятными формами прочного химического связывания цезия (природный «опыт»), что может быть полезным для радиохимических технологий.

Кремнийсодержащие материалы с такой структурой обладают малым тепловым расширением и высокой термической устойчивостью (до 1000 °C) [127-129, 134-136], имеют высокую гидролитическую устойчивость (скорость выщелачивания от 2.10<sup>-8</sup> до 4.10<sup>-5</sup> г/(см<sup>2</sup>.сут)) при различных вариантах испытаний [137-139].

Соединения со структурой лейцита/поллуцита представляют интерес также для иммобилизации цезия из отработанных ферроцианидных сорбентов [140-142]. Последние используются для избирательного извлечения цезия из водных растворов его солей. В состав таких сорбентов могут входить катионы Fe, Co, Ni, Cu, Zn и др., которые, как указано выше, могут входить в состав поллуцитоподобных фаз.

Поиск и исследование минералоподобных соединений и, в частности, поллуцитоподобных для переработки сорбентов цезия на основе ферроцианидных и феррицианидных комплексных солей является важной экологической задачей [113, 143].

Наряду с кремнийсодержащими интерес представляют также фосфорсодержащие аналоги, т.к. фосфатные группы уже могут присутствовать в РАО после переработки топлива (использование трибутилфосфата в экстракционных технологиях PUREX-процесса [144]).

В литературе представлено незначительное количество публикаций по фосфорсодержащим поллуцитоподобным соединениям. Так в [128] описан синтез фосфорсодержащего соединения  $Cs_{0.7}P_{0.1}Al_{0.8}Si_{2.1}O_6$  и изучено его тепловое расширение. Коэффициент теплового расширения имел значение  $1.9 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>.

Авторы в [122] изучали соединение состава  $CsAl_2PO_6$  структурного типа поллуцита, полученного гидротермальным методом с использованием гидроксидов цезия и алюминия, фосфорной кислоты, а также гидроксида тетраэтиламмония при T = 150 °C в течение 24 ч. Оно характеризовалось низкими скоростями выщелачивания цезия при испытании в динамическом режиме  $(2.23 \cdot 10^{-8} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут}))$  на 4-е сут). В [145] соединение такого же состава получили с помощью микроволново-гидротермального и конвекционно-гидротермального

процессов при T = 138 °C в течение 2 ч и при T = 195 °C в течение 3 ч, соответственно. Но продукт не обладал высокой термической устойчивостью, он аморфизировался при 600 °C. Однако, как было показано в [112], реальный состав данного соединения был другим:  $Cs_4(H_2O)_2[(OH)_4|Al^{[5]}_8Al^{[4]}P_9O_{36}].$ 

Образование соединения состава CsLi<sub>0.5</sub>AlP<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> было установлено в [133] в процессе варки литийсодержащего алюмофосфатного стекла. Оно было индицировано как аналог поллуцита, пр.гр. I4<sub>1</sub>32. Затем его синтезировали с использованием метода осаждения из водных нитратных растворов при добавлении ортофосфорной кислоты с последующими стадиями термической обработки при 650–700 °C и при 1000–1050 °C [146].

[147] образец состава  $Cs_2Co_2Al(PO_4)_3$ 1000 °C В получили при твердофазным методом и охарактеризовали методом полнопрофильного анализа  $I4_{1}32$ (методом Ритвельда). Установили пр.гр. (понижение симметрии относительно силикатного аналога CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, пр.гр. Ia3d [97-102]).

Таким образом, из анализа литературных сведений следует, что структурные типы β-тридимита и поллуцита могут включать в свой состав большое количество цезия, но из них только поллуцит обладает широким изоморфизмом.

Выбор в настоящей работе в качестве объектов исследования соединений со структурой поллуцита, содержащих фосфор, как материалов для иммобилизации цезия из РАО, обусловлен, как отмечено выше, присутствием фосфатных групп непосредственно в этих отходах после гидрометаллургической переработки ОЯТ. В литературе имеется небольшое количество публикаций по таким соединениям.

В рамках проблемы поиска химических форм иммобилизации радиоактивных отходов, в частности радиоцезия, в настоящей работе предстояло:

 выполнить кристаллохимическое моделирование возможных составов фосфорсодержащих соединений со структурой минерала поллуцита и синтезировать порошки соединений выбранных составов, оптимизировать метод синтеза; – провести синтез порошков с фазой поллуцита из Cs-содержащих отработанных ферроцианидных сорбентов после извлечения их из расплавов хлоридов щелочных элементов;

– разработать специальные приемы извлечения ферроцианидных осадков из расплава;

– получить на основе порошков керамики методом SPS и их охарактеризовать;

– исследовать характеристики устойчивости керамических материалов: термической, радиационной, гидролитической.

# ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# 2.1. Расчет возможных формульных составов поллуцитоподобных фосфорсодержащих соединений

Состав фосфорсодержащих поллуцитоподобных соединений, рассматриваемых в настоящей работе, базировался на возможностях изоморфного изо- и гетеровалентного замещения катионов в структуре природного поллуцита (аналог CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Необходимым условием является сохранение общего количества позиций в полости и каркасе, а также баланс зарядов катионов каркаса и полости. Немаловажным является количество позиций, занятых ионами кремния Si<sup>4+</sup>, которые будут замещены ионами фосфора P<sup>5+</sup>.

Расчет возможных формульных составов поллуцитоподобных фосфорсодержащих соединений общего вида A[T'<sub>x</sub>T"'<sub>y</sub>T"'<sub>z</sub>O<sub>6</sub>] проводили с использованием следующих условий:

1. В соединениях вида A[T'<sub>x</sub>T"<sub>y</sub>T"'<sub>z</sub>O<sub>6</sub>]: А – однозарядные катионы в полости (KЧ = 12); T', T", T", – тетраэдрически координированные катионы каркаса; *x*, *y*, *z* – стехиометрические коэффициенты; T"'<sub>z</sub> – фосфор.

2. 
$$\begin{cases} x + y + z = 3, \\ z_1 x + z_2 y = 11 - 5z \end{cases}; 1 \le z \le 2.$$
  

$$z = 1: \begin{cases} x + y = 2, \\ z_1 x + z_2 y = 6 \end{cases} - A[T'_x T''_y PO_6];$$
  

$$z = 1.5: \begin{cases} x + y = 1.5, \\ z_1 x + z_2 y = 3.5 \end{cases} - A[T'_x T''_y P_{1.5}O_6];$$
  

$$z = 2: \begin{cases} x + y = 1, \\ z_1 x + z_2 y = 1 \end{cases} - A[T'_x T''_y P_2O_6].$$

3. Т'<sub>*x*</sub>, Т"<sub>*y*</sub> – не более двух разносортных катионов.

Решение системы двух уравнений с двумя неизвестными позволяет рассчитать возможные формульные составы фосфорсодержащих соединений со структурой поллуцита для z = 1, 1.5, 2 и различных сочетаний катионов T' и T",

роль которых могут выполнять катионы в степенях окисления +1 (A), +2 (B), +3 (R), +4 (M), +5 (C) (таблица 1).

Z.	$T'_{x}T''_{y}$
1	$A_{2/3}M_{4/3}$
	AC
	BM
	$B_{4/3}C_{2/3}$
	$\mathbf{R}_2$
1.5	$A_{1/2}R$
	$A_{5/6}M_{2/3}$
	$AC_{1/2}$
	$BR_{1/2}$
	$B_{5/4}M_{1/4}$
	$B_{4/3}C_{1/6}$
2	А

Таблица 1. Возможные формульные составы каркаса [T'<sub>x</sub>T"<sub>y</sub>P<sub>z</sub>O<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

Известные в литературе соединения относятся к следующим формульным составам:

$$\begin{split} A[R_2PO_6] - CsAl_2PO_6 \ [132, 145] \ (z=1); \\ A[A'_{1/2}RP_{1.5}O_6] - CsAlLi_{0.5}P_{1.5}O_6 \ [133, 146] \ (z=1.5); \\ A[BR_{1/2}P_{1.5}O_6] - Cs_2Co_2Al(PO_4)_3 \ [147] \ (z=1.5); \\ A[A'P_2O_6] - LiCs(PO_3)_2 \ [148], \ AgCs(PO_3)_2 \ [149] \ (z=2). \end{split}$$

Для соединений, где z = 2, образование структуры поллуцита не было реализовано. Для них характерна структура длинноцепочечных полифосфатов [148, 149].

Таким образом, из рассчитанных 12 формульных составов каркасов реализованными являются три, из них один для z = 1 и два для z = 1.5. Большая часть составов пока остается неисследованной. Это очень широкий круг объектов (с учётом того, что каждому символу A, B, R, M, C соответствует несколько разного сорта катионов с соответствующими степенями окисления).

При «конструировании» химических составов соединений с повышенной концентрацией цезия нами использован кристаллохимический подход, базирующийся на принципе: чем больше в составе соединений доля катионов с

малыми атомными массами, тем выше концентрация цезия в пределах одного формульного состава, а также при изменении формульного состава.

Введение в состав каркаса катионов с малыми массовыми числами должно способствовать увеличению массовой доли цезия в составе соединений и, в случае радиоактивного цезия, повышению удельной активности соединения. Элементы с малыми атомными массами, использование которых в составе фаз со структурой поллуцита будет способствовать увеличению доли цезия в них, приведены на рисунке 4.



Рисунок 4. Зависимость атомных масс элементов от их порядкового номера (из периодической системы элементов Д.И. Менделеева). На поле рисунка слева вверху приведены выбранные нами элементы

# 2.2. Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе на основании принципов кристаллохимического моделирования фаз со структурой поллуцита выбрали фосфорсодержащие соединения с составами каркаса  $[BR_{1/2}P_{1.5}O_6]^-$ , где  $B = Mg^{2+}$ ;  $R = B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а также твердые растворы с щелочными катионами Na, K, Rb, Cs и трехвалентными катионами B, Al, Fe:

$$A_{x}Cs_{(1-x)}[MgB_{0.5}P_{1.5}O_{6}] A_{x}Cs_{(1-x)}[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_{6}] A_{x}Cs_{(1-x)}[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_{6}] Cs[Mg(B_{x}Al_{y}Fe_{z})_{0.5}P_{1.5}O_{6}], x + y + z = 1 Cs[Mg(B_{x}Al_{y}Fe_{z})_{0.5}P_{1.5}O_{6}], x + y + z = 1 Cs[MgAl_{0.25}Fe_{0.25}P_{1.5}O_{6}] Cs[MgAl_{0.25}Fe_{0.25}P_{1.5}O_{6}] Cs[MgAl_{0.25}Fe_{0.25}P_{1.5}O_{6}] Cs[MgB_{1/6}Al_{1/6}Fe_{1/6}P_{1.5}O_{6}]$$

# 2.3. Синтез

Для синтеза выбранных объектов использовали реактивы представленные в таблице 2.

Таблица 2. Используемые реактивы и их квалификация

Название	Химическая формула	Квалификация
Хлорид лития, моногидрат	LiCl·H <sub>2</sub> O	ХЧ
Хлорид натрия	NaCl	Ч
Хлорид калия	KCl	ХЧ
Карбонат калия	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ч
Хлорид рубидия	RbCl	Ч
Хлорид цезия	CsCl	ХЧ
Нитрат цезия	CsNO <sub>3</sub>	ХЧ
Гидроксид цезия, моногидрат	CsOH·H <sub>2</sub> O	ХЧ
Хлорид магния, 6-водный	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ЧДА
Нитрат магния, 6-водный	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Ч
Гидроксид магния	Mg(OH) <sub>2</sub>	ХЧ
Оксид магния	MgO	ЧДА
Борная кислота	B(OH) <sub>3</sub>	ХЧ
Хлорид алюминия, безводный	AlCl <sub>3</sub>	ХЧ
Хлорид алюминия, 6-водный	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ХЧ
Нитрат алюминия, 9-водный	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Ч

Гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>3</sub>	ХЧ
Ортофосфат алюминия, 3-водный	AlPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	ХЧ
Железо, металл	Fe	Ч
Сульфат железа (II), 7-водный	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	ЧДА
Хлорид железа (III), безводный	FeCl <sub>3</sub>	ХЧ
Хлорид железа (III), 6-водный	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ч
Нитрат железа (III), 9-водный	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ХЧ
Оксид железа (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ч
Гексацианоферрат (II) калия, 3-водный	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	ХЧ
Хлорид никеля, 6-водный	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ХЧ
Дигидрофосфат аммония	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ЧДА
Ортофосфорная кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ХЧ
Соляная кислота	HCl	Ч
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub>	ЧДА
Гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	ХЧ

# 2.3.1. Синтез порошков

<u>Золь-гель метод</u>

Синтез порошков осуществляли методом золь-гель технологии с последующими стадиями нагревания осадка.

Используемые 1 М растворы солей магния и железа готовили в мерной колбе двумя способами:

1) путем растворения навесок соответствующих оксидов в соляной или азотной кислоте, после чего доводили дистиллированной водой до метки (pH ~ 1);

2) путем растворения соответствующих солей в дистиллированной воде.

Раствор 1.5 М ортофосфорной кислоты получали путем разбавления концентрированной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в дистиллированной воде. По плотности образовавшегося раствора пересчитывали концентрацию.

К смеси 1 М растворов солей натрия, калия, рубидия, цезия, магния, алюминия, железа и 0.5 М раствора борной кислоты, взятых в стехиометрических количествах, добавляли 1.5 М раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или 1 М раствор NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> при постоянном перемешивании и термостатировании при T = 80 °C. Для исследования влияния кислотности среды добавляли раствор HCl. Полученные смеси перемешивали еще в течение 5-20 мин и сушили при 90 °C до образования гелей, а затем при T = 120-150 °C до сухих остатков. Последние помещали в многостадийному форфоровые подвергали или алундовые тигли И изотермическому нагреву при Т от 300 до 1200 °C с шагом 100-150 °C. Время выдержки при каждой температуре составляло от 10 до 20 ч. Между стадиями термической обработки образцы диспергировали в течение 5 мин в агатовой ступке. Схема синтеза представлена на рисунке 5.



Рисунок 5. Схема золь-гель синтеза

#### Переработка ферроцианидов после их извлечения из расплава LiCl-KCl

Выбор способа синтеза поллуцитоподобных порошков из ферроцианидов цезия после их извлечения из расплава LiCl–KCl был обусловлен разработкой новой технологии очистки расплава LiCl–KCl с использованием ферроцианидов и последующим процессом выведения образовавшегося осадка методом магнитной сепарации.

Готовили эвтектическую смесь LiCl–KCl в соотношении 41.7:58.3 масс. % ( $T_{пл.} = 352$  °C) с содержанием CsCl 5 масс. %. Технология и условия приготовления безводной эвтектической смеси описаны в [150], но под исследуемые задачи методика была упрощена. Для этого фарфоровый тигель с необходимыми навесками KCl, CsCl и LiCl·H<sub>2</sub>O помещали в кварцевую трубку, через которую проходил высушенный с помощью серной кислоты аргон (для создания инертной атмосферы), а отходящие из нее газы пропускали через раствор гидроксида натрия. Эту трубку постепенно нагревали в шахтной печи до T = 450 °C (рисунок 6).



Рисунок 6. Схема установки для синтеза ферроцианидов в расплаве

В расплавленную смесь после термостатирования в течение 1 ч добавляли безводные соли: хлориды никеля, алюминия, железа или оксихлорид железа в необходимом количестве (NiCl<sub>2</sub> предварительно получали нагреванием кристаллогидрата NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O до полного обезвоживания, FeOCl – нагреванием соли FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с последующим ее гидролизом до сухого остатка). Через 30 мин

после добавления указанных компонентов в реакционную систему добавляли рассчитанное количество безводной соли K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] либо смесь K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] с металлическим железом или магнетитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит получали реакцией совместного осаждения солей железа (II) и (III) раствором аммиака). Время термостатирования при заданной температуре определяли системы экспериментально путем отбора проб расплава до и после добавления реагентов и через определенные промежутки времени и анализа их на содержание цезия. После этого образовавшийся осадок выделяли из расплава при помощи магнита, промывали его дистиллированной водой и высушивали. Схема синтеза представлена на рисунке 7.



Рисунок 7. Схема синтеза ферроцианидов в расплаве LiCl-KCl

Из полученных ферроцианидных осадков готовили композитные материалы, содержащие соединения с ожидаемой структурой поллуцита, В твердофазным качестве структурообразующих методом. реагентов использовали MgHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, AlPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (гидрофосфат магния готовили непосредственно перед синтезом). Их смешивали в определенном соотношении с выделенным из расплава порошком ферроцианида в агатовой ступке и тщательно растирали в течение 20 мин. Затем последовательно термостатировали полученную смесь при T = 600, 800 и, в некоторых случаях, 1000 °C в течение 5– 10 ч на каждом этапе. Термообработку проводили: 1) на воздухе, 2) в инертной атмосфере аргона, 3) в вакууме. Между стадиями термической обработки образцы диспергировали в течение 5 мин в агатовой ступке.

#### 2.3.2. Синтез керамики

Керамики получали с использованием метода высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) [75-78] на установке «Dr. Sinter Model 625» производства SPS SYNTEX INC. Ltd (Япония) (рисунок 8).



Рисунок 8. Схема установки для электроимпульсного спекания

Конфигурация установки: температура спекания до 2500 °C; скорость нагрева до 500 °С/мин; усилие пресса 100 кН; вакуум 5 Па; сила тока 5000 А.

Спекание порошков проводили в графитовой пресс-форме в вакууме (5 Па) с приложенным давлением на образец Р = 70 МПа. Скорость нагрева образца составляла 50–100 °С/мин. Температуру измеряли при помощи термопары или пирометра, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Конечную температуру и время спекания определяли экспериментально.

Для керамических образцов определяли плотность и прочностные характеристики:

1) плотность методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200);

2) микротвердость (по Виккерсу) и трещиностойкость (по Палмквисту) определяли при помощи микротвердомера Duramin-5 "Struers" при нагрузке 500 г.

### 2.4. Методы и методики исследования

В настоящей работе для характеризации веществ и исследования их свойств использовали методы и методики:

 – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – химические и фазовые превращения;

Рентгенофазовый анализ (РФА) – фазовый состав; полнопрофильный анализ по методу Ритвельда – уточнение структуры; терморентгенография – тепловое расширение;

– Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – микроструктура;

– Рентгеноспектральный микроанализ (РМА), энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА), твердотельный ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – элементный состав порошковых веществ;

Ядерный гамма-резонанс (Мёссбауэровская спектроскопия) – степень кристалличности;

– Инфракрасная спектроскопия (ИК) – функциональный состав;

– Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – анализ проб водных растворов;
– Облучение ускоренными ионами <sup>132</sup>Хе<sup>+24</sup> на циклотроне – радиационная устойчивость;

– Гидролитические испытания – химическая устойчивость.

# 2.4.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Метод ДСК предоставляет информацию о температурах и теплотах фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т.д. [151].

Исследования синтезируемых объектов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram LabSys TG-DTA/DSC 1600 и на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1.

Поликристаллический мелкодисперсный порошок массой около 100 мг помещали в тигель (объемом 100 мкл) из высокочистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уплотняли и взвешивали. Анализ на Setaram LabSys TG-DTA/DSC 1600 проводили в температурном интервале 20–1200 °C. Скорость нагрева и последующего охлаждения устанавливали 10 и 20 град/мин, соответственно. Эксперименты проводили в атмосфере аргона. Для обработки спектров использовали программный комплекс SetSoft 2000 V 1.2 (Setaram).

Измерения на Netzsch STA 449 F1 выполняли по заданной программе до температуры 1500 °C со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Данные регистрировали при помощи программного обеспечения данного прибора. Анализ отходящих при нагревании газов производили на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 с помощью фирменного программного обеспечения.

Расшифровку термоэффектов проводили с помощью справочной литературы [152-154].

# 2.4.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Метод РФА использовали для установления фазового состава образцов в процессе их получения после каждого этапа изотермической выдержки, контроля

монофазности полученных соединений, определения кристаллографических установления состава. РΦА характеристик И ИХ зависимости ОТ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (Япония) (Си $K_{\alpha}$ -фильтрованное излучение,  $\lambda = 1.54178$  Å) при 30 кВ, 30 мА в интервале углов 20 от 10° до 55° с шагом 0.02°. Регистрацию порошковых и керамических образцов вели со скоростью 4 и 2 град/мин, соответственно.

Индицирование рентгенограмм выполняли на основании структурной аналогии с описанными в литературе соединениями. При обработке рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004, программное обеспечение PhasanX2.0 [155], а также оригинальную литературу.

# 2.4.3. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда

Рентгенограммы образцов для полнопрофильного анализа были записаны с помощью дифрактометра PANalytical X'Pert PRO с фокусировкой по Брэгт-Брентано и рентгеновской трубкой с медным анодом (0.4 мм × 12 мм, линейный фокус, 45 кВ, 40 мА). Интенсивность рассеянного излучения измерялась с помощью быстродействующего твердотельного детектора X'Celerator (технология RTMS). Рентгенограммы записывали в режиме пошагового сканирования в угловом диапазоне  $10^{\circ} \le 2\theta \le 120^{\circ}$  с шагом  $0.008^{\circ}(2\theta)$ ; время записи каждой рентгенограммы составляло 3 часа.

Обработку дифрактограммы и уточнение структур проводили методом Ритвельда [156] с использованием программы FullProf Suite 2.05 [157]. В ходе уточнения структуры была установлена пространственная группа, рассчитаны параметры элементарных ячеек, координаты атомов, заселенности некоторых позиций, а также тепловые параметры атомов. Структурые модели-аналоги выбирали, Уточнение исходя ИЗ известных литературных данных. кристаллической структуры добавления проводили путем постепенного

уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

# 2.4.4. Терморентгенография

Одним из наиболее информативных среди рентгеновских методов анализа является метод темрорентгенографии. Он является одним ИЗ ОСНОВНЫХ экспериментальных методов высокотемпературной кристаллохимии, изучающей зависимости «состав-строение-свойство» OT температуры. Результатами исследований терморентгенографии и термического анализа являются сведения о последовательности, характере и температурах фазовых переходов вещества, если таковые имеются В исследуемом интервале температур. Получение рентгенограмм при различных температурах позволяет изучать тепловое расширение вдоль различных кристаллографических направлений.

Термические деформации кристаллической решетки (тепловое расширение) характеризуются параметрами тензора термических деформаций, в т.ч. интегрированной термодинамической функцией – коэффициентом объёмного теплового расширения соединения [158]. Количественной характеристикой термической деформации является коэффициент термического расширения – относительное приращение величины параметра *а* при повышении температуры Т на один градус:

 $\alpha_a$  (град<sup>-1</sup>) =  $\frac{da}{a \cdot dT}$ , где *a* – параметр элементарной ячейки,  $\alpha_a$  – коэффициент теплового расширения параметра *a*, T – температура.

Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 с тепловой приставкой Shimadzu HA-1001. Съемка рентгенограмм осуществляли в алундовой кювете в интервале углов 20 от 10° до 55° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Исследования проводили в интервале температур 25–800 °C с шагом 100 °C.

Низкотемпературные рентгеновские исследования в интервале температур от –100 до 200 °С проводили на том же рентгеновском дифрактометре при

аналогичных условиях с использованием низкотемпературной приставки TTK-450 фирмы Anton Paar.

Низкотемпературную и высокотемпературную рентгенографию в данной работе использовали для изучения теплового расширения исследуемых веществ в широком температурном интервале.

Для расчета коэффициентов теплового расширения α для кубической сингонии применяли два подхода:

1. через расчет параметров элементарной ячейки при различных температурах [159] с использованием уравнения  $\alpha_a = \frac{\Delta a}{a \cdot \Delta T}$ ;

2. "прямой" – непосредственно по смещениям дифракционных максимумов по методике, описанной в [160].

Для определения коэффициентов теплового расширения вторым способом использовали следующие уравнения:

$$\alpha_a = \frac{\sum z_i}{n}; \ z_i = -ctg \,\theta_i \frac{\Delta\theta}{\Delta T},$$

где  $\alpha_a$  – термический коэффициент линейного расширения вдоль всех осей, *i* – измеренный дифракционный максимум, *n* – общее число измеренных дифракционных максимумов,  $z_i$  – переменная,  $\theta_i$  – брэгговский угол соответствующего рефлекса,  $\Delta \theta$  – величина термического смещения дифракционного максимума в интервале температур  $\Delta T$ .

# 2.4.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронная микроскопия – это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов (ЭМ) – приборов, в которых для получения увеличенного изображения используют электронный пучок. Различают два основных направления электронной микроскопии: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую) [161, 162].

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа основан на эффектах, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные отраженные и поглощенные электроны.

Исследования микроструктуры проводили на растровых электронных микроскопах Jeol JSM-6490, с рентгеновским микроанализатором INCA 350 и JEOL JSM-IT300LV, с энергодисперсионным спектрометром BDS X-Max<sup>N</sup> 20 (Oxford Inst.) и волнодисперсионным спектрометром WDS Wave 500 (Oxford Inst.) для рентгеноспектрального микроанализа.

# 2.4.6. Рентгеноспектральный микроанализ (РМА)

Метод РМА позволяет с помощью электронного микроскопа или специального электронно-зондового микроанализатора ("микрозонд") получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.

Суть методики заключается в том, что исследуемый образец помещается в вакуумную камеру растрового или просвечивающего электронного микроскопа и сфокусированным направленным облучается пучком электронов высокой энергии. Пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует С приповерхностным участком образца глубиной обычно менее нескольких микрон. Объем зоны взаимодействия зависит как от ускоряющего напряжения, так и от плотности материала образца и для массивной мишени находится в диапазоне от первых десятых долей до десяти кубических микрон. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения [162].

Количественный рентгеноспектральный микроанализ – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских

линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в стандартном образце известного состава при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Для учета различий в составах образца и стандарта вводится поправка на матричные эффекты.

Методами рентгеноспектрального анализа можно определять концентрацию практически любых элементов от бериллия или бора до калифорния в диапазоне концентраций от сотых (волнодисперсионный спектрометр) или десятых (энергодисперсионный спектрометр) долей весового процента до 100 %.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-IT300LV, с энергодисперсионным спектрометром BDS X-Max<sup>N</sup> 20 (Oxford Inst.) и волнодисперсионным спектрометром WDS Wave 500 (Oxford Inst.). Обработку полученных спектров проводили с помощью оригинального программного обеспечения прибора.

# 2.4.7. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА)

Рентгенофлуоресцентный анализ – метод элементного анализа, основанный на взаимодействии вещества с высокоэнергетическим рентгеновским излучением, которое приводит к испусканию веществом вторичного рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция). При этом атомы каждого химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического состава вещества. Данный метод оптимален для элементного микроанализа твердых образцов [151, 163].

Исследования проводили на спектрометре Shimadzu Lab Center XRF-1800. Прибор позволяет делать качественный и количественный анализы в диапазоне элементов от Ве до U за 2.5 минуты. Для этого порошки исследуемых образцов измельчали, прессовали в таблетки и анализировали на определенные элементы. Для количественного анализа прибор предварительно калибровали с использованием стандартных образцов с известным элементным составом. Обработку полученных спектров проводили с помощью оригинального программного обеспечения спектрометра.

#### 2.4.8. Твердотельный ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Ядерный магнитный резонанс – это метод исследования строения вещества. Он широко используется для идентификации соединений, качественного и количественного функционального анализа различных веществ, исследования строения молекул, изучения механизма химических реакций, структуры твердых тел.

Основой метода ЯМР является резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте v (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер.

Твердотельная спектроскопия ЯМР как аналитический метод нашла применение после разработки специальных аппаратных (MAS – magic angle spinning, т.е. вращение под магическим углом) и спектральных методик, которые позволили получать спектры высокого разрешения в твердых и вязких образцах. В целом твердотельная спектроскопия ЯМР по сравнению с жидкостной обладает меньшим разрешением, но значительно большей чувствительностью из-за отсутствия разбавления образца [164].

Исследования проводили при комнатной температуре на приборе Varian Unity Inova 500 WB оснащенным трехканальным твердотельным датчиком Chemagnetic-Varian 3.2 mm HXY MAS.

#### 2.4.9. Ядерный гамма-резонанс (Мёссбауэровская спектроскопия)

В  $(\Pi \Pi R)$ ядерного гамма-резонанса или Мёссбауэровской основе спектроскопии (МБ-спектроскопия) лежит эффект Мёссбауэра, который без заключается В резонансном поглощении отдачи атомным ядром монохроматического ү-излучения, испускаемого радиоактивным источником. С помощью МБ-спектроскопии получают ценную химическую информацию:

электронное окружение атомов в твердых телах, степень их окисления, полярность связей и т.д. [151, 163].

К настоящему времени эффект Мёссбауэра наблюдался более чем для 40 элементов. Наиболее часто применяющиеся мёссбауэровские изотопы  $^{57}$ Fe,  $^{57}$ Co,  $^{61}$ Ni,  $^{119}$ Sn,  $^{121}$ Sb и  $^{129}$ I.

Исследования выполняли на спектрометре MS1104Em с источником  $^{57}$ Co в матрице Rh. Калибровку скорости движения источника проводили с помощью стандартного поглотителя  $\alpha$ -Fe. Измерения проводили на ядрах  $^{57}$ Fe при 300 K. Обработку мёссбауэровских спектров проводили с помощью программы Mosswinn 4.0 [165].

# 2.4.10. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Метод ИК наряду с рентгенофазовым анализом является одним из физикохимических методов, используемых при исследовании кристаллических фаз.

В основе этого метода лежит квантованность тепловых колебаний атомов в молекуле или кристаллической решетке. В общем случае эти колебания являются сложными и не являются гармоническими. Для их описания вводят так называемые нормальные координаты. Их особенностью является то, что такие колебания будут совершаться по гармоническому закону. Реальные колебания атомов можно представить как совокупность нормальных колебаний. Число колебаний, как число колебательных нормальных И координат, будет определяться числом атомов N в молекуле и в общем случае будет равно 3N-6, а в случае линейных молекул – 3N-5. Знание числа нормальных колебаний необходимо, так как оно определяет возможное количество полос в ИК спектре, появление и положение которых определяется лишь теми нормальными колебаниями. которые сопровождаются изменением дипольного момента сложного иона.

Метод ИК спектроскопии, в отличие от рентгенофазового анализа, является более чувствительным по отношению к примесным фазам, а также позволяет обнаружить в образце наличие рентгеноаморфных составляющих. С помощью этого метода можно проследить локальные искажения фосфатного тетраэдра при различных замещениях в позиции структуры, не сопровождающихся изменением пространственной группы кристалла [160, 166].

ИК спектры поглощения записывали при комнатной температуре на Фурье спектрометре Bruker IFS 125HR, оборудованном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (АТК модулем), в диапазоне 100–4000 см<sup>-1</sup>. Порошки образцов были прижаты к кристаллу алмаза АТК модуля. Спектральное разрешение составляло 2 см<sup>-1</sup>.

# 2.4.11. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

Суть метода состоит в том, чтобы просветить монохромным светом атомизированную пробу, затем разложить свет, прошедший через пробу, любым световым диспергатором и детектором зафиксировать поглощение. Для атомизации пробы применяются: пламя, высоковольтная искра, индуктивносвязанная плазма. У каждого из атомизатров есть свои плюсы и минусы. Для разложения света используют диспергаторы (дифракционная решетка, призма, светофильтр) [151, 166].

Метод атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) использовали для определения концентрации цезия, перешедшего в жидкую фазу в процессе гидролитических экспериментов, а также в экспериментах по очистке расплава LiCl–KCl. Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Shimadzu AA-6700 с использованием пламенного способа атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени. В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом (Hamamatsu photonics KK). Величину абсорбции измеряли по резонансной линии цезия – 852.1 нм (предел обнаружения – 0.2 мкг/мл). Для устранения ионизации в исследуемые пробы добавляли раствор KCl (1 мг/мл).

### 2.4.12. Методика проведения радиационных испытаний

Одним из эффективных подходов для ускоренных радиационных испытаний материалов является бомбардировка тяжелыми ионами высоких энергий.

Приготовленные и охарактеризованные керамические образцы облучали на циклотроне ИЦ-100 Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна). Использовали поток ионов  $^{132}$ Xe<sup>+24</sup> с энергией E = 167 МэВ при комнатной температуре в интервале ионных флюенсов  $\Phi = 6 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (плотность потока ионов ~  $10^9$  c<sup>-1</sup>·cм<sup>-2</sup>). Дозовую зависимость степени аморфизации (метамиктизации) облученных керамик изучали при помощи метода РФА.

Аморфизованные образцы нагревали на воздухе при нескольких температурах поэтапно до превращения метамиктной формы в кристаллическую с промежуточным контролем методом РФА.

# 2.4.13. Методика исследования гидролитической устойчивости

Испытаниям в водных системах подвергали керамические образцы. Гидролитическую устойчивость изучали в статическом (T = 25 и 90 °C) и динамическом (экстрактор Сокслета, T = 90 °C) режимах с использованием в качестве выщелачивателя дистиллированной и минерализованной вод. Химический состав минерализованной воды (концентрация ионов, мг/л) при pH = 7.5:  $Ca^{2+} - 40-70$ ,  $Mg^{2+} - 10-40$ ,  $Na^+ - 20-30$ ,  $HCO_3^- - 200-300$ ,  $CI^- - < 25$ ,  $SO_4^{2-} - < 50$ . Общая минерализация 400–500 мг/л.

Испытания проводили в течение 28 сут по ГОСТ Р 52126-2003 [167]. Пробы для анализа отбирали через 1, 3, 7, 10, 15, 21, 28 сут с заменой контактного раствора. Их элементный состав определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

# ГЛАВА 3

# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛЛУЦИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. Соединения ряда Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe

В начале работы предстояло оптимизировать режимы синтеза соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , где R = B, Al, Fe. Необходимо было определить температуры реакций образования целевых фаз. С этой целью провели исследования образцов методами ДСК и РФА после различных этапов термической обработки. Синтез вели с использованием в качестве исходных реагентов водных растворов хлоридов (CsCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>) или нитратов металлов (CsNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), борной кислоты H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и добавлением в реакционную смесь растворов ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или дигидрофосфата аммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Все реагенты смешивали в стехиометрическом количестве. В итоге имели по 4 прекурсора для каждого R = B, Al, Fe:

 $I - CsCl + MgCl_2 + H_3BO_3$  или AlCl\_3 или FeCl\_3 + H\_3PO\_4;

 $II - CsCl + MgCl_2 + H_3BO_3$  или AlCl\_3 или FeCl\_3 + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;

 $III - CsNO_3 + Mg(NO_3)_2 + H_3BO_3$  или  $Al(NO_3)_3$  или  $Fe(NO_3)_3 + H_3PO_4$ ;

 $IV - CsNO_3 + Mg(NO_3)_2 + H_3BO_3$  или  $Al(NO_3)_3$  или  $Fe(NO_3)_3 + NH_4H_2PO_4$ .

Выпаривали полученные прекурсоры при 150 °С до сухих остатков. Термообработку их вели поэтапно при 300, 450, 600, 800, 1000, 1100 и 1200 °С в течение 10 ч на каждом этапе.

Данные ДСК и РФА о химических и фазовых превращениях в системе  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe в процессе синтеза из прекурсоров I–IV приведены в таблицах 3-8. Некоторые из них представили на рисунках 9-14 в виде кривых ДСК и рентгенограмм.

			Прекурсор І				Прекурсор II		
T °C		Данн	ые ДСК			Данны	е ДСК	Ланные	
1, 0	Τ,	°C	Природа	Данные РФА	Τ,	°C	Природа	РФА	
	Эксп.	Литер.	термоэффекта		Эксп.	Литер.	термоэффекта	1 471	
	107	107.5	Реакция (1)			230	$CsH_2PO_4,$ $\kappa II \rightarrow \kappa I$		
	159	160	Реакция (2)		229	236	$\gamma$ -HBO <sub>2</sub> , $\kappa \rightarrow \pi$		
	254	236	γ-НВО₂, к→ж			238	$Cs_4P_2O_7,$		
	234	228			352	228	$\frac{KII \rightarrow KI}{NU C 1 K \rightarrow E}$		
		450	$CS_4F_2O_7, KII \rightarrow KI$		332	405	$C_{1} O_{1} K \rightarrow K$		
	457	430	$\mathbf{D}_2\mathbf{O}_3, \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}$		507	495	$C_{32}O, \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$		
150		465	Cs₃PO₄, ĸII→ĸI	CsCl,	507	518	к→ж+к1	NH Cl	
150		486	CsPO <sub>3</sub> , кII→кI	CsMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O		550	$Cs_2(MgCl_4), K \rightarrow K$	i viii4Ci	
	491	495	Сѕ₂О. к→ж		557	565	CsCl·4MgCl <sub>2</sub> ,		
			- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				кП→ж+кІ		
	555	550	$Cs_2(MgCl_4), \kappa \rightarrow \pi$		617	610	$CsMgCl_3, \kappa \rightarrow \pi$		
	858	842	Cs <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , к→ж		662	_	* Реакция		
							синтеза		
	930	_	Целевой продукт,		897	_	Целевой		
	200		к→ж		077		продукт, к→ж		
	169	160	Реакция (2)		105	107.5	Реакция (1)		
	437	450	В₂О₃, к→ж		466	470	CsCl, ĸII→ĸI	1	
300	555	550	$Cs_2(MgCl_4), \kappa \rightarrow ж$		563	565	CsCl·4MgCl <sub>2</sub> , кII→ж+кI		
				CsCl. Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .	619	610	CsMgCl <sub>2</sub> , к→ж	~ ~	
	851 933	842	Cs <sub>2</sub> O·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , к→ж	CsMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O			* Реакция	CsCl	
				8-5-2-	671	-	синтеза		
							Пелевой		
		_	Целевой продукт,	,	898	-	пролукт. к→ж	-	
			к→ж		977	975	$Cs_4P_2O_7, \kappa \rightarrow \pi$		
	161	160	Реакция (2)				CsCl·4MgCl <sub>2</sub>		
	543	550	$C_{S_2}(M \circ C_{L_1}) \xrightarrow{K \to W}$		560	565	кІІ→ж+кІ		
	0.0		CsCl·4MgCl <sub>2</sub>						
	561	565	кII→ж+кI		626	645	CsCl, кI→ж		
450				CsCl			* Реакция	CsCl	
	858	842	$Cs_2O \cdot 3B_2O_3$ , к $\rightarrow ж$		686	-	синтеза		
			Пелевой пролукт				Целевой		
	939	-	к→ж		902	-	пролукт к→ж		
			CsH_PO				продукт, к эж		
	144	146	ĸШ→ĸШ						
	231	230	CsH2PO, KII→KI					Пеперой	
600	<u> </u>	470	$\frac{\text{Csr}_2 \text{I} \text{O}_4, \text{KI} \text{V} \text{KI}}{\text{CsC} \text{I} \text{VI} \rightarrow \text{vI}}$	Целевой	908	_	Целевой	пролукт	
000	631	645	$CsCl, KI \rightarrow KI$	продукт, CsCl	200	_	продукт, к→ж	продукі,	
	031	045	$\bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{i=1}^{n} \bigcup_{j=1}^{n} \bigcup_{j$					CSCI	
	913	-	целевой продукт, к→ж						
800	923	_	Целевой продукт,	Целевой	910	_	Целевой	Целевой	
000	125		к→ж	CsMoPO.	210		продукт, к→ж	СуМоРО.	
	5/16	557	$C_{s}O_{s}  V  V$	Conigi O4				C5101 <u><u>5</u>1 U4</u>	
	722	551	CoU2, к→ж * Doorgung commons						
1100	122	_	геакция синтеза	$CsMgPO_4$					
1100	917	_	целевои продукт,	<b>U</b> .					

Таблица 3. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из прекурсоров I и II

модификации кристаллической фазы; \* – экзотермическая реакция.



Рисунок 9. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры I и II. 1 – CsCl<sub>3</sub>(Mg·6H<sub>2</sub>O) (79-1465), 2 – CsCl (04-0656), 3 – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Таблица 4. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  из прекурсоров III и IV

			Прекурсор III				Прекурсор IV		
т∘с		Данн	ње ДСК	Поннико		Данн	ые ДСК	Понни на	
1, C	Τ,	°C	Природа	Данные	T,	, °C	Природа	данные Рф л	
	Эксп.	Литер.	термоэффекта	TΦA	Эксп.	Литер.	термоэффекта	ΤΨΑ	
	156	154	CsNO3, кII→кI		120	125.5	NH₄NO₃, кІІ→кІ		
	228	230	$CsH_2PO_4$ , кII $\rightarrow$ кI		220	230	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI		
	220	236	γ-НВО₂, к→ж		229	236	γ-НВО₂, к→ж		
	402	398	$CsNO_2, \kappa \rightarrow ж$		299	> 270	* Реакция (14)		
150	402	409	CsNO <sub>3</sub> , кI→ж		306	302	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кIII→кII		
		570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ ,		300	398	$CsNO_2, \kappa \rightarrow ж$		
	573	570	кШ→кШ		399	409	CsNO <sub>3</sub> , кI→ж		
				CsNO <sub>3</sub>	481	490	$Cs_2O, \kappa \rightarrow ж$	$CsNO_2$	
		571	$P_4O_{10}$ , кІІ→г			570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ ,		
					567	570	кШ→кШ		
	607	596	$C_{s_2}O_{\cdot}9B_sO_{s_1} K \rightarrow K$			571	$P_4O_{10}$ , кІІ→г		
	007	570	C320 7D203, K 7M		611	596	$Cs_2O \cdot 9B_2O_3$ , к $\rightarrow ж$		
	710	-	<ul> <li>* Реакция синтеза</li> </ul>		745	-	* Реакция синтеза		
	918	_	Целевой продукт,		916	_	Целевой продукт,		
	,		к→ж		>10		к→ж		
	157	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI	-	1	155	154	$CsNO_3$ , $\kappa II \rightarrow \kappa I$	
	400	398	$CsNO_2, \kappa \rightarrow \pi$		398	398	$CsNO_2, \kappa \rightarrow \pi$		
		409	$CsNO_3$ , $\kappa I \rightarrow \pi$			409	$CsNO_3$ , $\kappa I \rightarrow \pi$		
	572	570	Cs <sub>2</sub> O·5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ĸIII→ĸII		490	490	Сs₂О, к→ж		
300	512	571	Р <sub>4</sub> О <sub>10</sub> , кІІ→г	CsNO <sub>3</sub>	570	570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ ,	CsNO <sub>3</sub>	
					570	571			
	610	596	$Cs_2O \cdot 9B_2O_3$ , к $\rightarrow \infty$		610	596	$\Gamma_4 O_{10}, \text{KI} \rightarrow \text{I}$		
	715	_	* Реакция синтеза		720		* Реакция синтеза		
	/15		Пелевой пролукт		720		Пелевой пролукт		
	920	-	к→ж		916	-	к→ж		
	156	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI		154	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI		
450	202	206	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ĸIV→ĸIII		568	570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3,$		
	202		·ب ک		308		кШ→кШ		

	401	398 409	$\frac{\text{CsNO}_2,  \kappa \rightarrow \#}{\text{CsNO}_3,  \kappa \rightarrow \#}$	CsNO <sub>3</sub>		571	Р <sub>4</sub> О <sub>10</sub> , кІІ→г	СsNO <sub>3</sub> (на фоне
	568	570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3,$ кШ→кШ		610	506		аморфной фазы)
		571	$P_4O_{10}$ , к $II \rightarrow \Gamma$		010	390	$CS_2O'9D_2O_3, K \rightarrow K$	
	609	596	$Cs_2O \cdot 9B_2O_3$ , к $\rightarrow \infty$					
	690	-	* Реакция синтеза		714	_	* Реакция синтеза	
	010		Целевой продукт,		010		Целевой продукт,	
	919	_	к→ж		919	_	к→ж	
	558	570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ ,		559	570	$Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ ,	
	550	570	кШ→кШ	Целевой	557	570	кШ→кШ	
600	663	_	<ul> <li>* Реакция синтеза</li> </ul>	продукт,	669	_	* Реакция синтеза	CsMgPO <sub>4</sub>
	024		Целевой продукт,	CsMgPO <sub>4</sub>	010		Целевой продукт,	
	924	_	к→ж		919	_	к→ж	
			Пецерой продукт	Целевой			Пеперой пролугт	Целевой
800	914	_ целевои продукт,		продукт,	продукт, 922		_ целевой продукт,	продукт,
				CsMgPO <sub>4</sub>			K→/K	CsMgPO <sub>4</sub>

к – кристаллическая фаза; ж – жидкая фаза; г – газовая фаза; кI, кII, кIII, кIV – полиморфные модификации кристаллической фазы; \* – экзотермическая реакция.



Рисунок 10. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры III и IV. 1 – CsNO<sub>3</sub> (01-0779), 2 – CsNO<sub>2</sub> (26-0394), 3 – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Таблица 5. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из прекурсоров I и II

			Прекурсор III				Прекурсор IV	
Τ,		Данны	е ДСК			Поччило		
°C	T,	°C	Природа	Данные РФА	T, °C		Природа	Данные Рф Л
	Эксп.	Литер.	термоэффекта		Эксп.	Литер.	термоэффекта	ΙΨΑ
	123	138	AlCl₃, ĸII→ĸI		124	125	AlCl <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub> , к→ж	
	172	180	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , $\kappa I \rightarrow \Gamma$		197	190	$NH_4H_2PO_4$ , к $\rightarrow$ ж	
	301	302	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	Аморфная фаза	290	302	Cs₃PO₄, кIII→кII	NH <sub>4</sub> Cl
150	501	$\begin{array}{c c} 1 & 302 \\ \hline 2 & 520 \end{array}$	кШ→кШ		350	338	NH₄Cl, к→г	
100	522		3CsCl·MgCl <sub>2</sub> ,		414	422	AlCl <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub> , ж→г	
	522	520	к→ж		456	465	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI	
	636	645	CsCl, кI→ж		624	645	CsCl, кI→ж	

	121	129	AICI WILLAWI		133	138	AlCl₃, ĸII→ĸI	
	121	150	AICI <sub>3</sub> , KII $\rightarrow$ KI		151	146	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI	
	171	190			186	190	$NH_4H_2PO_4$ , к $\rightarrow$ ж	
	1/1	180	$AI_2 CI_6, KI \rightarrow I^*$		257	238	$Cs_4P_2O_7$ , кII $\rightarrow$ кI	
200				$C_{\alpha}C_{\beta}$	402	422	AlCl <sub>3</sub> ·NH <sub>3</sub> , ж→г	$C_{2}C_{1}$
300	522	520	3CsCl·MgCl <sub>2</sub> ,	CsCl,	480	470	CsCl, ĸII→ĸI	Mg(OH)
	522	520	к→ж	CSWIGC13 01120	516	510	$Cs_5P_3O_{10}$ ,	$\operatorname{Wig}(OII)_2$
					510	510	к→ж+к1	
	636	645			539	550	$Cs_2(MgCl_4), \kappa \rightarrow ж$	
	$\begin{array}{c} 050 \\ 043 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 043 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 043 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 043 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 043 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 050 \\ \hline \end{array} \\ \end{array} \\$			625	645	CsCl, кI→ж		
	144 $146$ CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ,			169	180	$Al_2Cl_6$ , κI→Γ		
	144 146 κII→κI			204	206	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кIV→кIII		
450	$521$ $518$ $Cs_5P_3O_{10}$ ,		CaCl	540	550	Cs <sub>2</sub> (MgCl <sub>4</sub> ), к→ж	Аморфная	
430	521 518 к→ж+кІ		CSCI	579	580	AlPO₄, ĸVI→ĸV	фаза	
	622	632 645			625	645	CsCl, кI→ж	
	032	045	CSCI, KI→Ж		993	975	$Cs_4P_2O_7, \kappa I \rightarrow ж$	
	250	228	$Cs_4P_2O_7$ ,		163	465	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI	II
	230	238	кII→кI		405	470	CsCl, ĸII→ĸI	целевои
600	476	465	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	CsCl,	546	550	$C_{S}(M_{0}C_{1})  K \longrightarrow K$	продукт,
000	470	405	кІІ→кІ	$Mg_3(PO_4)_2$	540	550	$CS_2(WIgCI_4), K \rightarrow K$	CsMgPO
	635	645	CsCl vI-vv		632	645	CsCl, кI→ж	$Mg_2(PO_4)_2$
	055	045			979	975	$Cs_4P_2O_7$ , к $I \rightarrow ж$	1193(1 04)2
				CsMgPO <sub>4</sub> ,				Целевой
800	,	Гермоэфф	ректов нет	целевой		Термоэ	ффектов нет	продукт,
				продукт				CsMgPO <sub>4</sub>
				Целевой				Целевой
1000		Гермоэфф	ректов нет	продукт,		Термоэ	ффектов нет	продукт,
				CsMgPO <sub>4</sub>				CsMgPO <sub>4</sub>
1100	-	Гермоэфd	вектов нет	Целевой		Термоэ	bфектов нет	Целевой
		- r	r · · · · · · · ·	продукт		-r	TT:	продукт
	1410 1		rearing desar .				nor donor ut utt	THE THE

к – кристаллическая фаза; ж – жидкая фаза; г – газовая фаза; кІ, кІІ, кІІ, кІV – полиморфные модификации кристаллической фазы.



Рисунок 11. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры I и II. 1 – CsCl (05-0607), 2 – Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (35-0134), 3 – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147]).

			Прекурсор III				Прекурсор IV	
T °C		Даннь	ие ДСК	Ланные		Данн	ые ДСК	Ланные
1, 0	T,	,°C	Природа	РФА	T	, °C	Природа	РФА
	Эксп.	Литер.	термоэффекта		Эксп.	Литер.	термоэффекта	
	156	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI		122	126	$NH_4NO_3$ , $\kappa II \rightarrow \kappa I$	
			CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ,		173	170	$NH_4NO_3$ , $\kappa I \rightarrow \pi$	
	220	230	ĸII→кI		235	200 – 270	* Реакция (13)	
	399	406	$CsNO_2$ , к $\rightarrow ж$	O <sub>2</sub> , к→ж 303 > 270 * Реакция (14)				
150	436 426		$\begin{array}{c} Mg(NO_3)_2, \\ \kappa \rightarrow \mathbf{w} \end{array}$	CsNO <sub>3</sub> ,	397	398	$CsNO_2$ , к $\rightarrow$ ж	CsNO <sub>2</sub> ,
	528	518	Сs <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , к→ж+кI	$\operatorname{All} \operatorname{O}_4$	419	426		
	665	672	Сs, ж→г		521	518	Сs <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , к→ж+к1	
	154	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI		152	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI	
	400 406 CsNO <sub>2</sub> , к→ж				398	398	CsNO <sub>2</sub> , к→ж	
300	462	465	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI	CsNO <sub>3</sub> ,	421	426	$Mg(NO_3)_2, \kappa \rightarrow ж$	CsNO <sub>3</sub> ,
300	529	518	Сs <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , к→ж+кI	AlPO <sub>4</sub>	528	518	Сs <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , к→ж+кI	AlPO <sub>4</sub>
	670	672	Сs, ж→г		632	_	Не известна	
	152	154	CsNO <sub>3</sub> , ĸII→ĸI		151	154	CsNO3, ĸII→ĸI	
450	392	406	CsNO₂, к→ж	CsMgPO <sub>4</sub> , CsNO <sub>3</sub> ,	196	186	$Cs_2Mg(NO_3)_4,$ $\kappa \rightarrow \infty$	CsMgPO <sub>4</sub> , CsNO <sub>3</sub> ,
	5.62	500	AlPO <sub>4</sub> ,	AlPO <sub>4</sub>	389	398	$CsNO_2, \kappa \rightarrow ж$	AlPO <sub>4</sub>
	563	580	кVI→кV		550	557	CsO <sub>2</sub> , к→ж	
600		Термоэфо	ректов нет	CsMgPO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub>		Термоэф	фектов нет	CsMgPO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub>
800		Термоэфо	ректов нет	CsMgPO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub>		Термоэф	фектов нет	СsMgPO <sub>4</sub> , AlPO <sub>4</sub> , целевой продукт
1000		Термоэфо	ректов нет	CsMgPO <sub>4</sub> , целевой продукт, AlPO <sub>4</sub>		Термоэф	фектов нет	СѕМgРО <sub>4</sub> , целевой продукт, AlPO <sub>4</sub>
1200		Термоэфо	ректов нет	Целевой продукт		Термоэф	фектов нет	Целевой продукт
К	– крис	талличе	еская фаза; ж	– жидкая	фаза;	г – газ	вовая фаза; кІ,	кII, кV, кVI

Таблица 6. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из прекурсоров III и IV.

полиморфные модификации кристаллической фазы; \* – экзотермическая реакция.



Рисунок 12. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры III и IV. 1 – CsNO<sub>3</sub> (01-0779), 2 – AlPO<sub>4</sub> (87-1127), 3 – CsNO<sub>2</sub> (26-0394), 4 – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Таблица 7. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из прекурсоров I и II

			Прекурсор I				Прекурсор II	
T °C		Данн	ње ДСК	Понные		Данн	ые ДСК	Понные
1, C	Τ,	°C	Природа	РФА	T,	, °C	Природа	Данные РФА
	Эксп.	Литер.	термоэффекта	ΙΨΑ	Эксп.	Литер.	термоэффекта	$1 \Psi A$
	292	302	Cs₃PO₄, кIII→кII		229	230	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI	
	349	345	Cs.FeCl, KII→KI		265	270	Cs <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> ,	
	547	545		CsFeCl	205	270	к→кІ+кІІ	CsFeCL
	372	383	CsFeCl₄, к→ж	$C_{32}Fe_{2}Cl_{0}$	292	296	NH₄FeCl₄, к→ж	$C_{32}Fe_{2}Cl_{0}$
150	503	_	* Реакция синтеза	CsCL	354	338	$NH_4Cl, \kappa \rightarrow \Gamma$	NH <sub>4</sub> Cl.
			1 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	CsMgCl <sub>3</sub>	495		<ul> <li>* Реакция синтеза</li> </ul>	CsMgCl <sub>3</sub>
	615	610	CsMgCl <sub>3</sub> , к→ж	83	763	784	FePO₄, ĸIII→ĸII	85
	841	842	$Cs_3Fe_2(PO_4)_3$ ,		882	889	FePO <sub>4</sub> , ĸII→ĸI	
			кІ→ж		965	975	$Cs_4P_2O_7, \kappa I \rightarrow ж$	
	283	270	$Cs_3Fe_2Cl_9$ ,		147	146	$CsH_2PO_4$ ,	
		$K \rightarrow KI + KII$					KIII→KII	
	343 345		Cs₃FeCl <sub>6</sub> , кII→кI		158	170	$(\mathbf{NH}_4)_2\mathbf{H}_2\mathbf{P}_2\mathbf{O}_6,$	
							$K \rightarrow K$	
	359	359	$P_4O_{10}$ , кШ→г	A	275	270	$Cs_3Fe_2Cl_9,$	
300				Аморфная	227	229	$K \rightarrow KI + KII$	CsCl, $P_4O_{10}$
	482	-	* Реакция синтеза	фаза	337 464	330	* <b>Description</b>	
					595	591		
	617	610	CsMgCl <sub>3</sub> , к→ж		505	504	$\Gamma_4 O_{10}, \mathbb{A} \rightarrow \Gamma$	
			$C_{a} E_{a} (\mathbf{D} \mathbf{O})$		023	045	$C_{S} E_{2} (PO)$	
	842	842	$Cs_3\Gamma e_2(\Gamma O_4)_3,$		829	842	$Cs_3\Gamma e_2(\Gamma O_4)_3,$	
			CsCl·4MgCl <sub>2</sub>	CsCl	611	610	$C_{SM}$	CsCl
450	564	565	$\kappa \rightarrow \pi + \kappa I$	сэсі, целевой	812	815	$CsMg(PO_2)_2  \kappa \to \kappa$	иепевой
150	794	784	FePO₄ ĸIII→ĸII	пролукт	932	940	$Fe(PO_2)_2, \kappa II \rightarrow \kappa I$	пролукт
	.,,.	701	10104, 1111	Пелевой	612	610	$CsMgCl_2, \kappa \rightarrow \pi$	Пелевой
600	Термоэффектов нет		пролукт.	785	784	FePO₄, KIII→KII	пролукт.	
	термоэффектов нет		CsCl	881	889	FePO₄, ĸII→ĸI	CsCl	
							+7	Целевой
800		Термоэ	ффектов нет	Целевой	320	315	FeCl <sub>3</sub> , ж→г	продукт.
		1		продукт				CsMgPO <sub>4</sub>

	1000	Термоэффектов нет	Целевой продукт	Термоэффектов нет	Целевой продукт			
к – кристаллическая фаза; ж – жидкая фаза; г – газовая фаза; кІ, кІІ, кІІІ – полиморфи								

модификации кристаллической фазы.



Рисунок 13. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры I и II.  $1 - CsFeCl_4$  (70-0548),  $2 - Cs_3Fe_2Cl_9$  (73-0304),  $3 - CsMgCl_3$  (73-0315), 4 - CsCl (05-0607), 5 - не индицировано, hkl - Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Таблица 8. Химические и фазовые превращения в процессе синтеза Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из прекурсоров III и IV

T, ℃			Прекурсор III				Прекурсор IV	
		Данн	ње ДСК	Данные		Данн	ые ДСК	Данные
	T,	, °C	Природа	РФА	Т	, °C	Природа	РФА
	Эксп.	Литер.	термоэффекта		Эксп.	Литер.	термоэффекта	
	230	230	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , кII→кI		124	126	NH₄NO₃, кII→кI	
	394	398	CsNO₂, кІ→ж		190	186	$\begin{array}{c} Cs_2Mg(NO_3)_4, \\ \kappa \longrightarrow & \end{array}$	
		557	CsO <sub>2</sub> , к→ж			190	$NH_4H_2PO_4, \kappa \rightarrow \pi$	
150	568	571	Р <sub>4</sub> О <sub>10</sub> , кІІ→г	СsMgPO <sub>4</sub> (на фоне	255	200 – 270	* Реакция (13)	CaNO
150	594	594 594 Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , к→ж а		аморфной	290	> 270	* Реакция (14)	$CSNO_2$
	707	700	$\begin{array}{c} Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5, \\ \kappa II \longrightarrow \kappa I \end{array}$	фазы)	417	409	CsNO <sub>3</sub> , кI→ж	
	/0/	715	Сs <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , кII→кI		547	557	СѕО₂, к→ж	
	814	815	CsMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , к→ж		890	889	FePO₄, кII→кI	
	163	154	CsNO3, кII→кI		154	154	CsNO3, кII→кI	
	414	409	CsNO <sub>3</sub> , кI→ж		416	409	CsNO <sub>3</sub> , кI→ж	
	567	571	$P_4O_{10}, \kappa II \rightarrow \Gamma$	CsMgPO <sub>4</sub>	547	557	CsO <sub>2</sub> , к→ж	CsNO <sub>3</sub>
300	717	715	$Cs_3Fe_2(PO_4)_3$ ,	(на фоне	818	815	$CsMg(PO_3)_3$ ,	(на фоне
	/1/	/15	кІІ→кІ	аморфной	010	015	к→ж	аморфной
	747	746	$Cs_6Fe_2(P_2O_7)_3,$ $\kappa \rightarrow \infty$	фазы)	853	856	$Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5, \\ \kappa I \longrightarrow \mathcal{K}$	фазы)
	824	815	$CsMg(PO_3)_3, \kappa \rightarrow ж$	]	887	889	FePO₄, кII→кI	]

	577	571	$P_4O_{10}$ , кII $\rightarrow$ г		570	571	$P_4O_{10}$ , кІІ→г	
	700	700	$Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5,$		682	_	* Реакция	
	700	700	кІІ→кІ	CsMgPO <sub>4</sub>	002		синтеза	
450	728	715	$Cs_3Fe_2(PO_4)_3$ ,	(на фоне	854	856	$Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$ ,	CsMgPO <sub>4</sub> ,
450	720	/15	кІІ→кІ	аморфной	0.04	050	кІ→ж	CsNO <sub>3</sub>
	8/11	842	$Cs_3Fe_2(PO_4)_3$ ,	фазы)				
	041	042	кІ→ж		891	889	FePO₄, ĸII→ĸI	
	944	940	Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , кII→кI					
	543	557	CsO <sub>2</sub> , к→ж		687		* Реакция	
	817	815	CsMg(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , к→ж		007	_	синтеза	
	949	842	$Cs_3Fe_2(PO_4)_3$ ,	CaMaDO	778	784	EaDO will swill	CaMaDO
600	040	042	кІ→ж	USNIGFO <sub>4</sub> ,	110	784	$1 \text{ er } O_4, \text{ km} \rightarrow \text{ km}$	CSWIGFO <sub>4</sub> ,
	877	865	$E_0(\mathbf{P},\mathbf{O})$ will we	пролукт	856	856	$Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$ ,	целевои
		805	$\Gamma C_4(\Gamma_2 O_7)_3, K\Pi \rightarrow KI$	продукт	850	830	кІ→ж	продукт
		889	FePO₄, κII→κI		891	889	FePO₄, κII→κI	
	932	940	Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , кII→кI		946	940	Fe(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , ĸII→ĸI	
	318	302	Cs <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , кIII→кII	Падарай				Падарай
800	957	956	$Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5$ ,	целевои	857	856	$Cs_2O^{-}Fe_2O_3^{-}F_2O_5,$	целевои
800	0.57	850	кІ→ж	продукт,			KI→/K	
	893	889	FePO₄, ĸII→ĸI	CSNIgr 04	894	889	FePO₄, ĸII→ĸI	CSIVIGF 04
				Целевой				Целевой
1000				продукт,				продукт,
	Термо	Tonycond	hdarman Har	CsMgPO <sub>4</sub>		Tonycood	harran Har	$CsMgPO_4$
		I ермоэффектов нет		Целевой		термоэц	рфектов нет	Падарай
1200				продукт,		целевои		
				$CsMgPO_4$				продукт

к – кристаллическая фаза; ж – жидкая фаза; кІ, кІІ – полиморфные модификации кристаллической фазы; \* – экзотермическая реакция.



Рисунок 14. Данные ДСК (а) и РФА (б). Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Прекурсоры III и IV. 1 – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), 2 – CsNO<sub>2</sub> (26-0394), hkl – Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Из полученных результатов следует, что синтез целевых продуктов происходил через термораспад исходных и образование промежуточных соединений.

Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. В процессе синтеза соединения с бором из прекурсоров I и II возможно протекание следующих реакций:

$$H_{3}BO_{3} \xrightarrow{107.5^{\circ}C} \gamma \text{-HBO}_{2} + H_{2}O \qquad (1),$$

$$2HBO_2 \xrightarrow{100C} B_2O_3 + H_2O \qquad (2),$$
$$2H_3PO_4 \xrightarrow{200-250^{\circ}C} H_4P_2O_7 + H_2O \qquad (3),$$

$$4\mathrm{CsCl} + \mathrm{H}_4\mathrm{P}_2\mathrm{O}_7 \to \mathrm{Cs}_4\mathrm{P}_2\mathrm{O}_7 + 4\mathrm{HCl} \tag{4},$$

$$CsCl + H_3PO_4 \rightarrow CsH_2PO_4 + HCl$$
 (5),

$$2C_{s}H_{2}PO_{4} \xrightarrow{233C} C_{s_{2}}H_{2}P_{2}O_{7} + H_{2}O \qquad (6),$$

$$4Cs_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{339C} 2Cs_4P_2O_7 + P_4O_{10} + 4H_2O$$
 (7),

$$3CsCl + H_3PO_4 \rightarrow Cs_3PO_4 + 3HCl$$
(8),

$$H_4 P_2 O_7 \xrightarrow{350-400^{\circ}C} 2HPO_3 + H_2 O \tag{9},$$

$$CsCl + HPO_3 \rightarrow CsPO_3 + HCl$$
(10)

$$NH_4H_2PO_4 + CsCl \rightarrow CsH_2PO_4 + NH_4Cl$$
(11)

При синтезе из прекурсоров III и IV возможны следующие реакции:

$$NH_{4}H_{2}PO_{4} + CsNO_{3} \rightarrow CsH_{2}PO_{4} + NH_{4}NO_{3} \qquad (12),$$

$$NH_{4}NO_{3} \xrightarrow{200-270^{\circ}C} N_{2}O + 2H_{2}O \qquad (13),$$

$$2NH_{4}NO_{3} \xrightarrow{>270^{\circ}C} 2N_{2} + O_{2} + 4H_{2}O \qquad (14),$$

$$2C_{sNO_{3}} \xrightarrow{<_{300^{\circ}C}} 2C_{sNO_{2}} + O_{2}$$
(15),

$$4\mathrm{CsNO}_3 \xrightarrow{700^{\circ}\mathrm{C}} 2\mathrm{Cs}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{N}_2 + 5\mathrm{O}_2 \tag{16},$$

а также реакции (1, 2, 6, 7).

Суммарные реакции синтеза Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] описываются следующими уравнениями:

прекурсор I:

 $2CsCl + 2MgCl_2 + H_3BO_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow 2Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] + 6HCl + 3H_2O;$ прекурсор II:

 $2CsCl + 2MgCl_2 + H_3BO_3 + 3NH_4H_2PO_4 \rightarrow$ 

 $\rightarrow 2Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] + 3NH_4Cl + 3HCl + 3H_2O;$ 

прекурсор III:

 $\begin{aligned} 2CsNO_3 + 2Mg(NO_3)_2 + H_3BO_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow \\ & \rightarrow 2Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] + 3NO_2 + 3NO + 9O_2 + 6H_2O; \end{aligned}$ 

прекурсор IV:

 $4\text{CsNO}_3 + 4\text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$ 

 $\rightarrow 4Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] + 3NO_2 + 3NO + 6N_2 + 6O_2 + 21H_2O.$ 

Образование фазы Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из данных прекурсоров происходило в интервале температур 654–720 °C и сопровождалось экзотермическим эффектом с  $\Delta_r H = -76 \ Дж/г$ . Данные РФА согласуются с данными ДСК: начало образования фазы со структурой поллуцита наблюдали после термостатирования прекурсоров при 600 °C. Формирование продукта в основном завершалось при T = 800 °C, но на всех рентгенограммах присутствовала в качестве дополнительной фаза βтридимита CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275) (рисунки 96, 106).

При нагревании до T = 910–923 °C происходило плавление полученного продукта, о чем свидетельствовал большой эндоэффект с  $\Delta_m H = 108$  Дж/г на кривых ДСК. Это подтверждалось и тем фактом, что термостатирование при T = 1100 °C в платиновом тигле приводило к его разложению при плавлении и образованию, по данным РФА, фазы CsMgPO<sub>4</sub> (рисунок 96). Из образца после расплавления (по данным ДСК) повторно кристаллизовался целевой продукт, о чем свидетельствовал экзотермический эффект его синтеза при 722 °C и эндоэффект его плавления при 917 °C (рисунок 9а).

Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. В процессе синтеза соединения с алюминием из прекурсоров I и II возможно протекание следующих реакций:

 $AlCl_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow AlPO_4 + NH_4Cl + 2HCl$ (17),

$$AlCl_3 + NH_4Cl \rightarrow AlCl_3 \cdot NH_3 + HCl$$
(18),

$$CsH_2PO_4 + Cs_4P_2O_7 \rightarrow Cs_5P_3O_{10} + H_2O$$
 (19),

$$3MgCl_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6HCl$$
(20)

а также реакции (3-11).

При синтезе из прекурсоров III и IV возможны следующие реакции:  $2C_{sNO_3} + Mg(NO_3)_2 \rightarrow Cs_2Mg(NO_3)_4$  (21),  $Al(NO_3)_3 + NH_4H_2PO_4 \rightarrow AlPO_4 + NH_4NO_3 + 2HNO_3 \quad (22),$ 

а также реакции (6, 7, 12–16, 19).

Суммарные реакции синтеза Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] описываются следующими уравнениями:

прекурсор I:  $2CsCl + 2MgCl_2 + AlCl_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow 2Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6] + 9HCl;$ прекурсор II:  $2CsCl + 2MgCl_2 + AlCl_3 + 3NH_4H_2PO_4 \rightarrow$  $\rightarrow 2Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6] + 3NH_4Cl + 6HCl;$ 

прекурсор III:

 $4C_{s}NO_{3} + 4Mg(NO_{3})_{2} + 2Al(NO_{3})_{3} + 6H_{3}PO_{4} \rightarrow$ 

 $\rightarrow 4Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6] + 9NO_2 + 9NO + 9O_2 + 9H_2O;$ 

прекурсор IV:

 $4\text{CsNO}_3 + 4\text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{Al(NO}_3)_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow$ 

 $\rightarrow$  4Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] + 6NO<sub>2</sub> + 6NO + 6N<sub>2</sub> + 9O<sub>2</sub> + 18H<sub>2</sub>O.

По данным РФА формирование фазы Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] из данных прекурсоров происходило в интервале температур 600–1000 °C (со значительной долей дополнительной фазы  $\beta$ -тридимита CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275)). Образование практически беспримесной фазы продукта наблюдали после термостатирования при 1100 °C для прекурсоров I и II (рисунок 11б) и при 1200 °C для прекурсоров II и IV (рисунок 12б). Для хлоридных систем после нагревания прекурсоров при 800 °C и выше, на кривых ДСК отсутствовали эффекты, для систем с нитратами аналогичную картину наблюдали уже после термостатирования при 600 °C. Продукт не претерпевал фазовых и химических превращений при нагревании до 1200 °C.

Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. В процессе синтеза соединения с железом из прекурсоров I и II возможно протекание следующих реакций:

 $\begin{aligned} & \text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 + 3\text{HCl} \end{aligned} \tag{23}, \\ & \text{FeCl}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{FePO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} \end{aligned} \tag{24}, \\ & \text{Cs}_3\text{PO}_4 + 2\text{FePO}_4 \rightarrow \text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \end{aligned} \tag{25}, \end{aligned}$ 

$$MgCl_{2} + 2HPO_{3} \rightarrow Mg(PO_{3})_{2} + 2HCl$$
(26),  
CsPO\_{3} + Mg(PO\_{3})\_{2} \rightarrow CsMg(PO\_{3})\_{3} (27),  
a также реакции (3–11).

При синтезе из прекурсоров III и IV возможны следующие реакции:

 $2CsNO_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow Cs_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 + 8NO_2 + 4O_2 + 3H_2O (28),$  $6CsNO_3 + 2Fe(NO_3)_3 + 3H_4P_2O_7 \rightarrow$ 

$$\rightarrow Cs_6Fe_2(P_2O_7)_3 + 12NO_2 + 6O_2 + 6H_2O$$
(29),  
Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3HPO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3HNO<sub>3</sub> (30),  
4Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> + 12HNO<sub>3</sub> (31),

а также реакции (6, 7, 12–16, 21, 25, 27).

Суммарные реакции синтеза Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] описываются следующими уравнениями:

прекурсор I:

 $2CsCl + 2MgCl_2 + FeCl_3 + 3H_3PO_4 \rightarrow 2Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6] + 9HCl;$ 

прекурсор II:

 $2CsCl + 2MgCl_2 + FeCl_3 + 3NH_4H_2PO_4 \rightarrow$ 

 $\rightarrow$  2Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] + 3NH<sub>4</sub>Cl + 6HCl;

прекурсор III:

$$4\text{CsNO}_3 + 4\text{Mg(NO}_3)_2 + 2\text{Fe(NO}_3)_3 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4\text{Cs}[\text{MgFe}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6] + 9\text{NO}_2 + 9\text{NO} + 9\text{O}_2 + 9\text{H}_2\text{O};$$

прекурсор IV:

 $4C_{s}NO_{3} + 4Mg(NO_{3})_{2} + 2Fe(NO_{3})_{3} + 6NH_{4}H_{2}PO_{4} \rightarrow$ 

 $\rightarrow 4Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6] + 6NO_2 + 6NO + 6N_2 + 9O_2 + 18H_2O.$ 

По данным РФА формирование фазы целевого продукта из всех прекурсоров происходило в интервале температур 450–800 °C. В прекурсорах II, III и IV происходило образование дополнительной фазы β-тридимита CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275). Завершение синтеза целевого продукта наблюдали после термостатирования при 800 °C для прекурсора I, при 1000 °C для прекурсора II (рисунок 13б) и при 1200 °C для прекурсора IV (рисунок 14б). Следует отметить, что для прекурсора III при 1200 °C сохранялась дополнительная фаза CsMgPO<sub>4</sub>.

После нагревания при 600 °C и выше на кривых ДСК для прекурсора I отсутствовали эффекты, для остальных систем аналогичная ситуация имела место после термостатирования при 1000 °C. Полученный продукт не претерпевал фазовых и химических превращений при T = 1200 °C.

Основываясь на полученных результатах исследования процессов синтеза соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , где R = B, Al, Fe, установили следующее:

 использование хлоридов в качестве исходных реагентов предпочтительней (ниже температура образования целевой фазы);

– использование  $H_3PO_4$  или  $NH_4H_2PO_4$  не оказывало существенного влияния на процесс синтеза  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  и  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$ . Для  $Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6]$ применение  $H_3PO_4$  совместно с хлоридами в кислой среде (растворение MgO и  $Fe_2O_3$  в соляной кислоте, pH ~ 1) приводило к снижению температуры синтеза и образованию продукта без дополнительной фазы  $CsMgPO_4$ ;

– термостатирование соединения Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] выше 800 °C нецелесообразно ввиду возможного расплавления образца.

Поэтому для последующих синтезов соединений вида Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe, выбрали следующие стадии: 1) высушивание шихты при 150 °C; 2) термообработка при 600 °C в течение 20 ч (для разложения исходных и промежуточных веществ); 3) термообработка при 800/1000 °C в течение 20 ч.

На следующем этапе предстояло исключить образование дополнительной фазы CsMgPO<sub>4</sub> в процессе синтеза Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] и Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], а также снизить температуру образования целевого продукта. Для этого исключили влияние анионов Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в исходных реагентах: синтез проводили с использованием гидроксидов цезия и магния, борной и фосфорной кислот, взятых в стехиометрическом соотношении, при pH ~ 7. Термообработку проводили по описанным выше стадиям. Данные РФА представили на рисунке 15.



Рисунок 15. Данные РФА. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – а; Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – б. Использование гидроксидов металлов, борной и ортофосфорной кислоты. T, °C: 600 (1), 800 (2), 1000 (3). \* – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – целевой продукт (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

По данным РФА (рисунок 15) наблюдали образование фазы со структурой поллуцита, но присутствие дополнительной фазы  $CsMgPO_4$  здесь было выше, чем в предыдущих способах синтеза. Это свидетельствует о том, что на образование фаз  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  и  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  влияет величина рН на начальных этапах синтеза.

Последующие синтезы проводили с использованием растворов следующих реагентов:

- CsCl (1 М раствор);

– MgCl<sub>2</sub> (1 M раствор, полученный растворением MgO в соляной кислоте, pH ~ 1);

- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.5 М раствор) или AlCl<sub>3</sub> (1 М раствор);

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1.5 М раствор).

Чтобы дополнительно подкислить среду, в реакционную смесь перед введением ортофосфорной кислоты добавляли концентрированную соляную кислоту. Все реагенты смешивали мгновенно. Термостатирование высушенной смеси проводили при T = 600 и 800 °C в течение 20 ч на каждом этапе. Данные РФА представили на рисунке 16.



Рисунок 16. Данные РФА. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – а; Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – б. Синтез в кислой среде. Т, °С: 600 (1), 800 (2). \* – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – целевой продукт (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

По данным РФА (рисунок 16) образование фаз со структурой поллуцита происходило при 800 °C (начало формирования при 600 °C). Во всех случаях наблюдали дополнительную фазу CsMgPO<sub>4</sub>.

Проанализировав все полученные результаты, пришли к мнению, что CsMgPO<sub>4</sub> вероятнее обусловлено образование фазы всего нарушением стехиометрии, в частности, из-за частичного улетучивания оксидов фосфора из реакционной системы. Также предположили, что мгновенное добавление фосфорной кислоты в реакционную систему приводит к неравномерному распределению фосфатных групп в растворе и образованию золя переменного состава. Из-за этого возможно протекание конкурирующей реакции образования дополнительной фазы тридимита.

Поэтому провели синтезы соединений Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] и Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] с использованием вышеописанных растворов реагентов в кислой среде, взяли 10 % избыток ортофосфорной кислоты и добавляли ее в реакционные смеси по каплям при постоянном перемешивании. Для изучения фазообразования термостатирование проводили при T = 600 и 800 °C в течение 1 ч на каждом этапе и при этих же температурах в течение 20 ч на каждом этапе. Данные РФА представили на рисунке 17.



Рисунок 17. Данные РФА. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – a, б; Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – в, г. Синтез в кислой среде с использованием 10 % избытка ортофосфорной кислоты. T, °C: 600 (1), 800 (2). t, ч: 1 (a, в), 20 (б, г). \* – CsMgPO<sub>4</sub> (45-0275), hkl – целевой продукт (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

По данным РФА для соединения с бором  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  наблюдали начало образования фазы поллуцита при 600 °C после 1 ч термостатирования, с примесью фазы  $CsMgPO_4$ . Последующее термостатирование его при 800 °C в течение 1 ч приводило к образованию индивидуальной фазы  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$ (рисунок 17а). Термообработка шихты при 600 °C в течение 20 ч также приводила к образованию целевого соединения, а последующее нагревание при 800 °C в течение 20 ч увеличивало кристалличность образца (рисунок 17б).

Для соединения с алюминием Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] также наблюдали образование фазы поллуцита при 600 °C после 1 ч термостатирования. Дополнительная фаза тридимита присутствовала, а последующее

63

термостатирование при 800 °C в течение 1 ч приводило к ее уменьшению (рисунок 17в). Термообработка шихты при 600 °C в течение 20 ч дало практически такой же результат, что и после 1 ч. Последующее нагревание при 800 °C в течение 20 ч приводило к получению целевой фазы  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  (рисунок 17г).

По-видимому, избыток ортофосфорной кислоты приводил вначале к образованию полифосфатов, которые ингибируют синтез побочного продукта CsMgPO<sub>4</sub>, тем самым реакция протекала с образованием конечного целевого продукта.

Полученные соединения Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe, кристаллизовались в кубической сингонии, пр.гр I4<sub>1</sub>32 (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147]). Рассчитанные параметры элементарных ячеек и рентгенографические плотности имели значения:

Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] –  $a = 13.433\pm0.001$  Å, V = 2423±1 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>τeop.</sub> = 3.34 г/см<sup>3</sup>; Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] –  $a = 13.814\pm0.001$  Å, V = 2636±1 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>τeop.</sub> = 3.16 г/см<sup>3</sup>; Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] –  $a = 13.866\pm0.001$  Å, V = 2666±1 Å<sup>3</sup>, ρ<sub>τeop.</sub> = 3.26 г/см<sup>3</sup>.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (COM) И рентгеноспектрального микроанализа (РМА) установили экспериментальные  $Cs_{1.02}[Mg_{0.88}B_{0.49}P_{1.55}O_6],$  $Cs_{1.04}[Mg_{0.88}Al_{0.5}P_{1.54}O_6],$ составы соединений: Cs<sub>1.03</sub>[Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.51</sub>P<sub>1.52</sub>O<sub>6</sub>]. Рассчитанные составы коррелировали с теоретически смоделированными (различия незначительны). Изображения микроструктуры и результаты РМА порошков данных составов, полученных при T = 800 °C в течение 20 ч., представили на рисунке 18.





Рисунок 18. Данные СЭМ и РМА. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – a, б; Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – в, г; Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – д, е. T = 800 °C, t = 20 ч

Следует отметить, что термостатирование образца  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  при 1100 °C в алундовом тигле (после его синтеза при 800 °C), приводило к его плавлению. Расплавленный образец реагировал с материалом тигля и формировалась изоструктурная поллуциту фаза, но со смещенными в сторону меньших углов 20 рефлексами отражения, т.е. с большими параметрами элементарной ячейки (рисунок 19).



Рисунок 19. Данные РФА. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Образец, полученный при 800 °C (1); образец, термостатированный в алундовом тигле при 1100 °C (2)

Это явление также подтверждали данные ЭДРФА (рисунок 20) и результаты твердотельного ЯМР-анализа на ядрах <sup>11</sup>В (рисунок 21) и <sup>27</sup>Аl (рисунок 22).



Рисунок 20. Данные ЭДРФА. Образец Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], термостатированный в алундовом тигле при 1100 °C

По ЭДРФА образца  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6],$ спектре данным на 1100 °C, термостатированного алундовом проявлялась В тигле при характеристическая линия алюминия.



Рисунок 21. Данные твердотельного ЯМР-анализа на ядрах <sup>11</sup>В. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Образец, полученный при 800 °C – а; образец, термостатированный в алундовом тигле при 1100 °C – б



Рисунок 22. Данные твердотельного ЯМР-анализа на ядрах <sup>27</sup>Al. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Образец, полученный при 800 °C – а; образец, термостатированный в алундовом тигле при 1100 °C – б

Спектры твердотельного ЯМР свидетельствовали о том, что образец  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  вступал в реакцию с тиглем из оксида алюминия при T = 1100 °C. В результате этой реакции бор замещался на алюминий до некоторой (возможно достаточно высокой) степени. В этом случае данный образец,

термостатированный при 1100 °С, имел состав  $Cs[Mg(Al_{(1-\sigma)}B_{\sigma})_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , где  $\sigma$  – вероятно, очень малая величина.

Методом Мёссбауэровской спектроскопии (МБ) исследовали образцы состава Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], полученные при 800 °C и при 1200 °C (рисунок 23).



Рисунок 23. Данные МБ спектроскопии. Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 800 (1), 1200 (2)

Из анализа спектров установили образование двух тетраэдрических составляющих  $Fe^{3+}$ , имеющих разные значения квадрупольного расщепления (QS). Низкое значение QS связано с повышением симметрии заряда вокруг атомов Fe. Количество «неупорядоченных» структур Fe увеличивалось в образце (1) – 30 % по сравнению с 21 % в образце (2). Ширина линии субспектров являлась показателем кристалличности измеренных образцов. Таким образом, образец (2) обладал более высокой кристалличностью по сравнению с (1), в котором наблюдали более широкие линии. Параметры, определенные MБ спектроскопией для соединений Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] при 800 °C (1) и 1200 °C (2), представили в таблице 9.

Образец	тк	IS MM/c		$\Gamma MM/c$	Фаза	Спектральный
Образец	г, к	15, MM/C	QS, MM/C	1, MIM/C	Ψasa	вклад, %
(1)	300	0.26	0.54	0.39	Fe <sup>3+</sup>	70
		0.28	0.84	0.35	Fe <sup>3+</sup>	30
(2)	300	0.26	0.56	0.32	Fe <sup>3+</sup>	79
		0.27	0.88	0.27	Fe <sup>3+</sup>	21

Таблица 9. Установленные методом МБ спектроскопии параметры: изомерный сдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS), ширина линии (Г)

Экпериментальные погрешности: IS: ±0.01 мм/с, QS: ±0.01 мм/с, Г: ±0.01 мм/с, Спектральный вклад: ±3 %.

В целом, из результатов проведенных экспериментов установили оптимальные условия синтеза соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe:

– использование в качестве исходных реагентов растворов CsCl,  $MgCl_2$ ,  $H_3BO_3/AlCl_3/FeCl_3$ ,  $H_3PO_4$ ;

 смешивание растворов солей цезия, магния, а также борной кислоты или хлорида алюминия/железа в стехиометрических количествах при постоянном перемешивании;

- подкисление полученной смеси концентрированной соляной кислотой;

– добавление по каплям в реакционную смесь 10 % избытка раствора ортофосфорной кислоты при постоянном перемешивании (для состава Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] избыток не требуется);

– выпаривание полученных растворов при 90 °C до образования гелей и последующее их высушивание при 150 °C;

– термостатирование образованных прекурсоров при 600 и 800 °С в течение 20 ч на каждом этапе, диспергирование порошков между стадиями термической обработки.

Для синтезированных соединений Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe записали ИК спектры (рисунок 24) и изучили их с использованием фактор-группового анализа колебаний.



Рисунок 24. ИК спектры. Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Fe, Al

Структура содержит смешанные тетрагональные и гексагональные кольца тетраэдров PO<sub>4</sub> и тетраэдров (Mg,R)O<sub>4</sub>, где R = B, Al, Fe, в которых эти тетраэдры чередуются друг с другом. ИК спектры типичны для вибрации кольцевых мотивов. Колебания ионов в форме правильного тетраэдра с симметрией *Td* представлены следующими типами:  $A_1$  ( $v_1$  – валентное симметричное колебание), дважды вырожденным колебанием E ( $v_2$  – деформационное симметричное колебание) и двумя трижды вырожденными колебаниями  $F_2$  ( $v_3$  – валентное асимметричное и  $v_4$  – деформационное асимметричное колебания). В пр.гр. I4<sub>1</sub>32 ионы фосфора занимают позицию 24*g*, остальные катионы каркаса – позицию 24*h* с симметрией 2 ( $C_2$ ). При этом колебание  $A_1$  переходит в A ( $v_1$ ), снимается вырождение колебаний:  $E \rightarrow 2A$  (v<sub>2</sub>);  $F_2 \rightarrow A + 2B$  (v<sub>3</sub> и v<sub>4</sub>). В пр.гр. кристалла I4<sub>1</sub>32 (фактор-группа *O*) колебания преобразуются следующим образом:  $A \rightarrow F_1$  (v<sub>1</sub>),  $2A \rightarrow 2F_1$  (v<sub>2</sub>),  $A + 2B \rightarrow 3F_1$  (v<sub>3</sub> и v<sub>4</sub>).

На ИК спектрах присутствуют две области сильного поглощения: валентных колебаний ионов  $PO_4^{3-}$  при 1100–900 см<sup>-1</sup> и валентных колебаний тетраэдрических ионов остальных катионов каркаса при 890–590 см<sup>-1</sup> в борсодержащем, 720–580 см<sup>-1</sup> в алюмосодержащем и 660–570 см<sup>-1</sup> в железосодержащем соединениях.

В области 1175–900 см<sup>-1</sup> появляются колебания  $v_3$  и  $v_1$  фосфорного тетраэдра. Дублеты полос 1092 и 949 см<sup>-1</sup> для соединения с бором, 1078 и 989 см<sup>-1</sup> для соединения с алюминием, 1087 и 903 см<sup>-1</sup> для соединения с железом соответствуют асимметричным колебаниям связей О<sup>-</sup> – Р – О<sup>-</sup>. Полосы 1092, 1078 и 1087 см<sup>-1</sup> имеют плечи 1175, 1170 и 1065 см<sup>-1</sup> у всех соединений соответственно, соответствующие также вибрации v<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>. Две слабые полосы между дублетами при 1053 и 1000 см<sup>-1</sup> у соедиения с бором, а также 1054 и 1001 см<sup>-1</sup> у соединения с железом соответствуют колебаниям v<sub>1</sub> O<sup>-</sup> – P – O<sup>-</sup> связей. Таким образом, число полос в этой области соответствует числу мод собственной симметрии кольца S<sub>4</sub>. Две полосы 888 и 837 см<sup>-1</sup> борсодержащего соединения и полоса 723 см<sup>-1</sup> в образце с алюминием отвечают колебаниям v<sub>3</sub> тетраэдров BO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> Диапазоны в области 628-572 см<sup>-1</sup> всех соединений соответственно. соответствуют колебаниям  $v_3$  MgO<sub>4</sub>. На них накладываются колебания  $v_4$  PO<sub>4</sub>, а также  $v_3$  FeO<sub>4</sub> (для железосодержащего образца). Полосы 536 и 516 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям v<sub>4</sub> BO<sub>4</sub> борсодержащего соединения. При 411, 454 и 456 см<sup>-1</sup> на спектрах проявляются деформационные колебания v<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>. Таким образом, на ИК спектрах проявились колебания всех структурных единиц, образующих каркас поллуцитопобобных фосфорсодержащих структур.

Что касается классификации, то в природе не существует каркасных тетраэдрических фосфатов. Каркасами, в химии фосфатов, называют совместные постройки октаэдров катионов и тетраэдров фосфора, и они, с точки зрения кристаллохимии, называются ортофосфатами. В силикатах каркасы – это

объединенные по кислородам тетраэдры Si или Si и Al. Количество алюминия может достигать половины. Все атомы кислорода обобществлены. Кристаллохимическая формула поллуцита Cs[AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Поэтому и исследуемые составы записываются подобным образом Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe. Это также следует из того, что при описании ИК спектров связей P – O – P в них нет, все кислороды общие и все связи P – O – Me. Поэтому главное значение приобретает симметрия позиции кислорода. В данном случае исследуемые соединения классифицируются как гетерополифосфаты или сложные оксиды.

Для соединений Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe, выполнили структурные исследования с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда. В качестве базовой модели для уточнения использовали координаты атомов соединения Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147]. Основные параметры уточнения структуры и условия съемки представили в таблице 10. Данные рентгеноструктурного анализа и моделей элементарных ячеек привели на рисунках 25 и 26.

Таблица	10.	Кристаллографические	данные	И	результаты	уточнения
кристаллическо	ой стр	уктуры				

Формула	$Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$	$Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$	$Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6]$
Сингония	Кубическая	Кубическая	Кубическая
Пространственная группа	I4 <sub>1</sub> 32 (214)	I4 <sub>1</sub> 32 (214)	I4 <sub>1</sub> 32 (214)
<i>a</i> , Å	13.4201(1)	13.8063(1)	13.8574(1)
V, Å <sup>3</sup>	2417(1)	2632(1)	2661(1)
Z	16	16	16
ρ, г/см <sup>3</sup>	3.354	3.162	3.271
Интервал углов 20, °	5-120	5-120	5-120
Общее число точек	14368	14368	14368
Число рефлексов	442/2	528/2	556/2
Число уточняемых параметров	116	80	118
$R_B, \%$	2.71	3.51	2.34
$R_{wp}, \%$	3.91	3.93	3.06
$R_{f}, \%$	2.50	4.26	2.47
$R_p, \%$	2.88	2.87	2.18
$R_{exp}, \%$	2.88	2.72	2.21
$\chi^2$	1.85	2.10	1.91




Рисунок 26. Модель элементарной ячейки.  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] - a, Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6] - \delta, \\Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6] - в$ 

73

По представленным экспериментальным и вычисленным дифрактограммам соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe, наблюдали хорошее совпадение (рисунок 25).

Рассчитанные координаты, изотропные тепловые параметры, заселенности позиций атомов, длины связей в структуре Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe, привели в таблицах 11, 12.

Таблица 11. Координаты, изотропные тепловые параметры ( $B_{изo}$ ) и заселенности позиций атомов в структуре Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe

Формула	Атом	Позиция	x	у	Z.	<b>В</b> изо, Å <sup>2</sup>	Заселенность
	Cs1	8 <i>a</i>	0.125	0.125	0.125	0.0410	0.167
	Cs2	8 <i>b</i>	0.875	0.875	0.875	0.0410	0.167
	Mg	24 <i>g</i>	0.125	0.8415(3)	0.0915(3)	0.0188	0.333
Cs[MgB <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]	В	24 <i>g</i>	0.125	0.8415(3)	0.0915(3)	0.0188	0.167
	P1	24h	0.125	0.6638(3)	0.5862(3)	0.0358	0.5
	01	48 <i>i</i>	0.0904(3)	0.1182(3)	0.7123(3)	0.0494	1.0
	O2	48 <i>i</i>	0.8874(4)	0.8529(3)	0.2687(3)	0.0494	1.0
	Cs1	8 <i>a</i>	0.125	0.125	0.125	0.0507	0.167
	Cs2	8 <i>b</i>	0.875	0.875	0.875	0.0507	0.167
	Mg	24 <i>g</i>	0.125	0.8425(1)	0.0925(1)	0.0181	0.333
Cs[MgAl <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]	Al	24 <i>g</i>	0.125	0.8425(1)	0.0925(1)	0.0181	0.167
	P1	24h	0.125	0.6725(2)	0.5775(2)	0.0494	0.5
	01	48 <i>i</i>	0.0962(2)	0.1213(3)	0.7022(2)	0.0486	1.0
	O2	48 <i>i</i>	0.8914(3)	0.8579(3)	0.2660(2)	0.0486	1.0
	Cs1	8 <i>a</i>	0.125	0.125	0.125	0.0502	0.167
	Cs2	8 <i>b</i>	0.875	0.875	0.875	0.0518	0.167
	Mg	24 <i>g</i>	0.125	0.8415(2)	0.0915(2)	0.0237	0.333
Cs[MgFe <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]	Fe	24 <i>g</i>	0.125	0.8415(2)	0.0915(2)	0.0237	0.167
	P1	24h	0.125	0.6726(3)	0.5774(3)	0.0507	0.5
	01	48 <i>i</i>	0.0843(4)	0.1109(3)	0.7020(4)	0.0486	1.0
	O2	48 <i>i</i>	0.8868(5)	0.8472(3)	0.2669(4)	0.0486	1.0

Таблица 12. Межатомные расстояния в полиэдрах структуры  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6], R = B, Al, Fe$ 

$Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_{6}]$		Cs[	$Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$		Cs[MgFe <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]			
Атом1	Атом2	d, Å	Атом1	Атом2	d, Å	Атом1	Атом2	d, Å
Cs1	01	6×3.5058	Cs1	01	6×3.5668	Cs1	01	6×3.6453
	O2	6×3.3789		O2	6×3.5574		O2	6×3.4281
Cs2	01	6×3.6695	Cs2	01	6×3.6829	Cs2	01	6×3.8536
	02	6×3.1204		02	6×3.2337		O2	6×3.0966
Mg/B	01	2×1.7363	Mg/Al	01	2×1.9387	Mg/Fe	01	2×1.9449
	O2	2×1.7237		O2	2×1.7856		O2	2×1.8334
P1	01	2×1.5898	P1	01	2×1.6166	P1	01	2×1.6886
	02	2×1.4817		O2	2×1.3809		O2	2×1.4499

Пространственная группа № 214 (I4<sub>1</sub>32) фосфата является производной группы № 230 (Ia  $\overline{3}$  d) силиката CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Позиция Si 48g пространственной группы 230 с координатами 1/8, y, -y+1/4 переходит в две с производными друг от друга параметрами: 24h с координатами 1/8, y, -y+1/4 и 24g с координатами 1/8, y, y+1/4. Симметрия позиции во всех случаях ..2. Таким образом, фосфор и более крупные катионы расходятся по разным позициям. Вместо одной позиции кислорода образуется две: O1 – 48i с координатами х, y, z и O2 – 48i с координатами -x, -y, -z. Атомы цезия, занимавшие позицию с симметрией .32 (16b) с координатами 1/8, 1/8, 1/8, получают две позиции с той же симметрией .32 (8a) с координатами 1/8, 1/8, 1/8 и (8b) с координатами 7/8, 7/8, 7/8 [168].

Уточнение координат атомов свидетельствовало о том, что катионы магния трехвалентных элементов занимают одинаковые типы И тетраэдрически координированных каркасных позиций. Каркас образован чередующимися тетраэдрами [PO<sub>4</sub>] и [(Mg,R)O<sub>4</sub>], которые объединены кислородными вершинами в четырех- и шестичленные кольца. В полостях между тетраэдрами расположены катионы цезия (рисунок 26). Общая кристаллохимическая формула:  $Cs_{16}[Mg_{16}R_8P_{24}O_{96}], R = B, Al, Fe.$ 

## 3.2. Системы твердых растворов A<sub>x</sub>Cs<sub>(1-x)</sub>[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe; x = 0.00, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00

В системах  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe; x = 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 изучали образование твердых растворов на основе изовалентного изоморфизма катионов щелочных элементов в полостях каркасной структуры поллуцита и границы их устойчивости.

Синтез проводили по золь-гель технологии при установленных и описанных выше оптимальных режимах для соединений с цезием. С целью нахождения оптимальной температуры синтеза термообработку проводили при T = 600, 700 и 800 °C в течение 20 ч на каждом этапе. В качестве исходных реагентов натрия, калия и рубидия использовали 1 М растворы их хлоридов. Контроль за фазообразованием вели методом РФА (рисунки 27-29).

По данным РФА определили границы изоморфных замещений щелочных катионов в рядах твердых растворов. Они составили:

 $-Na_{x}Cs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_{6}] - R = B, Al, Fe: 0 \le x \le 0.50;$ 

 $-K_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6] - R = B: 0 \le x \le 0.75; R = A1, Fe: 0 \le x \le 0.50;$ 

 $- Rb_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6] - R = B, Al, Fe: 0 \le x \le 1.00.$ 

Чем меньше разница радиусов катионов A-Cs, тем шире ряды твердых растворов:

Na-Cs  $- \le 0.50 \ (\Delta r = 0.49 \text{ Å}),$ K-Cs  $- \le 0.75 \ \text{или} \le 0.50 \ (\Delta r = 0.24 \text{ Å}),$ Rb-Cs  $- \le 1.00 \ (\Delta r = 0.16 \text{ Å}).$ 



 $4 - Na_4P_2O_7$  (02-0248)

77



 $A_{x}Cs_{(1-x)}[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_{6}], A = Na (a), K (6), Rb (B);$  x = 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 1 (5).  $T = 800 \text{ °C. } 1 - Na_{2}Mg_{2}Fe(PO_{4})_{3} (46\text{-}0531),$  $2 - RbPO_{3} (43\text{-}0098)$ 

алюодита [169].

Твердые растворы с бором в (K,Cs)и (Rb,Cs)-рядах формировались при 600 °С, в (Na,Cs)-ряду при 800 °С. Твердые растворы с натрием и рубидием были устойчивы после последующего термостатирования при 800 °C, при этом интенсивность рефлексов отражения возрастала. Для образцов с калием при этой температуре наблюдали уменьшение интенсивности рефлексов отражения и их уширение. Это свидетельствовало 0 частичной аморфизации (рисунки 1-12 Приложения).

Твердые растворы (Na,Cs)-, В (K,Cs)- и (Rb,Cs)-рядах с алюминием, а также c железом начинали 600 формироваться °C. при дополнительные фазы исчезали при 800 °C. Образцы натрием, калием и С рубидием были устойчивы при 800 °С, возрастала при этом интенсивность рефлексов отражения (рисунки 13-36 Приложения).

В ряду  $Na_xCs_{(1-x)}[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6]$  при x > 0.5 образовывалась фаза  $Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3$  (46-0531) со структурой

Рассчитанные параметры элементарных ячеек полученных фаз представили в таблицах 13-15.

Таблица 13. Параметры элементарных ячеек. Ряд  $A_x Cs_{(1-x)}[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb. Пр.гр. I4<sub>1</sub>32

A	<i>a</i> , Å					
x	Na	K	Rb			
0.00	13.420±0.001	13.420±0.001	13.420±0.001			
0.25	13.412±0.001	13.362±0.001	13.392±0.002			
0.50	13.436±0.002	13.280±0.002	13.334±0.002			
0.75		13.177±0.002	13.269±0.001			
1.00			13.228±0.002			

Таблица 14. Параметры элементарных ячеек. Ряд  $A_xCs_{(1-x)}[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb. Пр.гр.  $I4_132$ 

A	<i>a</i> , Å					
x	Na	K	Rb			
0.00	13.806±0.001	13.806±0.001	13.806±0.001			
0.25	13.798±0.001	13.784±0.002	13.779±0.001			
0.50	13.795±0.001	13.691±0.002	13.728±0.002			
0.75			13.661±0.002			
1.00			13.596±0.002			

Таблица 15. Параметры элементарных ячеек. Ряд  $A_xCs_{(1-x)}[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb. Пр.гр.  $I4_132$ 

<i>a</i> , Å					
Na	K	Rb			
13.857±0.001	13.857±0.001	13.857±0.001			
13.870±0.002	13.830±0.003	13.829±0.003			
13.866±0.002	13.784±0.002	13.728±0.001			
		13.691±0.002			
		13.583±0.002			
	Na 13.857±0.001 13.870±0.002 13.866±0.002	a, Å   Na K   13.857±0.001 13.857±0.001   13.870±0.002 13.830±0.003   13.866±0.002 13.784±0.002			

С увеличением доли замещающего цезий щелочного катиона, наблюдали тенденцию снижения параметра *а* в рядах с калием и рубидием и практически отсутствие изменений в ряду с натрием (рисунки 30-32).



Рисунок 30. Зависимость параметра *a* от *x*. Ряды  $A_xCs_{(1-x)}[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6], A = Na, K, Rb$ 



Рисунок 31. Зависимость параметра *a* от *x*.

Ряды  $A_x Cs_{(1-x)}[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb



Рисунок 32. Зависимость параметра a от x. Ряды  $A_xCs_{(1-x)}[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6], A = Na, K, Rb$ 

#### 3.3. Система твердых растворов $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6], x + y + z = 1$

Изучали формирование твердых растворов на основе изоморфизма трехвалентных катионов (в каркасе):  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , x + y + z = 1.

Синтезировали ряды составов Cs[Mg(R)<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], где R = B<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, B<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>, Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>, B<sub>1/3</sub>Al<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>, с использованием хлоридов металлов, борной и 10 %-го избытка фосфорной кислот в качестве реагентов. Термостатирование вели при T = 600, 800 и 1000 °C в течение 20 ч на каждой стадии. Результаты РФА представили на рисунке 33.



Рисунок 33. Данные РФА. Cs[Mg(R)<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub> (a), B<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> (б), Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> (в), B<sub>1/3</sub>Al<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub> (г). T, °C: 600 (1), 800 (2), 1000 (3). hkl – целевой продукт, \* – изоструктурная фаза (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147])

Образование целевых фаз имело место при 800 °C. После термостатирования при 1000 °C образцы, содержащие бор, разлагались на две изоструктурные фазы поллуцита, отличающиеся параметрами элементарных

ячеек и, соответственно, составом. У твердого раствора, содержащего алюминий и железо, сохранялся фазовый состав при T = 1000 °C и увеличивалась интенсивность рефлексов отражения.

По данным ДСК образцов после термообработки при 600 °C (рисунок 34) наблюдали эндоэффекты, которые соответствовали фазовым превращениям промежуточных соединений в процессе синтеза (CsCl, Cs<sub>3</sub>FeCl<sub>6</sub>, CsMgCl<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>, CsCl·4MgCl<sub>2</sub>) [152], а также частичному плавлению борсодержащих соединений при 884, 894 и 924 °C (образцы (1), (2), (4)).



Рисунок 34. Данные ДСК. Cs[MgB<sub>0.25</sub>Al<sub>0.25</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (1), Cs[MgB<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (2), Cs[MgAl<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (3), Cs[MgB<sub>1/6</sub>Al<sub>1/6</sub>Fe<sub>1/6</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] (4)

Из анализа полученных результатов установили возможность смешения трехвалентных катионов  $B^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в каркасной позиции системы  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$  с образованием твердых растворов со структурой поллуцита при 800 °C в пределах x + y + z = 1,  $0 \le x \le 1$ ,  $0 \le y \le 1$ ,  $0 \le z \le 1$  (рисунок 35).



Рисунок 35. Область существования твердых растворов в системе  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ .  $Cs[MgB_{0.25}Al_{0.25}P_{1.5}O_6] - 1$ ,  $Cs[MgB_{0.25}Fe_{0.25}P_{1.5}O_6] - 2$ ,  $Cs[MgAl_{0.25}Fe_{0.25}P_{1.5}O_6] - 3$ ,  $Cs[MgB_{1/6}Al_{1/6}Fe_{1/6}P_{1.5}O_6] - 4$ 

#### 3.4. Получение керамики

Из синтезированных и охарактеризованных порошков  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  и  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  готовили керамические образцы. Спекание осуществляли методом SPS. Диаграммы спекания керамик представлены на рисунке 36.



Рисунок 36. Диаграммы спекания керамик. Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – a, Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – б

83

Полученные керамические образцы имели цилиндрическую форму диаметром d = 10 мм и высотой h = 7 мм.

По данным РФА фазовый состав после спекания сохранялся: местоположения и относительные интенсивности отражений до и после спекания идентичны (рисунок 37).



Рисунок 37. Данные РФА. Сs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – а, Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] – б. Порошок (1), керамика (2)

Условия процесса спекания и характеристики керамических образцов приведены в таблице 16.

Таблица 16. Условия спекания и характеристики керамических образцов

Vanavaranuariuuu	Образец			
Ларактеристики	Cs[MgB <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]	Cs[MgAl <sub>0.5</sub> P <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> ]		
Т <sub>макс.</sub> , °С	700	960		
Время (усадка), мин	3.0	5.0		
Относительная плотность, %	98.0	99.5		
Микротвердость, ГПа	3.6	2.8		
Коэффициент трещиностойкости, МПа·м <sup>1/2</sup>	0.39	0.34		

Анализ зависимостей скорости усадки S от времени t свидетельствовал о том, что спекание порошков протекало в интервале температур 400-650 °C для

 $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  (рисунок 36а) и 570–960 °C для  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  (рисунок 36б). Время спекания составило 8.5 и 17.5 мин, соответственно. Были достигнуты высокие значения относительных плотностей: 98.0 и 99.5 %.

В литературе описаны способы получения керамики из порошков кремнийсодержащих соединений со структурой поллуцита: холодное прессование и спекание, горячее прессование и SPS (таблица 17).

Таблица 17. Методы и условия спекания керамики на основе кремнийсодержаших соединений со структурой поллуцита

Метол	Условия спекания			Относительная	Литература
потод	T, ℃	Р, МПа	t, ч	плотность, %	Jinteputypu
Холодное прессование + спекание	1000	60	3	65.91	[170]
Горячее прессование	750	35	3	94.88	[170]
SPS	850	25	0.08	96	[137]

В технологии SPS спекание частиц порошка осуществляется за счет внутренней тепловой энергии материала, в этом состоит ее ключевое отличие от других видов спекания, где необходимая энергия эффекта Джоуля сообщается материалу извне (от индукционного или резистивного нагревателя), что требует многочасовой выдержки [75].

Таким образом, методом SPS получили керамики на основе соединений со структурой поллуцита с высокой относительной плотностью за малые временные интервалы. Первое обстоятельство – формирование практически беспористого керамического материала будет способствовать повышению реакционной устойчивости за счет уменьшения поверхности, а, следовательно, реакционной поверхности. Второе – малое время процесса будет способствовать снижению возможного уноса цезия в газовую фазу в процессе нагревания, что является существенным для систем с радиоактивными изотопами (в рассматриваемых системах с изотопами цезия).

### ГЛАВА 4 СВОЙСТВА

Для полученных и охарактеризованных соединений исследовали свойства, определяющие их целевое назначение в качестве неорганических материалов для иммобилизации цезия из отходов радиохимических производств. Свойства включали поведение при нагревании, в радиационных полях и в водных системах.

#### 4.1. Поведение при нагревании

Для борсодержащих фаз при нагревании до T = 884-924 °C имело место плавление. Термостатирование соединения Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] при T = 1100 °C в платиновом тигле приводило к его разложению при плавлении и образованию, по данным РФА, фазы CsMgPO<sub>4</sub> (рисунок 9б). Соединения, содержащие алюминий и железо сохраняли свой фазовый и химический составы при нагревании до 1200 °C (рисунки 126, 136). Все полученные соединения и твердые растворы обладали достаточно высокой термической устойчивостью.

С использованием метода низко- и высокотемпературной рентгенографии провели изучение теплового расширения соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe, в интервале T от –100 до 800 °C.

Графические зависимости параметров элементарных ячеек от температуры привели на рисунке 38.



Рисунок 38. Зависимость параметра *a*, Å от температуры T, °C. Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B (1), Al (2), Fe (3)

Рассчитанные коэффициенты теплового расширения α, град<sup>-1</sup> для соединений с катионами R имели следующие значения:

$$\begin{split} &Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6] - 8\cdot 10^{-6}, -100 \leq T \leq 800 \ ^\circ\text{C}; \\ &Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6] - 14.3\cdot 10^{-6}, -100 \leq T \leq 200 \ ^\circ\text{C}; \ 5.8\cdot 10^{-6}, \ 200 \leq T \leq 800 \ ^\circ\text{C}; \\ &Cs[MgFe_{0.5}P_{1.5}O_6] - 16.5\cdot 10^{-6}, -100 \leq T \leq 400 \ ^\circ\text{C}; \ 8\cdot 10^{-6}, \ 400 \leq T \leq 800 \ ^\circ\text{C}. \end{split}$$

Из этих результатов следует, что для соединений с алюминием и железом имело место изменение коэффициентов  $\alpha$  при T = 200 и 400 °C, соответственно. Это может быть предположительно объяснено возможным наличием полиморфных переходов в фазах при этих температурах. Однако, по данным ДСК, в пределах чувствительности анализа тепловых эффектов при таких T не установлено.

На основании рассчитанных значений коэффициентов теплового расширения данные соединения характеризуются как высокорасширяющиеся.

В температурном интервале  $-100 \le T \le 200$  °C наблюдали тенденцию увеличения  $\alpha$  в ряду соединений с B, Al, Fe. В таком ряду имеет место увеличение

87

объема элементарных ячеек ( $V_B = 2417$  Å<sup>3</sup>,  $V_{Al} = 2632$  Å<sup>3</sup>,  $V_{Fe} = 2661$  Å<sup>3</sup>) и, следовательно, объема межкаркасных позиций. Это, в свою очередь, обеспечивает увеличение межатомных расстояний в позициях каркаса и, как следствие, ослабление межатомных взаимодействий.

### 4.2. Устойчивость в радиационных полях

Керамические образцы состава Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] облучали ускоренными ионами <sup>132</sup>Xe<sup>+24</sup> с энергией E = 167 МэВ при комнатной температуре в интервале ионных флюенсов  $\Phi = 6 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (плотность потока ионов ~  $10^9$  c<sup>-1</sup>·cм<sup>-2</sup>). Дозовую зависимость степени аморфизации (метамиктизации) облученных керамик изучали при помощи метода РФА (рисунок 39).



Рисунок 39. Данные РФА. Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. До облучения (1), после облучения при флюенсах  $\Phi$ , см<sup>-2</sup>: 6·10<sup>10</sup> (2), 2·10<sup>11</sup> (3), 6·10<sup>11</sup> (4), 1·10<sup>12</sup> (5) 1·10<sup>13</sup> (6)

Наблюдали понижение интенсивности рефлексов отражения с увеличением величины флюенса.

Из анализа интенсивностей одного из основных рефлексов отражения (400)флюенсах (рисунок 40) плоскости при разных И зависимостей интенсивностей отражения от величины флюенса (рисунок 41) следует, что практически полная аморфизация фаз (образование метамиктной формы) происходила при  $\Phi = 1.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .







Рисунок 41. Зависимость относительной интенсивности рефлекса отражения (400) от флюенса ионов  $^{132}Xe^{+24}$ . Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]

89

Результаты расчета по программе SRIM-2013 [171] свидетельствовали о том, что уровень радиационных повреждений, образованных в упругих столкновениях, составлял  $< 4 \cdot 10^{-5}$  смещений на атом для  $\Phi = 10^{12}$  см<sup>-2</sup> на входе в мишень и  $\sim 10^{-2}$  смещений на атом в зоне остановки ионов ксенона. Следовательно, радиационные повреждения представляли собой аморфные латентные треки, перекрытие которых приводило к полной аморфизации приповерхностного слоя в облученных ионами ксенона образцах. При предположении, что трек представлял собой цилиндрическую область вокруг ионной траектории, можно оценить радиус трека (*R*) из соотношения  $\pi R^2 \Phi = 1$ , определяющего условие заполнения треками площади 1 см<sup>2</sup>. Для  $\Phi = 1.2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> значение *R* составило 5.2 нм.

Для определения сечения метамиктизации *D* использовали приведенную в [170] формулу  $I = I_0 e^{-D\Phi}$ , где I – интенсивность дифракционного максимума образца после облучения с флюенсом  $\Phi$ ,  $I_0$  – интенсивность дифракционного максимума необлученного образца. Значение *D* соответствовало  $80\pm10$  нм<sup>2</sup>.

При термообработке метамиктной фазы Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] происходило восстановление кристаллической фазы (рисунок 42).



Рисунок 42. Данные РФА. Метамиктная фаза Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] после термообработки T, °C, t, ч: 200, 1 (1); 200, 2 (2); 300, 1 (3); 300, 2 (4); 300, 10 (5); 400, 3 (6); необлученная поверхность (7)

Из полученных данных следует, что восстановление кристаллической фазы происходило после очередного этапа нагревания при T = 400 °C в течение 3 ч при общем времени 19 ч (200, 300, 400 °C).

Из результатов испытаний керамик на основе фаз поллуцитоподобного облучении ускоренными строения при ионами ксенона следует, что определяющую роль в формировании радиационных дефектов играет потеря энергии на ионизацию вещества. Аморфизация материала, вызываемая облучением высокоэнергетическими ионами ксенона, свидетельствовало о радиационной чувствительности керамики к воздействию тяжелых заряженных частиц.

#### 4.3. Гидролитическая устойчивость

Гидролитическую устойчивость керамических образцов состава Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] изучали в статическом при T = 25 и 90 °C и динамическом (экстрактор Сокслета, T = 90 °C) режимах с использованием в качестве выщелачивателя дистиллированной и минерализованной воды. Химический состав минерализованной воды (концентрация ионов, мг/л) при pH = 7.5: Ca<sup>2+</sup> – 40–70, Mg<sup>2+</sup> – 10–40, Na<sup>+</sup> – 20–30, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 200–300, Cl<sup>-</sup> – <25, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – <50. Общая минерализация 400–500 мг/л.

Испытания проводили в течение 28 сут по ГОСТ Р 52126-2003 [167]. Пробы для анализа отбирали через 1, 3, 7, 10, 15, 21, 28 сут с заменой контактного раствора. Элементный состав в них определяли методом ААС. По найденным значениям концентрации Cs строили кинетические кривые нормализованной потери массы (NL) (рисунок 43а), по которым рассчитывали скорости выщелачивания. Их зависимости от времени приведены на рисунке 436. Значения достигнутых минимальных скоростей выщелачивания представили в таблице 18.



Рисунок 43. Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Зависимости нормализованной потери массы Cs от времени (а) и скорости выщелачивания Cs от времени (б). Статический режим: дистиллированная вода, T = 25 °C (1); дистиллированная вода, T = 90 °C (2); минерализованная вода, T = 25 °C (3); минерализованная вода, T = 90 °C (4).

Динамический режим: дистиллированная вода,  $T = 90 \degree C$  (5)

Таблица 18. Минимальные скорости выщелачивания цезия R<sub>min</sub>, г/(см<sup>2</sup>·сут) на 28-е сутки

Режим	Выщелачиватель	T, ℃	$R_{min}$ , г/(см <sup>2</sup> ·сут)
Статический	Дистиллированная	25	$8.0 \cdot 10^{-4}$
	вода	90	$6.0 \cdot 10^{-4}$
	Минерализованная	25	4.6·10 <sup>-5</sup>
	вода	90	3.0·10 <sup>-5</sup>
Динамический	Дистиллированная вода	90	1.1.10-3

Из этих результатов следует, что 1) скорость выщелачивания цезия  $R_{min}$  практически не менялась с повышением температуры от 25 до 90 °C в статическом режиме испытаний в дистиллированной воде; 2) аналогичную картину наблюдали для системы с минерализованной водой, режим статический; 3) при переходе от дистиллированной воды как выщелачивающей среды к минерализованной имело место уменьшение значений  $R_{min}$  для обоих температурных режимов, 25 и 90 °C. Последнее может быть объяснено, если

предположить образование труднорастворимого карбонатного осадка с Mg, Ca на поверхности керамического образца, за счет чего происходило уменьшение доступной для контакта с жидкой фазой поверхности, и, следовательно, доступной реакционной поверхности. В результате скорость выщелачивания как кинетическая характеристика процесса в гетерогенной системе, зависящая от величины этой поверхности, уменьшалась.

Образцы после гидролитических испытаний сохраняли свою форму, некоторые поменяли цвет (рисунок 44).



Рисунок 44. Образцы после гидролитических испытаний

Фазовый состав керамических образцов 1-4 и 6 после гидролитических испытаний в приведённых режимах не изменился (рисунок 45). На рентгенограмме образца 5 (минерализованная вода, T = 90 °C) появились рефлексы отражения фазы (Mg<sub>0.06</sub>Ca<sub>0.94</sub>)CO<sub>3</sub>, что находилось в согласии с данными по выщелачиванию в системе с минерализованной водой и предлагаемым выше объяснением этого явления.



Рисунок 45. Данные РФА поверхности образцов после гидролитических испытаний. Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Статический режим, дистиллированная вода, T = 25 °C (1); статический режим, дистиллированная вода, T = 90 °C (2); динамический режим, дистиллированная вода, T = 90 °C (3); статический режим, минерализованная вода, T = 25 °C (4); статический режим, минерализованная вода, T = 90 °C (5); исходный образец (6). \* – (Mg<sub>0.06</sub>Ca<sub>0.94</sub>)CO<sub>3</sub> (89-1305)

#### ГЛАВА 5

# ПЕРЕРАБОТКА ФЕРРОЦИАНИДНЫХ ОСАДКОВ С ЦЕЗИЕМ В КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛЛУЦИТА

Основываясь на изложенных результатах, выполнили работы по получению и исследованию керамических материалов со структурой поллуцита для последующего отверждения Cs-содержащих отходов, в частности, пироэлектрохимической технологии переработки облученного топлива реакторов на быстрых нейтронах. В качестве растворяющей среды использовали расплавэлектролит LiCl–KCl (41.7:58.3 масс. %), соответствующий по составу технологическому.  $T_{пл.} = 350$  °C. Содержание хлорида цезия в нем составляло 5 масс. %.

Используемый нами подход включал этапы:

1. Осаждение цезия из расплава в виде ферроцианидов;

2. Отделение образовавшегося Cs-содержащего осадка от расплава методом магнитной сепарации;

3. Переработка осадка в керамический материал со структурой поллуцита.

Следует отметить, что сорбционная ферроцианидная очистка водных систем от цезия известна, в т.ч. с отделением отработанного сорбента от жидкой фазы методом магнитной сепарации [173-175]. Использование ферроцианидов в расплавах для аналогичных целей до настоящего времени не изучалось, в т.ч. в системах пироэлектрохимической технологии регенерации облученного топлива в расплаве LiCl–KCl.

При этом в расплав вводили либо предварительно полученный порошок сорбента K<sub>2</sub>Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>] (аналог «Термоксид-35»), либо реагенты для синтеза ферроцианидного осадка.

Для синтеза сорбента смешивали капля по капле и при постоянном перемешивании 0.5 М водные растворы NiCl<sub>2</sub> и K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в заданных соотношениях. Образовавшийся осадок отделяли от жидкой фазы фильтрованием

и сушили при T = 90 °C в течение 20 ч. Затем вводили его в расплав LiCl–KCl при T = 450–500 °C. Цезий анализировали в пробах расплава, которые отбирали через 10–30 мин в течение 2 ч. После охлаждения затвердевший плав помещали в воду, из образовавшейся водной суспензии отделяли осадок фильтрованием, сушили при T = 90 °C и анализировали его методом РФА.

Из данных анализа установили, что концентрация цезия в отобранных пробах расплава за время t = 2 ч сохранялась такой же, как в исходном расплаве. В осадке присутствовали фазы FeNi<sub>3</sub> (38-0419) и NiO (73-1523) (рисунок 46).



Рисунок 46. Данные РФА. Сорбент K<sub>2</sub>Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Исходный (1), после выдержки в расплаве LiCl–KCl, T = 450 °C (2). 1 – K<sub>2</sub>Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>] (75-0036), 2 – KCl (01-0790), 3 – FeNi<sub>3</sub> (38-0419), 4 – NiO (73-1523)

В другом варианте Cs-содержащий ферроцианид получали непосредственно в расплаве LiCl–KCl при T = 450 °C в атмосфере Ar путем введения в него одного из реагентов NiCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeOCl, а затем добавлением K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Также, как в предыдущем случае, отбирали пробы из расплава и определяли в них содержание цезия методом AAC. В отмытом от затвердевшего плава осадке анализировали фазовый состав методом РФА. Результаты и условия эксперимента при проведении реакций в расплаве приведены в таблице 19.

Таблица 19. Условия и результаты эксперимента. Использование реакций образования ферроцианидных соединений в расплаве LiCl–KCl, T = 450 °C, Ar

У	словия эксперимент	a	Результаты э	ксперимента
Введенные	Время	Содержание Cs в	Содержание Сѕ в	Доля цезия,
реагенты ("+")	термостатирования	исходном	пробе расплава,	перешедшего в
	t, ч	расплаве, % масс.	% масс.	твердую фазу, %
Исходный расплав	1.5	2.47		
+ NiCl <sub>2</sub>	+ 0.5		2.38	
$+ K_4[Fe(CN)_6]$	+ 1.5		1.02	59
	+ 1		1.40	43
Исходный расплав	2	2.47		
$+ AlCl_3$	+ 1		2.22	
$+ K_4[Fe(CN)_6]$	+ 1		0.41	83
	+ 2		0.66	73
Исходный расплав	1.5	1.04		
+ FeCl <sub>3</sub>	+ 0.5		0.92	
$+ K_4[Fe(CN)_6]$	+0.167		0.26	75
	+ 0.5		0.21	80
Исходный расплав	1.5	1.25		
+ FeOCl	+ 0.5		1.17	
$+ K_4[Fe(CN)_6]$	+ 0.5		0.17	86

Как очевидно, формирование ферроцианидов непосредственно в расплаве обеспечивало снижение концентрации цезия в расплаве на 86 % с переходом его в ферроцианидный твердый продукт.

При больших временах выдержки осадка в расплаве (t > 2 ч) происходило постепенное увеличение концентрации цезия в нем вследствие термической деструкции ферроцианидов и она становилась практически исходной при t = 20 ч. Повышение рабочей температуры расплава также увеличивало скорость разложения ферроцианидов. На воздухе процесс деструкции протекал уже при 250 °C.

По данным РФА в осадках установили присутствие фазы со структурой ферроцианида (аналог  $Cs_{16}Fe_4[Fe(CN)_6]_7$ , куб.синг., пр.гр.  $P4_232$  (24-0257) [176]) (рисунок 47).



Рисунок 47. Данные РФА осадков. Ni-содержащий (1), Al-содержащий (2), Fe-содержащий (3-4). hkl – ферроцианидный продукт (аналог Cs<sub>16</sub>Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>7</sub> [176]), 1 – Ni (45-1027), 2 – Fe<sub>3</sub>N (83-0877), 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (89-0688)

На следующем этапе образовавшиеся в расплаве осадки отделяли от расплава с использованием метода магнитной сепарации. Для этого применяли электромагнит с ферритовым сердечником и постоянный неодимовый магнит (сплав на основе редкоземельных металлов – Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B). Установили, что лучшая магнитная восприимчивость была у железосодержащего ферроцианидного осадка.

Следует отметить, что при добавлении в расплав при T = 450 °C безводного хлорида железа (в качестве реагента) происходила частичная его возгонка ( $T_{кип.} = 315$  °C [154]) и, соответственно, потеря. Поэтому последующие эксперименты в расплаве выполняли с использованием оксихлорида железа FeOC1. При этом в расплаве протекала следующая реакция:

3FeOCl  $\longrightarrow$  FeCl<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Данные РФА извлеченного с помощью магнита и отмытого осадка представлены на рисунке 48.



Рисунок 48. Данные РФА. Извлеченный магнитом из расплава осадок ферроцианида. hkl – ферроцианидный продукт (аналог Cs<sub>16</sub>Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>7</sub> [176]), \* – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (89-0688)

По результатам РФА (рисунок 48) при использовании FeOCl наблюдали образование в расплаве магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который усиливал магнитную восприимчивость осадка.

Микроструктуру и химический состав извлеченного из расплава осадка определили с помощью СЭМ и РМА: (KCs)<sub>11</sub>Fe<sub>6</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>10</sub> + 2Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 49).



Рисунок 49. Данные СЭМ (а) и РМА (б) извлеченного осадка

Осадок переводили в химическую форму, благоприятную для последующей изоляции от биосферы. Для этого выбрали вариант формирования фаз со структурой минерала поллуцита. Так как ранее было установлено, что синтез поллуцитоподобных веществ происходит при  $T \ge 600$  °C, то необходимо знать о поведении полученных ферроцианидов при нагревании.

По данным ДСК при T = 580 °С начиналось разложение ферроцианидов (рисунок 50). При этом имело место выделение газовой фазы. Ее состав анализировали методом ИК спектроскопии. Установили образование углекислого газа и азота (рисунок 51).



Рисунок 50. Данные ДСК. Ферроцианидный осадок



Рисунок 51. Данные ИК спектроскопии газовой фазы

По данным РФА термостатирование ферроцианидов при T = 600 °C в течение 5 ч в инертной атмосфере или на воздухе, привело к их разложению (рисунок 52).



Рисунок 52. Данные РФА. Ферроцианидный осадок: исходный (1); после термостатирования на воздухе, T = 600 °C, t = 5 ч (2); в атмосфере Ar, T = 600 °C, t = 5 ч (3). hkl – ферроцианидный продукт (аналог Cs<sub>16</sub>Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>7</sub> [176]), 1 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (89-0688), 2 – CsNO<sub>3</sub> (09-0403), 3 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (05-0637), 4 – CsCN (02-1442)

Основываясь на полученных результатах, для перевода ферроцианидных осадков в материалы со структурой поллуцита выбрали метод твердофазного синтеза при начальной температуре термообработки 600 °C.

Порошок выделенного ИЗ расплава ферроцианида смешивали с необходимыми структурообразующими реагентами: MgHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, AlPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, агатовой Диспергировали ступке H<sub>2</sub>BO<sub>2</sub>. смесь В И термостатировали последовательно при T = 600, 800 и 1000 °C в течение 10 ч на каждой стадии.

С целью определения оптимальных условий синтеза процесс проводили при различных соотношениях реагентов и в различных условиях: на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме. В результате получили 4 композита, отличающиеся составом и условиями термообработки (газовая среда):

Композит A – на воздухе, MgHPO<sub>4</sub>· $H_2O$  + AlPO<sub>4</sub>· $3H_2O$ ;

Композит Б – на воздухе, MgHPO<sub>4</sub>· $H_2O$  + AlPO<sub>4</sub>· $3H_2O$  +  $H_3BO_3$ ;

Композит B – в атмосфере Ar, MgHPO<sub>4</sub>· $H_2O$  + AlPO<sub>4</sub>· $3H_2O$  +  $H_3BO_3$ ;

Композит  $\Gamma$  – в вакууме, MgHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + AlPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Данные РФА свидетельствовали об образовании композитных материалов, содержащих фазу поллуцита (рисунок 53).



Рисунок 53. Данные РФА. Композитные материалы, полученные из ферроцианидов. Термостатирование: на воздухе (а, б), в атмосфере Ar (в), в вакууме (г). hkl – фаза поллуцита (аналог Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [147]), 1 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (33-0664), 2 – Fe (65-4899)

Из этих результатов нашли оптимальное соотношение реагентов, при котором процесс протекает за меньший интервал времени и при меньшей температуре. Условиями являются использование 10 %-го избытка структурообразующих реагентов MgHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, AlPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> по отношению к Cs-содержащему ферроцианиду. В данном случае борная кислота являлась модифицирующей добавкой, которая позволяла получить композитный материал при меньшей температуре. Так, композит А формировался при 1000 °C, композит Б при добавлении H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – при 800 °C.

По данным РФА (рисунок 53) в качестве дополнительных фаз, в зависимости от условий, наблюдали присутствие оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или металлического железа. По данным СЭМ и РМА установили микроструктуру и элементный состав композитов и рассчитали их экспериментальный состав (рисунок 54):

Композит A – K<sub>3</sub>Cs<sub>5</sub>[Mg<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>P<sub>12</sub>O<sub>48</sub>] + 3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + AlPO<sub>4</sub>, Композит Б – K<sub>3</sub>Cs<sub>5</sub>[Mg<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>P<sub>12</sub>O<sub>48</sub>] + 18Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2AlPO<sub>4</sub>, Композит B – K<sub>2.5</sub>Cs<sub>6.5</sub>[Mg<sub>9</sub>Al<sub>4.5</sub>P<sub>13.5</sub>O<sub>54</sub>] + 10Fe, Композит  $\Gamma$  – KCs<sub>5</sub>[Mg<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>P<sub>9</sub>O<sub>36</sub>] + 3Fe + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2AlPO<sub>4</sub> + Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



Рисунок 54. Данные СЭМ (а, в, д, ж) и РМА (б, г, е, и). Композит А (а, б); композит Б (в, г); композит В (д, е); композит Г (ж, и)

Следует отметить, что в инертной атмосфере в композите В при термообработке образовывалось металлическое железо. В соответствии с картой элементов в нем (рисунок 55) оно распределено мелкими частицами по всему объему. Присутствие металлического железа должно способствовать улучшению прочностных характеристик, а также увеличить теплопроводность данного композиционного материала, что важно для отвода радиогенного тепла.





100µm

На следующем этапе на основе порошков композитов получили керамики методом SPS. Диаграммы и условия спекания представлены на рисунке 56 и в таблице 20.

106



Рисунок 56. Диаграммы спекания полученных композитов

Таблица 20. Условия спекания композитных материалов

Образец	Т <sub>спек.</sub> , °С	t <sub>спек.</sub> , мин
Композит А	700	3.5
Композит Б	600	2
Композит В	550	1.5
Композит Г	600	2

Для соединений со структурой поллуцита ранее (п. 3.4) нами были приготовлены керамические образцы с достигнутыми относительными плотностями до 99.5 %. При спекании керамик из полученных композитов характеристики улучшились. Уменьшились температура и время спекания. Температура спекания находилась в интервале T от 550 до 700 °C, время t – от 1.5 до 3.5 мин. Такие факты позволяют рекомендовать данный метод для получения керамических материалов из порошковых композитов за короткий интервал времени.

#### выводы

1. При разработке новых материалов с высоким содержанием цезия вида Cs[BR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], где B, R – элементы в степенях окисления +2 и +3, использовали принципы кристаллохимического моделирования составов фосфорсодержащих соединений со структурой минерала поллуцита.

2. Разработали и оптимизировали методику синтеза порошковых соединений Cs[MgR<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>], R = B, Al, Fe. Провели исследование процессов, протекающих при их синтезе, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа.

3. Синтезировали твердые растворы соединений рядов вида  $A_xCs_{(1-x)}[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , A = Na, K, Rb; R = B, Al, Fe;  $0 \le x \le 1$  и  $Cs[Mg(B_xAl_yFe_z)_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , x + y + z = 1 в форме порошков золь-гель методом.

4. Для характеризации порошков использовали методы анализа: РФА и ДСК. Установили, что кристаллизация полученных соединений и твердых растворов происходила в структурном типе поллуцита, куб. синг., пр.гр. I4<sub>1</sub>32. Определили границы существования твердых растворов.

5. Выполнили структурные исследования соединений  $Cs[MgR_{0.5}P_{1.5}O_6]$ , R = B, Al, Fe методом ИК спектроскопии и полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Определили их строение. Установили, что данные соединения относятся к классу гетерополифосфатов или сложных оксидов.

Синтезировали керамические образцы с высокой относительной плотностью и высокими прочностными характеристиками методом высокоскоростного электроимпульсного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS). Достигнутые значения: относительная плотность 98–99.5 %, микротвердость 2.8–3.6 ГПа, коэффициент трещиностойкости 0.34–0.39 МПа⋅м<sup>1/2</sup>. Оптимальные режимы спекания керамик: T = 700–960 °C, t = 3–5 мин.

7. Установили пределы термической устойчивости приготовленных фаз. Соединение Cs[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] плавилось при T = 910 °C, образцы Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] и Cs[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] сохраняли свой фазовый состав при 1200 °C. Изучили
зависимости изменения параметров элементарной ячейки этих соединений от температуры в интервале  $-100 \le T \le 800$  °C. Рассчитали коэффициенты теплового расширения методом терморентгенографии. Они имели значения от  $5.8 \cdot 10^{-6}$  до  $1.65 \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup>.

8. Для соединения Cs[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] изучили поведение под действием ускоренных заряженных ионов <sup>132</sup>Xe<sup>+24</sup>, E = 167 МэВ на циклотроне. Выполнили анализ влияния величины флюенса при облучении на поведение материала. Установили, что полная аморфизация имела место при флюенсе  $\Phi = 1.2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Сечение метамиктизации D = 80±10 нм<sup>2</sup>.

Изучили 9. гидролитическую устойчивость керамики состава  $Cs[MgAl_{0.5}P_{1.5}O_6]$  в статическом (T = 25 и 90 °C) и динамическом (экстрактор Сокслета, T = 90 °C) режимах с использованием в качестве выщелачивателя дистиллированной и минерализованной воды, соответственно. Минимальная  $3.0 \cdot 10^{-5}$  г/(см<sup>2</sup> · сут) достигнутая скорость выщелачивания Cs составила (минерализованная вода, T = 90 °C).

10. Разработали ферроцианидную технологию очистки расплаваэлектролита LiCl–KCl (эвтектический состав,  $T_{pa6.} = 450$  °C) от цезия с последующим извлечением полученного осадка методом магнитной сепарации и переведением его в композитный материал, основной фазой которого является фаза со структурой поллуцита. Достигнутая степень очистки составила 86 % при продолжительности процесса от 10 мин до 2 ч. Получили керамические материалы из порошков этих композитов методом SPS. Оптимальные режимы спекания керамик составили: T = 550–700 °C, t = 1.5–3.5 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации».

 Semenov, B. Progress towards the demonstration of safe disposal of spent fuel and high level radioactive waste: a critical issue for nuclear power / B.Semenov, M. Bell // Geological disposal of spent fuel and high level and alpha bearing wastes. Vienna: IAEA. – 1993. – P. 3–8.

 Булатов, В.И. Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: библиогр. обзор в 3 ч: ч. 2: Хранение радиоактивных отходов / В.И. Булатов, Т.А. Калюжная, Л.И. Кузубова, О.Л. Лаврик. – Новосибирск, 1998. – 229 с.

4. СП 2.6.6.1168-02 «Основные санитарные правила по обращению с радиоактивными отходами» (СПОРО-2002).

5. Лизин, А.А. Исследования в ОАО «ГНЦ НИИАР» по обращению с высокоактивными отходами пирохимических процессов / А.А. Лизин, С.В. Томилин, В.М. Чистяков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2014. – Т. 78. – № 3. – С. 96–114.

6. Волк, В.И. Возможность переработки нитридного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах комбинированной (пиро + гидро) технологией / В.И. Волк, А.Ю. Шадрин, С.Н. Веселов, К.Н. Двоеглазов, А.А. Жеребцов, О.В. Шмидт, А.Ю. Кузнецов, П.П. Полуэктов // Вестник РАЕН. – 2012. – № 4. – С. 60–67.

Orlov, V.V. The closed on-site fuel cycle of the BREST reactors / V.V. Orlov,
 A.I. Filin, A.V. Lopatkin, A.G. Glazov, L.P. Sukhanov, V.I. Volk, P.P. Poluektov, O.A.
 Ustinov, M.T. Vorontsov, V.F. Leontiev, R.S. Karimov // Progress in Nuclear Energy. –
 2001. – V. 47. – No. 1–4. – P. 171–175.

8. Швецов, В. Трансмутация отработанного ядерного топлива и радиоактивных отходов – один из вариантов стратегического развития атомной отрасли / В. Швецов // Дубна. – 2003. – 7 февраля. – № 6.

Ахмедзянов, В.Р. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие
 / В.Р. Ахмедзянов, Т.Н. Лащенова, О.А. Максимова: под ред. А.А. Касьяненко. –
 М.: ИАЦ «Энергия», 2008. – 264 с.

 Ringwood, A.E. Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Wastes: A New Strategy / A.E. Ringwood. – Canberra, Ausatralia: Australian Nuclear University Press, 1978. – 64 p.

 Ringwood, A.E. Immobilization of High-Level Nuclear Reactor Wastes in SYNROC: A Current Appraisal / A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. Hibberson, A. Major // Nucl. and Chem. Waste Manag. – 1981. – V. 2. – P. 287–305.

Ringwood, A.E. SYNROC / A.E. Ringwood, S.E. Kesson, K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm // In book: Radioactive waste forms for the future / Ed. W. Lutze, R.C. Ewing. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. – P. 233–234.

Коновалов, Э.Е. Иммобилизация высокоактивных отходов в минералоподобные материалы с применением СВС-процесса / Э.Е. Коновалов, С.В. Юдинцев, Б.С. Никонов // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2007. – № 1. – С. 23–33.

14. Минералы: Справочник. Т. 5: Каркасные силикаты. Вып. 2: Фельдшпатоиды
/ гл. ред. Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий; отв. ред. Н.Н. Мозгова, М.Н. Соколова. – М.:
Наука, 2003. – 379 с.

15. Котельников, А.Р. Фазовое превращение цеолита в полевой шпат – способ создания алюмосиликатных матриц для связывания радионуклидов / А.Р. Котельников, А.М. Бычков, В.Н. Зырянов, Г.М. Ахмеджанова, О.Т. Гавлина // Геохимия. – 1995. – № 10. – С. 1527–1532.

Котельников, А.Р. Минералы и их твердые растворы – матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов / А.Р. Котельников, Г.М. Ахмеджанова, В.А. Суворова // Геохимия. – 1999. – № 2. – С. 192–199.

17. Merlino, S. Feldspathoids: their average and real structures / S. Merlino // In book: Feldspars and Feldspathoids / Ed. W.L. Brown. – Netherlands: Springer, D. Reidel Publishing Company, 1984. – P. 435–470.

Edgar, A.D. Chemistry, occurrence and paragenesis of feldspathoids: a review /
 A.D. Edgar // In book: Feldspars and Feldspathoids / Ed. W.L. Brown. – Netherlands:
 Springer, D. Reidel Publishing Company, 1984. – P. 501–532.

19. Ortega, L.H. Pollucite and feldspar formation in sintered bentonite for nuclear waste immobilization / L.H. Ortega, M.D. Kaminski, S.M. McDeavitt // Applied Clay Science. – 2010. – V. 50. – P. 594–599.

20. Зарипов, А.Р. Синтез и изучение физико-химических свойств фосфатов со структурой тридимита как перспективных материалов для изготовления цезиевых радиоизотопных источников / А.Р. Зарипов, О.М. Слюнчев, В.А. Орлова, Д.Д. Галузин, П.В. Сизов, С.И. Ровный, В.И. Петьков // Вопр. радиац. безопасности. – 2006. – № 2. – С. 18–28.

21. Asabina, E.A. Thermodynamic properties of caesium–magnesium monophosphate / E.A. Asabina, A.R. Zaripov, V.I. Pet'kov, A.V. Markin, K.V. Kir'yanov, N.N. Smirnova, S.I. Rovny // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – V. 40. – P. 653–660.

22. Зарипов, А.Р. Синтез и строение CsLi<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> / А.Р. Зарипов, Е.А. Асабина, В.И. Петьков, В.С. Куражковская, С.Ю. Стефанович, С.И. Ровный // Ж. неорг. хим. – 2008. – Т. 53. – № 6. – С. 932–937.

23. Pet'kov, V.I. Tridymite type phosphates of cesium and divalent metals: synthesis and characterization of powder and ceramic samples / V.I. Pet'kov, I.V. Korchemkin, E.A. Asabina, V.N. Chuvil'deev, M.S. Boldin // Physics Procedia. – 2013. – V. 44. – P. 177–184.

Orlova, M. Low temperature phase transition and crystal structure of CsMgPO<sub>4</sub> / M. Orlova, S. Khainakov, D. Michailov, L. Perfler, C. Langes, V. Kahlenberg, A. Orlova // J. Sol. State Chem. – 2015. – V. 221. – P. 224–229.

25. Корчемкин, И.В. Иммобилизация цезия в фосфатную керамику со структурой β-тридимита / И.В. Корчемкин, М.С. Болдин // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 1 (1). – С. 104–109.

26. Orlova, M. Re-determination of four  $CsCoPO_4$  crystal structures from singlecrystal diffraction data / M. Orlova, H. Kruger, V. Kahlenberg, D. Michailov, A. Orlova // In Book of Abstracts of 30-th European Crystallographic Meeting, 28 August – 1-th September 2016. Congress Centre Basel, Switzerland. Acta Cryst. A. – 2016. – V. 72. – P. s277.

27. Орлова, А.И. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических [тип NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 1. Кристаллохимические исследования / А.И. Орлова, В.А. Орлова, А.В. Бучирин, А.И. Бескровный, В.С. Куражковская // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 203–212.

28. Орлова, А.И. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических [тип NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] и кубических (тип лангбейнита) фосфатах. 2. Свойства: поведение при нагревании, в водных растворах и расплавах солей / А.И. Орлова, В.А. Орлова, А.В. Бучирин, К.К. Корченкин, А.И. Бескровный, В.Т. Демарин // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 213–218.

29. Орлова, А.И. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов / А.И. Орлова, А.К. Корытцева, Е.Е. Логинова // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. – № 1. – С. 48–57.

30. Лизин, А.А. Ортофосфаты со структурой лангбейнита для иммобилизации щелочных катионов солевых отходов пирохимических процессов / А.А. Лизин, С.В. Томилин, О.Е. Гневашов, А.Н. Лукиных, А.И. Орлова // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 527–533.

Зарипов, А.Р. Синтез и исследование фосфата Cs<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / А.Р.
Зарипов, В.А. Орлова, В.И. Петьков, О.М. Слюнчев, Д.Д. Галузин, С.И. Ровный // Ж. неорг. хим. – 2009. – Т. 54. – № 1. – С. 47–52.

32. Ogorodnyk, I.V. Equilibrium langbeinite-related phosphates  $Cs_{1+x}Ln_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (Ln = Sm–Lu) in the melted systems  $Cs_2O-P_2O_5-LnF_3-ZrF_4$  / I.V. Ogorodnyk, I.V. Zatovsky, N.S. Slobodyanik, O.V. Shishkin, K.V. Domasevitch // Acta Cryst. Section B. – 2007. – V. 63. – P. 819–827. 33. Трубач, И.Г. Фазообразование и новые соединения в системе сложных ортофосфатов калия, циркония и элементов в степени окисления +1, +2 и +3: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Трубач Илья Геннадьевич. – Н.Новгород, 2003. – 24 с.

34. Aubin-Chevaldonnet, V. Preparation and characterization of  $(Ba,Cs)(M,Ti)_8O_{16}$  $(M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Mg^{2+})$  hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization / V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, A. Dannoux, D. Gourier, T. Charpentier, L. Mazerolles, T. Advocat // J. Nuc. Mater. – 2007. – V. 366. – P. 137–160.

35. Aubin-Chevaldonnet, V. Synthese et stabilite sous irradiation electronique d'une ceramique  $Ba_{1,16}Al_{2,32}Ti_{5,68}O_{16}$  de structure hollandite envisagee pour le confinement de cesium radioactive / V. Aubin-Chevaldonnet, D. Caurant, D. Gourier, T. Charpentier, S. Esnouf // C. R. Chimie. – 2009. – V. 12. – P. 1079–1092.

36. Leinekugel-le-Cocq, A.Y. Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium / A.Y. Leinekugel-le-Cocq, P. Deniard, S. Jobic, R. Cerny, F. Bart, H. Emerich // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 3196–3208.

37. Angeli, F. Chemical durability of hollandite ceramic for conditioning cesium / F.
Angeli, P. McGlinn, P. Frugier // J. Nuc. Mater. – 2008. – V. 380. – P. 59–69.

38. Suzuki-Muresan, T. Studies of (Cs,Ba)-hollandite dissolution under gamma irradiation at 95 °C and at pH 2.5, 4.4 and 8.6 / T. Suzuki-Muresan, J. Vandenborre, A. Abdelouas, B. Grambow, S. Utsunomiya // J. Nuc. Mater. – 2011. – V. 419. – P. 281–290.

39. Шабалин, Б.Г. Железотитанатные голландиты – матрицы для иммобилизации Сs-содержащих радиоактивных отходов: синтез, свойства / Б.Г. Шабалин, Ю.А. Титов, С.Ю. Саенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2012. – Т. 81. – № 5. – С. 75–80.

40. Carter, M.L. Hollandite-rich Ceramic Melts for the Immobilization of Cs / M.L. Carter, E.R. Vance, H. Li // Mater. Res. Soc. Proc. – 2004. – V. 807. – P. 249–254.

41. Carter, M.L. Fabrication, characterization, and leach testing of hollandite,  $(Ba,Cs)(Al,Ti)_2Ti_6O_{16}$  / M.L. Carter, E.R.Vance, D.R.G. Mitchell, J.V. Hanna, Z. Zhang, E. Loi // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17. – No. 10. – P. 2578–2589.

42. Abdelouas, A. Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type: Ba<sub>0.85</sub>Cs<sub>0.26</sub>Al<sub>1.35</sub>Fe<sub>0.77</sub>Ti<sub>5.90</sub>O<sub>16</sub> / A. Abdelouas, S. Utsunomiya, T. Suzuki, B. Grambow, T. Advocat, F. Bart, R.C. Ewing // Am. Mineral. – 2008. – V. 93. – P. 241–247.

43. Burakov, B.E. Development of Fluorapatite as a Waste Form: Final Report / B.E.
Burakov. – Las Vegas, NV: University of Nevada, 2005. – 8 p.

44. Boughzala, K. Etude structurale de britholite au cesium  $Sr_7La_2Cs(PO_4)_5(SiO_4)F_2$  / K. Boughzala, N. Gmati, K. Bouzouita, A. Ben Cherifa, P. Gravereau // C. R. Chimie. – 2010. – V. 13. – P. 1377–1383.

45. Gmati, N. Preparation par mecanosynthese d'apatites strontiques dopees au lanthane et au cesium / N. Gmati, K. Boughzala, A. Chaabene, N. Fattah, K. Bouzouita // C. R. Chimie. – 2013. – V. 16. – P. 712–720.

46. Kryukova, A.I. Structure and hydrolytic stability of apatite crystals containing Cs and Sr / A.I. Kryukova, G.Y. Artem'eva, V.T. Demarin, A.O. Khomyakova // Soviet Radiochemistry. – 1993. – V. 34 (3). – P. 409–413.

47. Wang, J. Incorporation of iodine into apatite structure: a crystal chemistry approach using Artificial Neural Network / J. Wang // Frontiers in Earth Science. – 2015. – V. 3. – Art. 20. – P. 1–11.

Campayo, L. Cesium immobilization into an apatitic structure / L. Campayo, F. Audubert, J.E. Lartigue, D. Bernache-Assollant // J. Mater. Sci. – 2003. – V. 39. – P. 4861–4868.

49. Parent, C.  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , and  $Gd^{3+}$  Ions as Local Probes in the  $Na_xSr_{3-2x}Ln_x(PO_4)_2$ and  $KCaLn(PO_4)_2$  Rare Earth Phosphates / C. Parent, P. Bochu, A. Daoudi, G. Le Flem // J. Solid State Chem. – 1982. – V. 43. – P. 190–195.

50. Keller, L.P. Crystal chemistry of  $ABC(PO_4)_2$  phases (A = K, Rb, Cs; B = Ca, Sr; C = Ln and Bi) with the hexagonal LaPO<sub>4</sub> structure / L.P. Keller, G.J. McCarthy, R.G. Garvey // Mater. Res. Bull. – 1985. – V. 20. – P. 459–462.

51. Campayo, L. Synthesis study of alkaline-bearing rare earth phosphates with rhabdophane structure / L. Campayo, F. Audubert, D. Bernache-Assollant // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 2663–2669.

52. Campayo, L. Study of a phosphate-based material with rhabdophane structure for caesium immobilization: Synthesis, sintering and leaching behaviour / L. Campayo, F. Audubert, J.-E. Lartigue, S. Botuha, D. Bernache-Assollant // J. Nuc. Mater. – 2008. – V. 374. – P. 101–108.

Ewing, R.C. Nuclear waste forms for actinides / R.C. Ewing // P. Natl. Acad. Sci.
 USA. – 1999. – V. 96. – P. 3432–3439.

54. Богданов, Р.В. Изучение возможности включения высокорадиоактивных отходов в керамические матрицы на основе естественных горных пород / Р.В. Богданов, Р.А. Кузнецов, А.С. Сергеев и др. // Радиохимия. – 1994. – Т. 36. – № 5. – С. 470–479.

55. Burakov, B.E. Synthesis and investigation of Pu-doped single crystal zircon, (Zr, Pu)SiO<sub>4</sub> / B.E. Burakov, J.M. Hanchar, M.V. Zamoryanskaya, V.M. Garbuzov, V.A. Zirlin // Radiochim. Acta. – 2002. – V. 90. – P. 95–97.

56. Юдинцева, Т.С. Изучение синтетических ферритных гранатов в связи с проблемой иммобилизации актинидных отходов / Т.С. Юдинцева // Геол. руд. мест. – 2005. – V. 47. – № 5. – С. 444–450.

57. Dacheux, N. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability / N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor // Am. Mineral. – 2013. – V. 98. – P. 833–847.

58. Boatner, L.A. Monazite / L.A. Boatner, B.C. Sales // In book Radioactive waste forms for the future: Ch. 8. / Ed. W. Lutze, R.C. Ewing. – Amsterdam: Nord Holland Physic Publishing, 1988. – P. 495–564.

59. Burakov, B.E. Crystalline materials for actinide immobilization / B.E. Burakov,
M.I. Ojovan, W.E. Lee // London, UK: Imperial College Press, 2011. – Materials for
Engineering. – V. 1. – 197 p.

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

 Орлова, А.И. О синтезе и радиационной устойчивости фосфатов структуры NZP, содержащих f-элементы / А.И. Орлова, Ю.Ф. Волков, Р.Ф. Мелкая, Л.Ю. Мастерова, И.А. Куликов, В.А. Алферов // Радиохимия. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 295–298.

62. Scheetz, B.E. Sodium Zirconium-phosphate (NZP) as a Host Structure for Nuclear Waste Immobilization: A Review / B.E. Scheetz, D.K. Agrawal, E. Breval, R. Roy // Waste Management. – 1994. – V. 14. – P. 489–505.

63. Hawkins, H.T. Preparation of Monophasic [NZP] Radiophases: Potential Host Matrices for the Immobilization of Reprocessed Commercial High-Level Wastes / H.T. Hawkins, B.E. Scheetz, G.D. Guthrie Jr. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX / Ed. W.J. Gray, I.R. Triay. – PA: Materials Research Society, 1997. – P. 387–394.

64. Roy, R. [NZP], A New Radiophase for Ceramic Nuclear Waste Forms / R. Roy,
E.R. Vance, J. Alamo // Mater. Res. Bull. – 1982. – V. 17. – P. 585–589.

65. Zyryanov, V.N. Comparison of Sodium Zirconium Phosphate-Structured HLW forms and Synroc for High-Level Nuclear Waste Immobilization / V.N. Zyryanov, E.R. Vance // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX / Ed. W.J. Gray, I.R. Triay. – PA: Materials Research Society, 1997. – P. 409–416.

66. Орлова, А.И. Керамические фосфатные матрицы для высокоактивных отходов. Поведение в гидротермальных условиях / А.И. Орлова, В.Н. Зырянов, А.Р. Котельников, В.Т. Демарин, Е.В. Ракитина // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 6. – С. 120–126.

67. Orlova, A.I. Investigation of Plutonium, Americium and Curium Phosphates as a Basis for Inclusion into Kosnarite-type Ceramic Waste Worms / A.I. Orlova, A.A. Charlamova, Yu.F. Volkov // Review of Excess Weapons Plutonium Disposition, LLNL Contract Work in Russia / Ed. L.J. Jardine, G.B. Borisov. – Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Annual Meeting for Coordination and Review of LLNL Contract Work, State Regional Education Center, St. Petersburg, Russia, Jan. 14–18, 2002. – P. 407–418.

68. Орлова, А.И. Изоморфизм в кристаллических фосфатах структурного типа NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и радиохимические проблемы / А.И. Орлова // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – № 5. – С. 385–403.

69. Быков, Д.М. Америций и плутоний в фосфатах тригонального строения (тип NZP) Ат<sub>1/3</sub>[Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] и Pu<sub>1/4</sub>[Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] / Д.М. Быков, А.И. Орлова, С.В. Томилин, А.А. Лизин, А.Н. Лукиных // Радиохимия. – 2006. – Т. 48. – № 3. – С. 211–216.

70. Orlova, A.I. Phosphate  $Ca_{1/4}Sr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$  of the NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> type: synthesis of a dense ceramic material and its radiation testing / A.I. Orlova, V.Yu. Volgutov, D.A. Mikhailov, D.M. Bykov, V.A. Skuratov, V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, M.S. Boldin, N.V. Sakharov // J. Nuc. Mater. – 2014. – V. 441. – P. 232–239.

71. Bohre, A. Crystal Chemistry of Immobilization of Tetravalent Ce and Se in Ceramic Matrix of Sodium Zirconium Phosphate / A. Bohre, O.P. Shrivastava, K. Awasthi // Phys. Chem. Res. – 2014. – V. 2. – No. 1. – P. 21–29.

Vereshchagina, T.A. A novel layered zirconium molybdate as a precursor to a ceramic zirconomolybdate host for lanthanide bearing radioactive waste / T.A. Vereshchagina, E.V. Fomenko, N.G. Vasilieva, L.A. Solovyov, S.N. Vereshchagin, Zh.G. Bazarova, A.G. Anshits // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 2001–2007.

73. Верещагина, Т.А. Микросферические сорбенты на основе ценосфер для иммобилизации жидких радиоактивных отходов в минералоподобной форме: дис.
... д-ра. хим. наук: 05.17.01 / Верещагина Татьяна Александровна. – Красноярск, 2013. – 375 с.

74. National Research Council. Waste Forms Technology and Performance: Final Report. – Washington, D.C.: National Academies Press, 2011. – 308 p.

75. Папынов, Е.К. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик / Е.К. Папынов, О.О. Шичалин, В.Ю. Майоров, И.А. Ткаченко, А.В. Голуб, И.Г. Тананаев, В.А. Авраменко // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 6. С. 15–30.

76. Tokita, M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology / M. Tokita // J. Soc. Powder. Technol. Jpn. – 1993. – V. 30. – P. 790–804.

77. Suárez, M. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials / M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas, H.U. Kessel, J. Hennicke, R. Kirchner, T. Kessel // In book: Sintering Applications / Ed. B. Ertug. – Croatia: InTech, 2013. – P. 319–342.

78. Токита, М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) / М. Токита // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 3–4. – С. 80–85.

79. Волков, Ю.Ф. Систематика и кристаллохимические аспекты неорганических соединений с одноядерными тетраэдрическими оксоанионами: монография / Ю.Ф. Волков, А.И. Орлова. – Димитровград: ФГУП ГНЦ РФ НИИАР, 2004. – 286 с.

80. Montel, J.-M. Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste / J.-M. Montel // C. R. Geoscience. – 2011. – V. 343. – P. 230–236.

81. Sljukic, M. Preparation and Crystallographic Data of Phosphates with Common Formula  $M^{I}M_{2}^{IV}(PO_{4})_{4}$  (M<sup>I</sup>-Li, Na, K, Rb, Cs;  $M^{IV}$ -Ti, Zr, Hf) / M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic, S. Scavnicar // Croat. Chem. Acta. – 1967. – V. 39. – No. 2. – P. 145–148.

82. Орлова, А.И. Получение и изучение строения комплексных ортофосфатов циркония и щелочных элементов. Циркониевые фосфаты цезия и натрия / А.И. Орлова, В.И. Петьков, О.В. Егорькова // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – № 1. – С. 15–21.

Куражковская // Ж. неорг. хим. – 2009. – Т. 54. – № 6. – С. 894–904.

84. Самойлов, С.Г. Тепловое расширение двойных фосфатов щелочных металлов и гафния / С.Г. Самойлов, А.И. Крюкова, Г.Н. Казанцев, Г.Ю. Артемьева
// Неорг. мат. Изв. РАН. – 1992. – Т. 28. – № 10/11. – С. 2197–2202.

85. Asabina, E.A. Synthesis, Structural Study and Thermal Expansion of Cesium Dititanium Tris(phosphate) / E.A. Asabina, V.I. Pet'kov // Eurasian Chem. Technol. J. – 2010. – V. 12. – No. 3–4. – P. 189–194.

86. Lenain, G.E. Low thermal expansion of alkali-zirconium phosphates / G.F. Lenain, H.A. McKinstry, S.Y. Limaye, A. Woodward // Mat. Res. Bull. – 1984. – V. 19. – P. 1451–1456.

87. Miyazaki, H. Thermal Expansion of  $NaZr_2(PO_4)_3$  Family Ceramics in a Low-Temperature Range / H. Miyazaki, I. Ushiroda, D. Itomura, T. Hirashita, N. Adachi, T. Ota // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 47. – No. 9. – P. 7262–7265.

88. Orlova, A.I. Ultralow thermal expansion in the Cs-Ln-Zr and M-Hf phosphates
(Ln = Pr, Sm, Gd; M = Na, K, Rb, Cs) / A.I. Orlova, G.N. Kazantsev, S.G. Samoilov //
High Temp. – High Press. – 1999. – V. 31. – No. 1. – P. 105–111.

89. Крюкова, А.И. Кристаллические фосфаты семейства NaZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
Радиационная устойчивость / А.И. Крюкова, И.А. Куликов, Г.Ю. Артемьева, О.В.
Печеневская, В.А. Алферов // Радиохимия. – 1992. – Т. 34. № 6. – С. 82–89.

90. Vance, E.R. X-ray diffraction and leaching of  $CsAlSi_5O_{12}$  and  $CsZr_2(PO_4)_3$  irradiated by argon (3 MeV) ions / E.R. Vance, L. Cartz, F.G. Karioris // J. Mater. Sci. – 1984. – V. 19. – P. 2943–2947.

91. Morgan, P.E.D. High-Alumina Tailored Nuclear Waste Ceramics / P.E.D.
Morgan, D.R. Clarke, C.M. Jantzen, A.B. Harker // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – V. 64.
– No. 5. – P. 249–258.

92. Morgan, P.E.D. The Magnetoplumbite Crystal Structure as a Radwaste Host / P.E.D. Morgan, E.H. Cirlin // Comm. Am. Ceram. Soc. – 1982. – V. 65. – No 7. – P. C-114–C-115.

93. Strunz, H. Die chemische Zusammensetzung von Pollucit / H. Strunz // Z. Kristallogr. – 1936. – Bd. 95. – S. 1–8.

94. Fleischer, M. Dehydration of pollucite / M. Fleischer, C.J. Ksanda // Am. Mineral. – 1940. – V. 25. – P. 666–672.

95. Cerny, P. The present status of the analcime-pollucite series / P. Cerny // Canadian Mineralogist. – 1974. – V. 12. – P. 334–341.

96. Teertstra, D.K. Compositional heterogeneity of pollucite from High Grade Dyke, Maskwa Lake, southeastern Manitoba / D.K. Teertstra, P. Cerny, R. Chapman // Canadian Mineralogist. – 1992. – V. 30. – P. 687–697. 97. Teertstra, D.K. First natural occurrences of end-member pollucite: A product of low-temperature reequilibration / D.K. Teertstra, P. Cerny // European Journal of Mineralogy. – 1995. – V. 7. – P. 1137–1148.

98. Фришман, Н.И. Цезиевая и танталовая минерализация в гранитных пегматитах Желтореченской полосы (Украина) / Н.И. Фришман, А.В. Волошин, Я.А. Пахомовский, В.М. Яковлев, Г.М. Савин // Докл. РАН. – 1997. – Т. 353. – № 6. – С. 808–810.

99. Naray-Szabo, S.V. Die struktur des pollucits  $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O / S.V.$  Naray-Szabo // Z. Kristallogr. – 1938. – Bd. 99. – S. 277–282.

100. Newnham, R.E. Crystal structure and optical properties of pollucite / R.E. Newnham // Am. Mineral. – 1967. – V. 52. – P. 1515–1518.

101. Beger, R.M. The crystal structure and chemical composition of pollucite / R.M.
Beger // Z. Kristallogr. – 1969. – Bd. 129. – S. 280–302.

102. Gatta, D.G. On the crystal structure and crystal chemistry of pollucite,  $(Cs,Na)_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot nH_2O$ : A natural microporous material of interest in nuclear technology / D.G. Gatta, R. Rinaldi, G.J. McIntyre, G. Nenert, F. Bellatreccia, A. Guastoni, D.G. Ventura // Am. Mineral. – 2009. – V. 94. – P. 1560–1568.

103. Франк-Каменецкая, О.В. Диссиметризация кристаллических структур натриевых поллуцитов / О.В. Франк-Каменецкая, И.В. Рождественская, И.И. Баннова, А.В. Костицына, Т.Н. Каминская, В.В. Гордиенко // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 4. – С. 698–707.

104. Yanase, I. Tetragonal-to-Cubic Structural Phase Transition in Pollucite by Low-Temperature X-ray Powder Diffraction / I. Yanase, H. Kobayashi, Y. Shibasaki, T. Mitamura // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80. – No. 10. – P. 2693–2695.

105. Yanase, I. Structural phase transition of Na-substituted Cs-leucite compounds in the range 123–1173 K / I. Yanase, K. Ichiyoshi, H. Kobayashi // Solid State Comm. – 2006. – V. 139. – No. 1. – P. 1–4.

106. Gatta, D.G. Elastic behavior and phase stability of pollucite, a potential host for nuclear waste / D.G. Gatta, N. Rotiroti, T. Boffa Ballaran, C. Sanchez-Valle, A. Pavese // Am. Mineral. – 2009. – V. 94. – P. 1137–1143. 107. Sanchez-Valle, C. Single-crystal elastic properties of  $(Cs,Na)AlSi_2O_6 H_2O$  pollucite: A zeolite with potential use for long-term storage of Cs radioisotopes / C. Sanchez-Valle, C.-H. Chio, D.G. Gatta // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – No. 9. – P. 093509.

108. Taylor, W.H. Note on the Structures of Analcite and Pollucite / W.H. Taylor // Z.
Kristallogr. – 1938. – Bd. 99. – S. 283–290.

109. Galli, E. The natural and synthetic phases with the leucite framework / E. Galli,
G. Gottardi, F. Mazzi // Mineralogica et Petrographica Acta. – 1978. – V. 22. – P. 185–
193.

110. Pechar, F. An X-ray diffraction refinement of the crystal structure of natural orthorhombic analcime (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O) / F. Pechar // Zeolites. – 1988. – V. 8. – No. 3. - P. 247-249.

111. Kokotailo, G.T. Zeolite Crystallography / In book: Zeolites: Science and Technology; Ed. F.R. Ribiero et al. – Martinus Nijhoff Publishers, 1984. – P. 83–108.

112. Бакакин, В.В. Квазиполлуциты, их смешанные каркасы, блочный изоморфизм и сверхструктуры / В.В. Бакакин // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 5. – С. 810–816.

113. Логинова, Е.Е. Силикаты со структурой лейцита как экологически безопасные формы иммобилизации цезия и стронция / Е.Е. Логинова, А.И. Орлова, О.В. Шмидт, В.Т. Демарин, Ю.И. Корнейко // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 368–372.

114. Baerlocher, Ch. Atlas of zeolite framework types / Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. – Elsevier, 2007. – 404 p.

115. Torres-Martinez, L.M. Synthesis of  $Cs_2BeSi_5O_{12}$  with a Pollucite Structure / L.M. Torres-Martinez, J.A. Gard, R.A. Howie, A.R. West // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 51. – No. 1. – P. 100–103.

116. Heinrich, A.R. X-ray Rietveld structure determination of  $Cs_2CuSi_5O_{12}$ , a pollucite analogue / A.R. Heinrich, Ch. Baerlocher // Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications. – 1991. – V. 47 (2). – P. 237–241.

117. Bubnova, K.S. Crystal structure and thermal behaviour of boropollucite CsBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
/ K.S. Bubnova, N.K. Stepanov, A.A. Levin, S.K. Filatov, P. Paufler, D.C. Meyer //
Solid State Sciences. - 2004. - V. 6. - P. 629–637.

118. Henderson, C.M.B. An experimental study of the leucite and analcime mineral groups / C.M.B. Henderson, D. Taylor // Progr. Expt. Petr. (NERC). – 1969. – V. 1. – P. 45–50.

119. Bell, A.M.T. Rietveld Studies of Leucite Analogues / A.M.T. Bell, C.M.B.
Henderson, R.J. Cernik // Materials Science Forum. – 1996. – V. 228–231. – P. 765–770.

120. Kohn, S.C. NMR studies of the leucite analogues  $X_2YSi_5O_{12}$ , where X = K, Rb, Cs; Y = Mg, Zn, Cd / S.C. Kohn, C.M.B. Henderson, R. Dupree // Phys. Chem. Mineral. – 1994. – V. 21. – P. 176–190.

121. Henderson, C.M.B. Leucite-pollucite structure-type variability and the structure of a synthetic end-member calcium wairakite  $(CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O) / C.M.B.$  Henderson, A.M.T. Bell, S.C. Kohn, C.S. Page // Mineralogical Magazine. – 1998. – V. 62 (2). – P. 165–178.

122. Henderson, C.M.B. X-ray absorption study of 3d transition-metals and Mg in glasses and analogue crystalline materials in  $AFe^{3+}Si_2O_6$  and  $A_2X^{2+}Si_5O_{12}$ , where A = K, Rb, or Cs and X = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Zn / C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, A.M.T. Bell, G. van Der Laan // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – V. 451. – P. 23–48.

123. Torres-Martinez, L.M. Synthesis and Structure of a New Family of Phases,  $A_2MGe_5O_{12}$ : A = Rb, Cs; M = Be, Mg, Co, Zn / L.M. Torres-Martinez, J.A. Gard, A.R. West // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 53. – No. 3. – P. 354–359.

124. Torres-Martinez, L.M. Pollucite- and Leucite-related Phases:  $A_2BX_5O_{12}$  and  $ACX_2O_6$  (A = K, Rb, Cs; B = Be, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd; C = B, Al, Ga, Fe, Cr; X = Si, Ge) / L.M. Torres-Martinez, A.R. West // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – V. 573. – P. 223–230.

125. Torres-Martinez, L.M. New family of silicate phases with the pollucite structure /
L.M. Torres-Martinez, A.R. West // Z. Kristallogr. – 1986. – V. 175. – P. 1–7.

126. Mazza, D. On the Substitution of Fe and B for Al in the Pollucite (CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) Structure / D. Mazza, M. Lucco-Borlera // J. Eur. Ceram. Society. -1997. - V. 17. - No. 14. - P. 1767-1772.

127. Yanase, I. Thermal property and phase transition of the synthesized new cubic leucite-type compounds / I. Yanase, H. Kobayashi, T. Mitamura // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 1999. – V. 57. – P. 695–705.

128. Yanase, I. Synthesis and thermal expansion of (V, P, Nb)-replaced pollucite / I.
Yanase, Y. Saito, H. Kobayashi // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 811–815.

129. Yanase, I. Low-Thermal-Expansion Properties of Sodium- and Lithium-Substituted Cubic Cesium Leucite Compounds / I. Yanase, S. Tamai, H. Kobayashi // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – V. 86 [8]. – P. 1360–1364.

130. Park, S.-H. Characterization of a New Microporous Lithozincosilicate with ANA Topology / S.-H. Park, H.Gies, B.H. Toby, J.B. Parise // Chem. Mater. – 2002. – V. 14. – P. 3187–3196.

131. Xu, H. Crystal Chemistry and Phase Transitions in Substituted Pollucites along the CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–CsTiSi<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> Join: A Powder Synchrotron X-ray Diffractometry Study / H. Xu, A. Navrotsky, M.L. Balmer, Y. Su // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85 [5]. – P. 1235–1242.

132. Ren, X. Novel CsAl<sub>2</sub>PO<sub>6</sub> of pollucite structure: synthesis and characterization / X.
Ren, S. Komarneni, D.M. Roy // Mat. Res. Bull. – 1990. – V. 25. – P. 665–670.

133. Алой, А.С. Новое соединение CsAlLi<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> со структурой типа поллуцита, образующееся в процессе синтеза и кристаллизации цезийалюмофосфатного стекла / А.С. Алой, Т.И. Кольцова, А.В. Трофименко, А.Г. Тутов // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – № 3. – С. 254–255.

134. Yanase, I. Fabrication of low thermal expansion porous body of cubic cesiumdeficient type pollucite / I. Yanase, S. Tamai, S. Matsuura, H. Kobayashi // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 3173–3179.

135. Krzhizhanovskaya, M.G. Crystal structure and thermal behavior of a new borosilicate with the CAS framework type / M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, W.

Depmeier, S.K. Filatov, V.L. Ugolkov // Micropor. Mesopor. Mater. – 2008. – V. 116. – P. 569–574.

136. He, P. Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin / P. He, D. Jia // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 1812–1818.

137. Balencie, J. Perlite for permanent confinement of cesium / J. Balencie, D. Burger,
J.-L. Rehspringer, C. Estournes, S. Vilminot, M. Richard-Plouet, A. Boos // J. Nuc.
Mater. - 2006. - V. 352. - P. 196–201.

138. Min, L. The study of Cooperation Solidification of Cs based on ZSM-5 zeolite /
L. Min, W. Mingfen, W. Jianchen, Z. Jianhua // Energy Procedia. – 2013. – V. 39. – P.
434–442.

139. Vereshchagina, T.A. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral-like alumosilicate hosts for  $^{135,137}$ Cs and  $^{90}$ Sr / T.A. Vereshchagina, S.N. Vereshchagin, N.N. Shishkina, N.G. Vasilieva, L.A. Solovyov, A.G. Anshits // J. Nuc. Mat. – 2013. – V. 437. – P. 11–18.

140. Тананаев, И.В. Химия ферроцианидов: монография / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков; под. общ. ред. И.В. Тананаева. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

141. Архипов, С.М. Термическое разложение некоторых простых и сложных ферроцианидов щелочных и щелочноземельных металлов на воздухе / С.М. Архипов, Н.И. Кашина, Т.В. Ревзина, В.А. Кузина // Ж. неорг. хим. – 1968. – Т. 13. – № 10. – С. 2668–2674.

142. Сейфер, Г.Б. О термическом разложении ферроцианидов щелочных металлов / Г.Б. Сейфер // Ж. неорг. хим. – 1962. – Т. 7. – № 6. – С. 1242–1246.

143. Орлова, А.И. Кристаллохимический подход при разработке фосфатных материалов для формирования экологически безопасных форм утилизации Сsсодержащих отработанных ферроцианидных сорбентов / А.И. Орлова, Е.Е. Логинова, А.А. Логачева, В.Т. Демарин, О.В. Шмидт, А.Ю. Николаев // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 5. – С. 391–396. 144. Дубровский, В.М. Опыт обращения с отработавшим топливом АЭС в СССР,
включая хранение и транспортирование / В.М. Дубровский // Атомная энергия. –
1983. – Т. 54. – № 4. – С. 293–297.

145. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal processing of BiFeO<sub>3</sub> and CsAl<sub>2</sub>PO<sub>6</sub> / S. Komarneni, V.C. Menon, Q.H. Li, R. Roy, F. Ainger // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – V. 75. – I. 5. – P. 1409–1412.

146. Алой, А.С. Цезий-литийсодержащий алюмофосфат общей формулы Cs<sub>2</sub>LiAl<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> со структурой поллуцита и способ его получения / А.С. Алой, А.В. Трофименко, Т.И. Кольцова, А.Г. Тутов // Патент РФ № 2104933, 1998.

147. Hirst, J.P. High temperature synthesis of a noncentrosymmetric site-ordered cobalt aluminophosphate related to the pollucite structure / J.P. Hirst, J.B. Claridge, M.J. Rosseinsky, P. Bishop // Chem. Commun. – 2003. – V. 6. – P. 684–685.

148. El-Horr, N. Structure d'un Polyphosphate Mixte de Lithium et de Cesium:  $LiCs(PO_3)_2$  / N. El-Horr, M. Bagieu // Acta Cryst. Section C: Crystal Structure Communications. – 1987. – V. 43 (4). – P. 603–605.

149. Averbuch-Pouchot, M.T. Structural Investigation of a New Series of Long-Chain Polyphosphates. Crystal Structure of  $AgK(PO_3)_2$  and Crystal Data for  $AgM(PO_3)_2$  with M = K, Rb, Cs, and Tl / M.T. Averbuch-Pouchot // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – V. 102. – P. 93–99.

150. Бабин, А.В. Подготовка и проведение электрохимических исследований в расплавах солей: учебно-электронное текстовое издание под ред. В.Н. Некрасова / А.В. Бабин, В.А. Лебедев; под общ. ред. В.А. Лебедева. – Екб.: УрФУ, 2014. – 69 с.

151. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под общ. ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 494 с.

152. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. / Гл. ред. академик В.П. Глушко. – М.: ВИНИТИ. – Вып.: V, 1971; IX, 1979; X (Ч. 2), 1981.

153. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1988. – Т. 1. – 623 с.

154. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

155. Burova, E.M. The phasan software package as a Windows-95 application / E.M.
Burova, B.M. Shchedrin // Computational Mathematics and Modeling. – 1999. – V. 10.
– No. 2. – P. 198–205.

156. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / H.M. Rietveld // Acta Cryst. – 1967. – V. 22. – P. 151–152.

157. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the programm FULLPROF / J.
Rodríguez-Carvajal // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. – 2001. –
V. 26. – P. 12.

158. Бубнова, Р.С. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов: монография / Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. – СПб.: Наука, 2008. – 760 с.

159. Аматуни, А.Н. Методы и приборы для определения температурных коэффициентов линейного расширения материалов: монография / А.Н. Аматуни.
– М.: Изд-во стандартов, 1972. – 140 с.

160. Самойлов, С.Г. Методика определение термических коэффициентов линейного расширения кристаллов кубической, тетрагональной, гексагональной и орторомбической сингоний / С.Г. Самойлов, А.И. Орлова, Г.Н. Казанцев, А.В. Банкрашков // Кристаллография. – 2006. – Т. 51. – № 3. – С. 519–522.

161. Власов, А.И. Электронная микроскопия: учебное пособие / А.И. Власов,К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.

162. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яховица [пер. с англ. под. ред. В.И. Петрова]. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

163. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т.: пер. с англ. / Р. Кельнер,
Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2004. –
Т. 2. – 728 с.

164. Пахомов, Л.Г. Физические методы в химических исследованиях: учебное пособие / Л.Г. Пахомов, К.В. Кирьянов, А.В. Князев. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2007. – 258 с.

165. Klencsar, Z. Mössbauer spectrum analysis by Evolution Algorithm / Z. Klencsar
// Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 1997. – V. 129. – P. 527–533.

166. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.

167. ГОСТ Р 52126–2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Стандартинформ, 2006. – 6 с.

168. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-Group Symmetry / Ed.Th. Hahn. – Netherlands: Springer, 2005. – 911 p.

169. Hidouri, M. The alluaudite-like phosphate Na<sub>1.79</sub>Mg<sub>1.79</sub>Fe<sub>1.21</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / M. Hidouri,
B. Lajmi, A. Driss, M. Ben Amara // Acta Cryst. Section E: Structure Reports. – 2003. –
V. 59 (2). – P. i7–i9.

170. Omerasevic, M. Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method / M. Omerasevic, L. Matovic, J. Ruzic, Z. Golubovic, U. Jovanovic, S. Mentus, V. Dondur // J. Nuc. Mater. – 2016. – V. 474. – P. 35–44.

171. URL: <u>http://www.srim.org</u>.

172. Vance, E.R. Irradiation of pollucite, spinel and CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by 3 MeV argon ions /
E.R. Vance, K.A. Gowda, L. Cartz, F.G. Karioris // Radiation Effects. – 1983. – V. 79.
– P. 245–249.

173. Macašek, F. Magnetic sorbent for soil remediation – a waste for waste treatment /
F. Macašek, J.D. Navratil, S. Dulanska // Separation Science and Technology. – 2002. –
V. 37 (16). – P. 3673–3691.

174. Ambashta, R.D. Nano-aggregates of hexacyanoferrate (II)-loaded magnetite for removal of cesium from radioactive wastes / R.D. Ambashta, P.K. Wattal, S. Singh, D. Bahadur // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – V. 267. – P. 335–340.

175. Козлов, П.В. Способ переработки жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности / П.В. Козлов, О.М. Слюнчев // Патент РФ № 2313147, 2007.
176. Кузнецов, В.Г. Рентгенографическое исследование смешанных ферроцианидов цезия с трехвалентным железом / В.Г. Кузнецов, З.В. Попова, Г.Б. Сейфер // Ж. неорг. хим. – 1970. – Т. 15. – № 10. – С. 2710–2715.

приложение



Рисунок 1. Данные РФА. Na<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 2. Данные РФА. Na<sub>0.5</sub>Cs<sub>0.5</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3).  $1-Mg_2P_2O_7 \ (08\text{-}0038)$ 



Рисунок 3. Данные РФА. Na<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (08-0038)



Рисунок 4. Данные РФА. Na[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (08-0038), 2 – Na<sub>2</sub>MgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (48-0574)



Рисунок 5. Данные РФА. К<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 6. Данные РФА. К<sub>0.5</sub>Сs<sub>0.5</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 7. Данные РФА. К<sub>0.75</sub>Сs<sub>0.25</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 8. Данные РФА. К[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 9. Данные РФА. Rb<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 10. Данные РФА.  $Rb_{0.5}Cs_{0.5}[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$ . T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 11. Данные РФА. Rb<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 12. Данные РФА. Rb[MgB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 13. Данные РФА. Na<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 14. Данные РФА. Na<sub>0.50</sub>Cs<sub>0.50</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 15. Данные РФА. Na<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3).  $1 - Mg_2P_2O_7 (05-0579), 2 - AlPO_4 (76-0232), 3 - Mg_3(PO_4)_2 (19-0767),$  $4 - Na_4P_2O_7 (02-0248)$ 



Рисунок 16. Данные РФА. Na[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 17. Данные РФА. К<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 18. Данные РФА. К<sub>0.50</sub>Сs<sub>0.50</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 19. Данные РФА. К<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – AlPO<sub>4</sub> (47-0168), 2 – Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (05-0582)



Рисунок 20. Данные РФА. К[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 21. Данные РФА. Rb<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 22. Данные РФА. Rb<sub>0.50</sub>Cs<sub>0.50</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 23. Данные РФА. Rb<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 24. Данные РФА. Rb[MgAl<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 25. Данные РФА. Na<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 26. Данные РФА. Na<sub>0.50</sub>Cs<sub>0.50</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (46-0531)



Рисунок 27. Данные РФА. Na<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3).  $1-Na_2Mg_2Fe(PO_4)_3 (46-0531)$ 



Рисунок 28. Данные РФА. Na[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (46-0531)



Рисунок 29. Данные РФА. К<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 30. Данные РФА. К<sub>0.50</sub>Сs<sub>0.50</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)


Рисунок 31. Данные РФА. К<sub>0.75</sub>Сs<sub>0.25</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 32. Данные РФА. К[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. Т, °С: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 33. Данные РФА. Rb<sub>0.25</sub>Cs<sub>0.75</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 34. Данные РФА. Rb<sub>0.50</sub>Cs<sub>0.50</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)

146



Рисунок 35. Данные РФА. Rb<sub>0.75</sub>Cs<sub>0.25</sub>[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3)



Рисунок 36. Данные РФА. Rb[MgFe<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>]. T, °C: 600 (1), 700 (2), 800 (3). 1 – RbPO<sub>3</sub> (43-0098)

147