

ПОДВІЙНІ СИЛІКАТИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ АПАТИТУ

К. В. Борисова, А. І. Кашуба, Б. В. Шульжук, Є. І. Гетьман

Силікати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) зі структурою апатиту можуть бути використані для створення твердооксидних паливних елементів, які використовуються при низьких температурах, люмінофорів і лазерів, каталізаторів і біоматеріалів. Згідно з літературними даними для синтезу силікатів рідкісноземельних елементів зі структурою апатиту можна використовувати твердофазний метод, золь-гель метод і його модифікації, метод співосадження та інші.

Для твердофазного синтезу силікатів РЗЕ зі структурою апатиту найчастіше використовують оксиди. При цьому температура спікання досягає 1600 °С. За допомогою механохімічного методу синтезу можна знизити температуру до 1300 °С. Застосування золь-гель методу синтезу вимагає спікання при температурі 1400 °С.

Була запропонована методика твердофазного синтезу подвійних силікатів РЗЕ з використанням нанорозмірного силіцій діоксиду («Орисил»), застосування якого у якості вихідного реагенту дозволило знизити температуру спікання до 1200 °С. Фаза апатиту утворювалась вже при 900 °С. Однак, були одержані лише подвійні силікати лантану та європію, лантану та гадолінію, лантану та неодиму, тому об'єктом дослідження стали подвійні силікати самарію та неодиму зі структурою апатиту.

Подвійні силікати зі структурою апатиту складу $\text{Sm}_{(9-x)}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}(\text{OH})$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8, 9$) були синтезовані твердофазним методом з використанням «Орисилу», вивчені методами рентгенофазового аналізу і растрової електронної мікроскопії. Початкова температура синтезу складала 800 °С, а максимальна – 1200 °С протягом 20 годин.

За даними електронної мікроскопії елементи практично рівномірно розподілені по поверхні частинки, що свідчить про утворення однорідного зразка. На рентгенограми зразків присутні відображення лише від структури апатиту.

ПРОГНОЗУВАННЯ ЕНЕРГІЇ ЗМІШУВАННЯ ТА ТЕМПЕРАТУР РОЗПАДУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СКЛАДУ $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$

Є. І. Гетьман, С. В. Радіо

У наш час актуальною задачею хімії та матеріалознавства є пошук нових радіаційно стійких матеріалів для використання в якості матриць для захоронення різних радіоактивних відходів, у тому числі з атомних реакторів, а також із демонтованої ядерної зброї, оскільки термін використання алюмофосфатного або боросилікатного скла, що використовують із цією метою, становить до 30–40 років. З цією метою інтенсивно досліджуються тверді розчини ортофосфатів «легких» рідкісноземельних елементів (РЗЕ) ряду La—Dy зі структурою монацита. Проте для використання твердих розчинів необхідно знати температури їх розпаду, експериментальне визначення яких методом відпалювання й закалювання ускладнено внаслідок складності досягнення рівноваги за низьких температур і розпадом їх при закалці за високих температур. Тому актуальною задачею є визначення температур розпаду розрахунковими методами.

Енергії змішування, за якими розраховували температури розпаду $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ було отримано раніше різними колективами авторів на основі

експериментальних даних про ентальпії утворення, а також шляхом розрахунків енергії деформації твердих розчинів та *Ab initio* квантовохімічних розрахунків (табл.) [1–5].

Таблиця

Енергії змішування та температури розпаду, одержані різними методами

| Енергії змішування кДж/моль | | Температури розпаду, К | | Метод одержання, посилення |
|---|---|---|---|-------------------------------|
| La _{1-x} Eu _x PO ₄ | La _{1-x} Gd _x PO ₄ | La _{1-x} Eu _x PO ₄ | La _{1-x} Gd _x PO ₄ | |
| 5,2 | 6,8 | 310 | 400 | Strain energy [1] |
| 14,0 | 24,0 | 830 | 1433 | Drop calorimetry [2] |
| 13,4 | 16,5 | 800 | 985 | Ab initio [3] |
| 6,2 | 8,6 | 370 | 510 | Ab initio/strain [4] |
| 2,5 | 11,4 | 150 | 680 | Drop solution [5] |
| 8,3 | 13,5 | 500 | 810 | Середні значення |
| 9,8 | 13,9 | 590±100 | 830±100 | Отримані в роботі дані |

Проте розраховані в [1–5] енергії змішування істотно відрізняються одна від іншої в межах від 2,5 до 14,0 кДж/моль для La_{1-x}Eu_xPO₄ та від 6,8 до 24,0 кДж/моль для La_{1-x}Gd_xPO₄, у результаті чого розраховані з їх використанням критичні температури розпаду відрізняються відповідно в межах 150–830 та 400–1433°К. Очевидно, що найбільш достовірні результати дає середнє значення. Проте, якщо для La_{1-x}Eu_xPO₄ найбільш близькою до середнього значення (8,3 кДж/моль) є величина, одержана методом Ab initio/strain energy (6,2 кДж/моль), то для La_{1-x}Gd_xPO₄ найбільш близькою до середнього значення (13,5 кДж/моль) є величина, одержана методом Drop solution (11,4 кДж/моль). Отже, жодному з проаналізованих методів неможна надати перевагу.

Тому в роботі для розрахунку енергії змішування було застосовано принципово інший спосіб розрахунку, розроблений В.С. Урусовим на основі кристалоенергетичної теорії ізоморфної змішаності [6, 7]. За допомогою даного методу було одержано більш близькі до середніх величини енергії змішування для La_{1-x}Eu_xPO₄ та La_{1-x}Gd_xPO₄, які дорівнюють відповідно 9,8 (середнє 8,3) та 13,9 (середнє 13,5) кДж/моль, а критичні температури розпаду відрізняються від середніх в межах похибки методу розрахунку (± 100 К).

Аналогічним чином проведено розрахунок енергій змішування й температур розпаду (стабільності) твердих розчинів La_{1-x}Ln_xPO₄ зі всіма РЗЕ. Встановлено, що зі збільшенням номеру РЗЕ розраховані енергії змішування й критичні температури розпаду твердих розчинів закономірно зростають, що обумовлено зменшенням іонних радіусів РЗЕ в ряду від Се до Ду й збільшенням різниці у ступенях іонності хімічного зв'язку в компонентах систем. Побудовано діаграму термодинамічної стабільності твердих розчинів, яка дозволяє прогнозувати границі заміщень Лантану на РЗЕ за заданою температурою або температуру за заданими границями заміщень. Оцінено температуру переходу твердих розчинів у метастабільний стан. Отримані результати розрахунку можуть бути використані при розробці нових матриць для поглинання радіоактивних відходів, а також лазерних, люмінесцентних і інших матеріалів.

Література

1. Mogilevsky P., Phys. Chem. Miner. **34**, 201–214 (2007).
2. Popa K., Konings R.J.M., Geisler T., J. Chem. Thermod. **39**, 236–239 (2007).
3. Li Y., Kowalski P., Blanca-Romero A., Vinograd V., Bosbach D., J. Solid State Chem. **220**, 137–141 (2014).
4. Kowalski P., Li Y., J. Eur. Ceram. Soc. **36**, 2093–2096 (2016).
5. Neumeier S., Kegler P., Arinicheva Y., Shelyug A., Kowalski P.M., Schreinemachers C., Navrotsky A., Bosbach D., J. Chem. Thermod. **105**, 396–403 (2017).
6. Урусов В.С., Теория изоморфной смесимости. –М: Наука, 1977. 251 с.
7. Urusov V.S., Fortschr. Mineral. **52**, 141–150 (1975).