

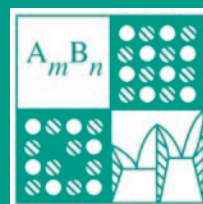
Том 59, Номер 8

ISSN 0002-337X

Август 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 8, 2023

Термоэлектрические свойства экструдированного образца твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированного ZrO_2 <i>М. М. Тагиев, И. А. Абдуллаева, Г. Д. Абдинова, Х. Ф. Алиева</i>	839
Повышение эффективности извлечения из растворов ионов сурьмы(III) модифицированными сорбентами на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) <i>А. М. Петров, Е. В. Тихомирова, С. В. Аксенова, Р. И. Корнейков, В. И. Иваненко</i>	847
Термический отжиг как способ управления свойствами селенидных магнитных полупроводников со структурой шпинели <i>Т. К. Менщикова, А. Е. Баранчиков, К. С. Никонов, Л. А. Ваймугин, О. Е. Мыслицкий, М. Н. Бреховских</i>	853
Синтез и термодинамические функции дителлурида платины в низкотемпературной области <i>Д. А. Чареев, А. В. Торин, Н. А. Полотнянко, П. В. Чареева</i>	859
Структура гидрида на основе высокоэнтропийного сплава TiZrHfMoTa <i>С. А. Лушников, С. С. Агафонов</i>	866
Дефектообразование в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ <i>В. М. Касимова, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, О. А. Бузанов, А. С. Быков, Е. А. Скрылева, Д. А. Спасский</i>	871
Структура и поведение при нагревании фосфатов лантаноидов, полученных методами прямого осаждения и гидротермального синтеза <i>А. К. Корытцева, А. И. Орлова, А. А. Атопшев, В. А. Турченко, А. И. Бескровный, А. А. Мурашов, А. В. Нохрин</i>	878
Синтез шпинели MgAl_2O_4 в среде термической плазмы <i>В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, А. Б. Улмасов</i>	888
Синтез и электропроводность нанокристаллического фторида скандия <i>Н. И. Сорокин, И. И. Бучинская</i>	896
Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и исследование стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$ <i>А. С. Егорова, М. А. Сухаренко, И. М. Кондратюк, И. К. Гаркушин</i>	904
Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) <i>О. П. Лазукина, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов</i>	911
О зависимости эффективного коэффициента разделения от температуры испарения и степени дистилляции <i>А. И. Кравченко, А. И. Жуков</i>	921
Синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств оксифторидных стекол системы $\text{SrF}_2-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Y}_2\text{O}_3$, активированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 <i>Н. М. Кожевникова</i>	927
Получение керамики Si_3N_4 с добавкой 3 мас. % $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 : 1, 1 : 1, 3 : 5) электроимпульсным плазменным спеканием <i>П. В. Андреев, П. Д. Дрожилкин, Л. С. Алексеева, К. Е. Сметанина, Е. Е. Ростоккина, С. С. Балабанов, М. С. Болдин, А. А. Мурашов, Г. В. Щербак</i>	934
Изучение химической устойчивости керамики на основе оксида $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната в различных средах <i>Л. С. Алексеева, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин, А. В. Воронин, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев</i>	942
Извлечение лития из β -сподумена методом ионного обмена в расплавах солей натрия <i>Р. В. Кулумбеков, Л. М. Делицын, И. А. Беляев, Н. Н. Клименко, А. Б. Тарасенко, О. С. Попель</i>	951

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННОГО ОБРАЗЦА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, МОДИФИЦИРОВАННОГО ZrO_2

© 2023 г. М. М. Тагиев^{1, 2, *}, И. А. Абдуллаева³, Г. Д. Абдинова², Х. Ф. Алиева²¹Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалят, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан²Институт физики им. Г.Б. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1141 Азербайджан³Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Б. Вагабзаде, 9, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: mail_tagiyev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α), Холла (R_H) и теплопроводности (κ) немодифицированных и модифицированных 0.5 мас. % ZrO_2 экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ в интервале $\sim 77\text{--}300$ К при напряженности магнитного поля до $\sim 74 \times 10^4$ А/м. Выяснено, что при введении в $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 0.5 мас. % ZrO_2 фоновая часть теплопроводности при ~ 77 К уменьшается, что приводит к повышению добротности (Z) до $\sim 6.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ материала, применение которого значительно улучшает параметры низкотемпературных термоэлектрических преобразователей на его основе. При ~ 77 К в немодифицированных и модифицированных ZrO_2 образцах твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ тепло переносится в основном колебаниями решетки.

Ключевые слова: экструзия, твердый раствор, термоэлектрический материал, подвижность, модификатор

DOI: 10.31857/S0002337X2308016X, EDN: TYNTUS

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий спрос современной фотоэлектроники на электронные охладители с глубоким охлаждением приводит к необходимости создания термоэлектрических материалов (ТЭМ) с повышенной добротностью (Z) и хорошими механическими свойствами, разработке на их основе преобразователей с улучшенными параметрами [1–4], надежно работающих в различных условиях.

Экструзия позволяет получать высокопрочный ТЭМ с добротностью, близкой к добротности монокристаллов [5–8]. Этот метод имеет большую производительность и открывает широкие возможности для профилирования термоэлементов. Для достижения большей добротности необходимо добиться, чтобы как можно больше кристаллитов в материале ориентировалось в одном направлении (образование в материале кристаллографической текстуры). Этого можно достичь выбором оптимальных режимов как самой экструзии, так и последующих воздействий. Высокопрочные экструдированные материалы на основе твердых растворов системы Bi–Sb являются наиболее эффективными ТЭМ для создания низкотемпературных преобразователей энергии в со-

ставе различных электронных приборов [9–11]. Добротность (эффективность) ТЭМ определяется параметром $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ [12], где σ – удельная электропроводность, α и κ – коэффициенты термо-ЭДС и теплопроводности соответственно.

Из экспериментальных исследований и теоретического анализа выяснено, что высокая добротность достигается в полупроводниках с высокой подвижностью (μ), большой эффективной массой (m^*) носителей заряда и малой решеточной теплопроводностью (κ_p) [13, 14]

$$Z \sim \left(\frac{\mu}{\kappa_p} \right) \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2},$$

где m_0 – масса свободного электрона.

Для эффективного преобразователя следует установить оптимальную концентрацию и условия рассеяния носителей заряда, приводящие к высокому отношению подвижности (μ) к фоновой части теплопроводности (κ_p) [14].

Модифицирование также позволяет повысить эффективность термоэлектрика [15, 16]. Сущность метода заключается во введении в полупроводник модификатора с отличающимся коэффициентом

термического расширения (**КТР**). В результате в полупроводнике образуются упругонапряженные зоны, которые приводят к тому, что теплопроводность матрицы уменьшается больше, чем увеличивается ее электросопротивление [17].

В последние годы теоретически и экспериментально интенсивно исследуется термоэлектрическая добротность путем приготовления ТЭМ в форме многослойных структур с квантовыми ямами. Основной выигрыш в Z достигался за счет увеличения плотности состояний носителей тока вблизи краев зон в двумерных системах по сравнению с трехмерными. При этом предполагалось, что подвижность носителей тока вдоль слоев не изменяется вследствие размерного квантования [18, 19].

Выяснено, что добавление ультрадисперсных добавок (1 и 3 мас. % ZrO_2) ухудшает термо- и магнитоэлектрические добротности твердых растворов системы Bi–Sb относительно немодифицированного образца [20]. Влияние различных ультрадисперсных добавок, в т.ч. и ZrO_2 , менее 1 мас. % на термо- и магнитоэлектрические свойства твердых растворов Bi–Sb не изучены.

В данной работе с целью выяснения особенностей влияния модифицирования (в малых количествах) и термообработки на термо- и магнитоэлектрические свойства твердых растворов системы Bi–Sb получены экструдированные образцы $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ модифицированные 0.5 мас. % ZrO_2 , и исследованы их электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α), Холла (R_H) и теплопроводности (κ) в интервале $\sim 77\text{--}300$ К при напряженности магнитного поля до $\sim 74 \times 10^4$ А/м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с 0.5 мас. % ZrO_2 получены в технологической последовательности, описанной в [21]. Используемые компоненты: висмут марки ВИ-0000, сурьма СУ-0000. Синтез проводился прямым сплавлением компонентов в кварцевой ампуле, предварительно протравленной в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и откачанной до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, постоянно подвергающейся качанию в процессе синтеза для улучшения гомогенности сплава. После синтеза ампулу с веществом резко охлаждали до комнатной температуры.

Смешивание полупроводника и модификатора проводили следующим образом: взвешенные модификатор и полупроводник в нужном количестве засыпали в фторопластовый стакан, который в течение ~ 10 мин подвергался тряске и вращению в различных направлениях, что способствовало равномерному распределению частиц ZrO_2 (модификатора). ZrO_2 получен плазмохимическим методом; использованный порошок представлял собой смесь моноклинной и тетрагональной мо-

дификаций и состоял из частиц со средним диаметром ~ 50 нм.

Модификатор вводили в процессе отжига при температурах, обеспечивающих $\sim 70\text{--}80\%$ объема жидкой фазы, долю которой можно варьировать температурой отжига в соответствии с диаграммой состояния.

Экструзия проводилась на гидравлическом прессе марки МС-1000. Технологические параметры экструзии: $P_{\text{экс}} = 400$ МПа, $T_{\text{экс}} = 475 \pm 3$ К, скорость пресса $v = 0.2$ см/мин, степень вытяжки – 25.

Послеэкструзионный отжиг проводили в ампулах, откачанных до $\sim 10^{-3}$ Па, при ~ 503 К в течение 5 ч.

Рассматриваемая технология позволяет получить композиционные материалы с однородно распределенными в объеме полупроводника частицами модификатора. Чтобы при малом количестве диэлектрической фазы в полупроводнике расстояние между частицами было достаточно малым, частицы должны быть мелкими.

Результаты исследование текстуры с помощью рентгенофазового анализа в установке XR D8 ADVANCE (Bruker, Germany) и методика изготовления экструдированных образцов твердых растворов системы Bi–Sb приведены в [22, 23].

Электрические и тепловые параметры образцов измеряли методом, описанным в [24], вдоль длины образца (прутка), т.е. в направлении экструзии. Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α), Холла (R_H) и теплопроводности (κ) немодифицированных и модифицированных 0.5 мас. % ZrO_2 экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, не прошедших термообработку и после термообработки в интервале $\sim 77\text{--}300$ К при напряженности магнитного поля до $\sim 74 \times 10^4$ А/м. Погрешности измерения электрических и тепловых параметров не превышали ~ 3 и $\sim 5\%$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены на рис. 1–3 и в табл. 1. Исследованные образцы имеют n -тип проводимости, в табл. 1 и на рис. 1–3 даны абсолютные значения α и R_H . Видно, что модифицирование и термообработка не изменяют ход температурных зависимостей электрических и тепловых параметров исследованных образцов. В экструдированных образцах $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ модифицирование 0.5 мас. % ZrO_2 , уменьшая σ и κ , увеличивает α (рис. 1).

После отжига при ~ 503 К в течение 5 ч термоэлектрические параметры исследованных образцов существенно не изменяются.

Все параметры, определяющие термоэлектрическую эффективность Z полупроводникового мате-

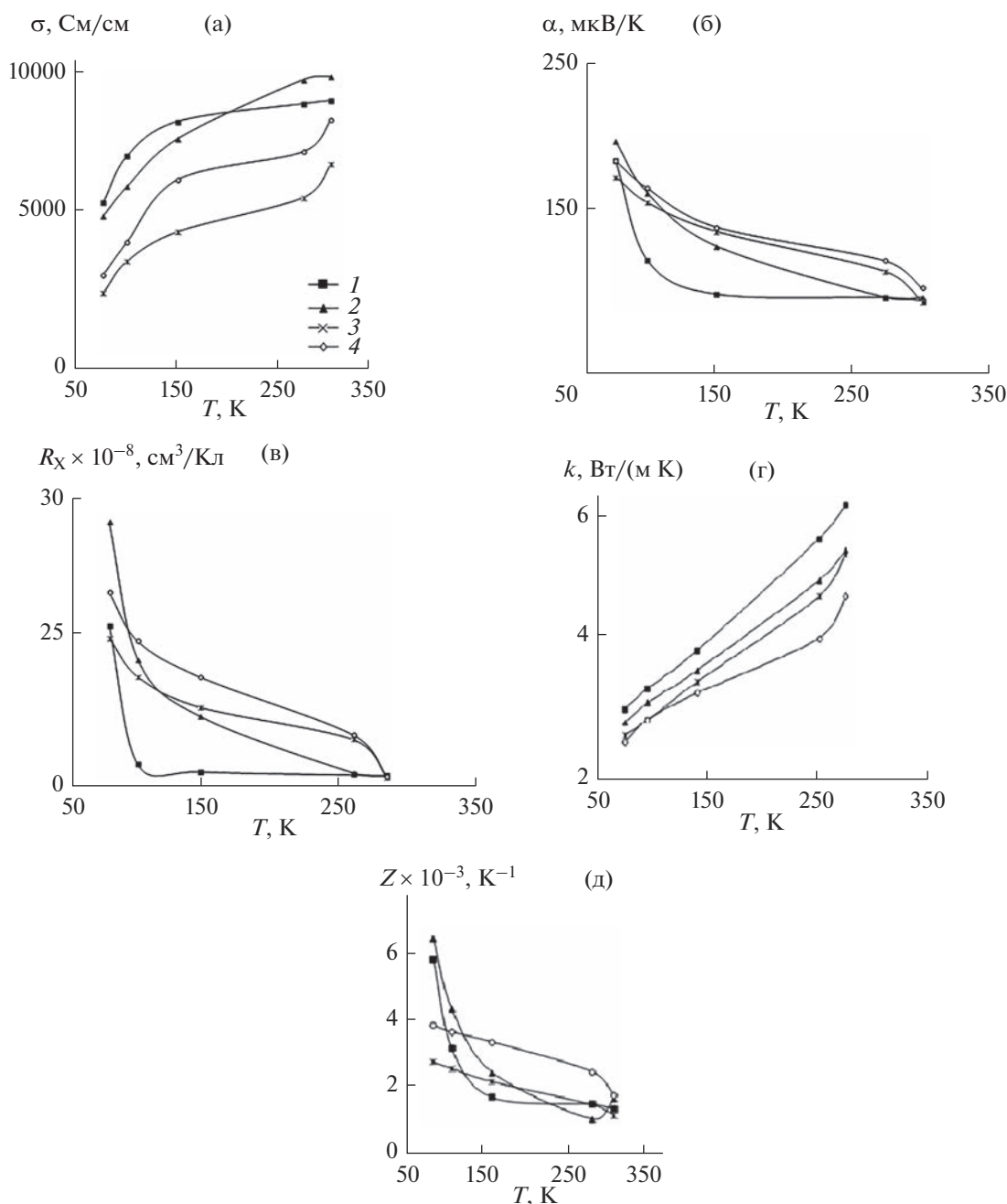


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ (а), коэффициентов термо-ЭДС α (б), Холла R_H (в), теплопроводности k (г) и термоэлектрической добротности Z (д) экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$; немодифицированных (1, 3), модифицированных 0.5 мас. % ZrO_2 (2, 4); после отжига (1, 2), без отжига (3, 4).

риала, зависят от концентрации носителей заряда, которая определяется структурным состоянием электрически активных собственных и примесных атомов. Модифицирование 0.5 мас. % ZrO_2 приводит к уменьшению концентрации (n) и значительному росту подвижности (μ) носителей тока относительно немодифицированного образца.

Для оптимизации технологии изготовления материала необходима оценка влияния техно-

логических воздействий и на подвижность носителей заряда. В модифицированных образцах термобработка (подплавление до экструзии) материалов (брикетов) при температурах между ликвидусом и солидусом и последующая горячая экструзия ($T_{\text{экс}} = 475 \pm 3 \text{ K}$) приводят к такому перераспределению компонентов сплава, что концентрация электронов в зоне проводимости существенно повышается. Эффект является термически устой-

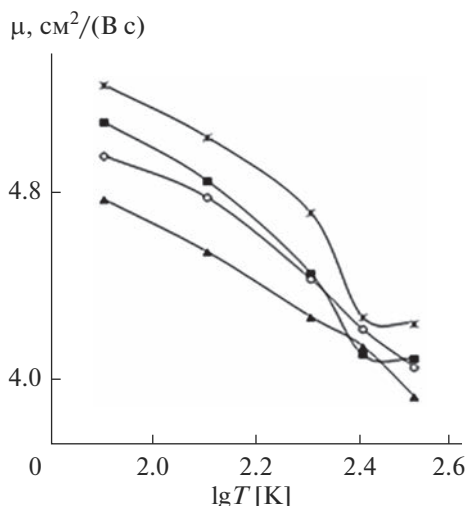


Рис. 2. Температурные зависимости холловской подвижности экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$; обозначения те же, что на рис. 1.

чивым и сохраняется после длительных высокотемпературных отжигов материала. По-видимому, термическая обработка заготовок — кристаллизация значительной части материала в условиях, близких к равновесным, и пластическая деформация при экструзии, особенно в случае композиционных (модифицированных) материалов, — приводят к изменению структурного состояния собственных и примесных дефектов, причем эти изменения термически устойчивы.

В модифицированных образцах изменение свойств после отжига меньше, чем в немодифицированных (табл. 1). Это свидетельствует об активном влиянии дисперсных, непрозрачных для дислокаций частиц модификатора на процессы структурообразования, массопереноса в ходе экструзии и последеформационного отжига.

В исследуемых образцах экструзия, при которой деформация подобна одноосному растяжению, приводит к образованию осесимметричной ориентации. В этом случае распределение полюсной плотности характеризуется телом вращения с осью, параллельной направлению внешнего воздействия, т.е. в направлении оси экструзии.

При экструзии образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с 0.5 мас. % ZrO_2 в результате пластической деформации происходят структурные изменения, приводящие к изменению электрических и тепловых свойств. Модифицирование электронейтральными частицами активирует пирамидальные системы скольжения, создает микроскопическое однородное распределение стопоров для движущихся дислокаций, повышает степень однородности распределения деформации [25].

По значениям R_x и σ рассчитана подвижность (μ) носителей заряда образцов, не прошедших термическую обработку, и тех же образцов, подвергнутых послеэкструзионной термической обработке. Выяснено, что для всех образцов, прошедших термообработку, начиная с ~ 77 К с ростом температуры подвижность носителей заряда уменьшается по закону $\mu \sim T^{-n}$. Значения n (~ 1.65 – 1.35) свидетельствуют о том, что в исследованном интервале температур носители заряда рассеиваются в основном на тепловых колебаниях решетки. Температурная зависимость электропроводности в исследованных образцах определяется температурной зависимостью подвижности, которая с ростом температуры уменьшается из-за увеличивающегося рассеяния носителей на тепловых колебаниях решетки (рис. 2). Аналогичные результаты для механизма рассеяния носителей заряда получены и из магниторезистивного эффекта.

В модифицированных образцах за счет различия КТР частиц ZrO_2 и твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ образуются упругонапряженные заряженные зоны, которые, компенсируя часть носителей заряда, приводят к уменьшению их концентрации, к росту подвижности (табл. 1) носителей заряда.

Последеформационный (послеэкструзионный) отжиг заметно увеличивает долю аксиальной текстуры в немодифицированных образцах [26].

Модифицирование ZrO_2 в неотожженных образцах увеличивает электропроводность деформированного материала при ~ 77 К. При изотермическом отжиге ~ 503 К электропроводность немодифицированного образца растет в ~ 2.2 раза, а в модифицированных образцах — в ~ 1.6 раза, одновременно наблюдается незначительный рост коэффициента термо-ЭДС во всех образцах. Существенное изменение наблюдается и в подвижности носителей заряда при ~ 77 К. Рост подвижности при термообработке немодифицированных и модифицированных образцов составляет соответственно ~ 2.4 и ~ 2.2 раза.

При изотермическом отжиге происходит рекристаллизация, которая приводит к уменьшению концентрации структурных дефектов, созданных при пластической деформации, и одновременно к росту μ .

Модифицированные образцы, прошедшие оптимальную послеэкструзионную термическую обработку, демонстрируют меньшую теплопроводность относительно немодифицированного образца.

При низких температурах (~ 77 К) тепловая энергия в полупроводниковых материалах в основном переносится колебаниями решетки и электронами проводимости [27–29].

В исследованных образцах двумя способами определены электронная и решеточная составляющие теплопроводности. Решеточная и элек-

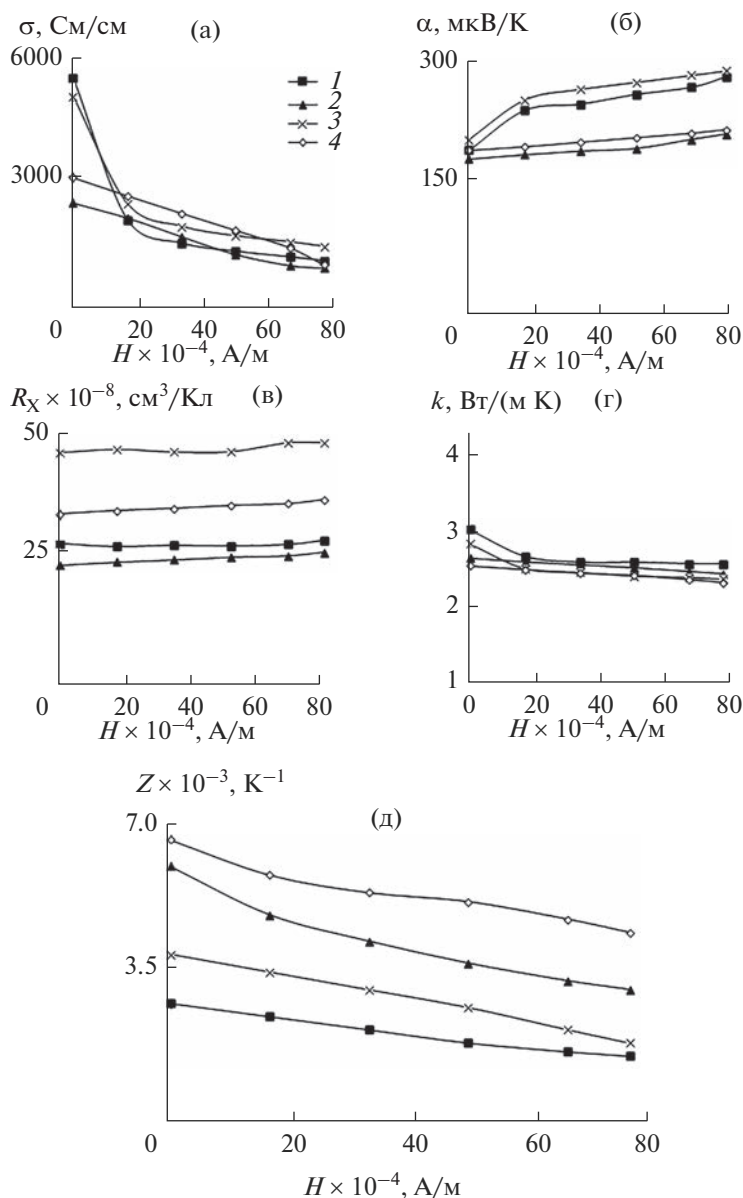


Рис. 3. Зависимости электропроводности σ (а), коэффициентов термо-ЭДС α (б), Холла R_H (в), теплопроводности κ (г) и добротности Z (д) от напряженности магнитного поля при ~ 77 К экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$; 1–4 – см. рис. 1.

тронная составляющие теплопроводности вычислены из выражения $\kappa = \kappa_p + \kappa_{эл} = \kappa_p + L\sigma T$, где $L = A(k/e)^2$ – число Лоренца, k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона. Значение A было определено из теоретической зависимости $A = f(\alpha)$ с использованием экспериментальных значений коэффициента термо-ЭДС [30, 31].

В сильном поперечном магнитном поле вследствие искривления движения носителей заряда электронная часть теплопроводности уменьшается по закону $\kappa_{эл} \sim 1/H^2$ (H – напряженность магнитного поля). В достаточно сильном магнитном

поле $\kappa_{эл}$ очень мала и поэтому измеренный коэффициент общей теплопроводности κ можно принять равным κ_p .

В промежуточных магнитных полях в исследованных образцах σ уменьшается с увеличением напряженности магнитного поля H . Вследствие того, что κ_p не изменяется в магнитном поле, имеем

$$\kappa(H) = \kappa_p + \kappa_{эл}(H) = \kappa_p + L\sigma(H)T.$$

Поэтому, если при данной температуре измерить σ при различных напряженностях магнитного поля (H), экстраполируя график зависимости $\kappa(H)$

Таблица 1. Электрические и тепловые параметры экструдированных образцов

Образец	77 К									300 К								
	σ , См/см	α , мкВ/К	κ , Вт/(м К)	$\kappa_{эл}$, Вт/(м К)	κ_p , Вт/(м К)	$R_X \times 10^{-8}$, см ³ /Кл	μ , см ² /(В с)	$n \times 10^{18}$, см ⁻³	$Z \times 10^{-3}$, К ⁻¹	σ , См/см	α , мкВ/К	κ , Вт/(м К)	$\kappa_{эл}$, Вт/(м К)	κ_p , Вт/(м К)	$R_X \times 10^{-8}$, см ³ /Кл	$n \times 10^{18}$, см ⁻³	$Z \times 10^{-3}$, К ⁻¹	
Без отжига																		
Bi _{0.85} Sb _{0.15}	2414	172	2.64	0.33	2.31	24.4	58902	0.025	2.7	6456	94	5.26	0.34	4.92	1.06	5.9	1.08	
Bi _{0.85} Sb _{0.15} + + 0.5% ZrO ₂	2985	182	2.54	0.4	2.14	32.1	95819	0.019	3.8	7858	103	4.95	0.41	4.54	1.21	5.1	1.68	
С отжигом																		
Bi _{0.85} Sb _{0.15}	5250	182	3.02	0.7	2.32	26.5	139125	0.023	5.8	8456	95	5.96	0.45	5.48	1.43	4.3	1.28	
Bi _{0.85} Sb _{0.15} + + 0.5% ZrO ₂	4825	194	2.83	0.6	2.23	43.85	211576	0.014	6.42	9205	97	5.31	0.49	4.82	1.67	3.7	1.6	

от $\sigma(H)$ к $\sigma(H) = 0$, можно определить κ_p . При этом принимается, что число Лоренца L не зависит от магнитного поля.

Полученные обоими способами значения κ_p были близки друг другу. Их средние значения, а также $\kappa_p = \kappa - \kappa_{эл}$ представлены в табл. 1.

Эти данные показывают, что в немодифицированных и модифицированных образцах в интервале температур ~ 77 – 300 К тепловая энергия переносится в основном фононами.

Модифицирование образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 1 и 3 мас. % ZrO_2 увеличивает плотность дислокации и повышает однородность их распределения по образцу, т.е. происходит упорядочение структуры, которое приводит к росту μ и κ_p , но не вызывает существенного увеличения Z экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ [20]. А образцы $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированные 0.5 мас. % ZrO_2 , имеют термоэлектрические свойства более высокие, чем немодифицированные и модифицированные ZrO_2 в большей концентрации, за счет снижения решеточной составляющей теплопроводности и повышения подвижности носителей заряда.

При низких температурах характер зависимостей $\sigma(H)$ и $\alpha(H)$ для немодифицированных и модифицированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ одинаковый (рис. 3а, 3б). В магнитном поле за счет различия длины свободного пробега изменяется вклад различных носителей в общий ток. В результате, с увеличением вклада быстрых носителей в общий ток растет их средняя энергия и увеличивается коэффициент термо-ЭДС.

Изменение магнитосопротивления при малом значении магнитного поля определяется по формуле [27, 31, 32]: $\Delta\rho/\rho_0 = A\mu^2H^2$, где коэффициент A зависит от механизма рассеяния носителей заряда. Полученные результаты хорошо согласуются со значением A для рассеяния носителей заряда в твердых растворах $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$. Данная закономерность подтверждается в зависимости R_x от H во всех исследованных образцах.

На основании зависимостей $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $\kappa(T)$ рассчитаны значения термоэлектрической добротности $Z(T)$ ($Z = \alpha^2\sigma/\kappa$) немодифицированных и модифицированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при ~ 77 – 300 К (табл. 1 и рис. 1д). Видно, что модифицирование не изменяет ход температурных зависимостей $Z(T)$, т.е. термоэлектрическая добротность для немодифицированных и модифицированных образцов с ростом температуры падает. Наибольшее значение термоэлектрической добротности при ~ 77 К, равное $\sim 6.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, имеют образцы, модифицированные 0.5 мас. % ZrO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при изотермическом отжиге происходит рекристаллизация, которая приводит к уменьшению концентрации структурных дефектов, созданных при пластической деформации, что приводит к росту подвижности носителей тока. При введении в $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 0.5 мас. % ZrO_2 фононная часть теплопроводности при ~ 77 К уменьшается, что приводит к уменьшению общей теплопроводности. При ~ 77 К в изученных образцах тепло переносится в основном колебаниями решетки. Модифицирование 0.5 мас. % ZrO_2 ведет к повышению термоэлектрической добротности материала, применение которого улучшает параметры низкотемпературных термоэлектрических охладителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немов С.А., Улашкевич Ю.В., Рулимов А.А., Демченко А.Е., Аллахах А.А., Свишников И.В., Джафаров М. О зонной структуре Bi_2Te_3 // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 608–611.
2. Булат Л.П., Дабкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшенай-Северин Д.А. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1712–1716.
3. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблуклова Н.С. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут-сурьма на подложках с различными температурными расширениями // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605–611.
4. Mikio Koyano, Masanori Yamanouchi. Electronic Properties of Inhomogeneous Bi-Sb-Ni composite alloys // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 150. Part 5. P. 052128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/150/5/052128>
5. Zhi-Lei Wang, Takehiro Araki, Tetsuhiko Onda. Effect of Annealing on Microstructure and Thermoelectric Properties of Hot-Extruded Bi-Sb-Te Bulk Materials // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 12. P. 9117–9130. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2211-x>
6. Банага М.П., Соколов О.Б., Бендерская Т.Э., Дудкин Л.Д., Иванова А.Б., Фридман И.И. Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619–622.
7. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Дуванков Н.И. Экструдированные материалы для термоэлектрических охладителей // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 789–793.
8. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
9. Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375–378.
10. Тагиев М.М. Влияние размеров зерен и примеси свинца на термоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 608–611.

- рованных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 119–124. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020135>
11. Сидоренко Н.А., Дашевский З.М. Эффективные кристаллы Bi-Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \leq 180$ К // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697.
 12. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: Наука, 1960. 186 с.
 13. Schwantz R.T. Thermoelectric and Galvanomagnetic Measurements on $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_5 (\text{Bi}_2\text{Se}_3)_1 (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{18}$ // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 7. P. 2865–2870.
 14. Rittner E.S. Comment on Theoretical Bound on the Thermoelectric Figure of Merit from Irreversible Thermodynamics // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 2654–2655.
 15. Дик М.Г., Абдинов Д.Ш. Влияние модифицирования на подвижность дырок и теплопроводность экструдированных образцов твердых растворов системы Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 8. С. 1290–1293.
 16. Дубровина А.Н., Леонтьева Л.А., Дроздова Г.А. и др. Влияние второй фазы на деформации и рекристаллизацию сплавов на основе Bi_2Te_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 4. С. 613–617.
 17. Дубровина А.И., Казаков А.И. Высокотемпературная термообработка заготовок для экструзии // ИБ ППРВ ЭА. 1983. № 3 (113). С. 99–103.
 18. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of Quantum-Well Structures on Thermoelectric Figure of Merit // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 19. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
 19. Равич Ю.И., Пшенай-Северин Д.А. Влияния подвижности на термоэлектрическую эффективность многослойных структур с квантовыми ямами // Термоэлектрики и их применения. С.-Пб. 1999. С. 11–14.
 20. Тагиев М.М. Гальваномагнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированных ZrO_2 // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1042–1044.
 21. Тагиев М.М., Абдуллаева И.А., Абдинова Г.Д. Влияние гамма-радиации на магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированных ZrO_2 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 589–595. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22060148>
 22. Tagiyev M.M., Abdinova G.D. Electrical and Galvanomagnetic Properties of Extruded Samples of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ Solid Solutions with Pb and Te Impurities // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 11. P. 2135–2138. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01647-6>
 23. Абдуллаева И.А., Абдинова Г.Д., Тагиев М.М., Бархалов Б.Ш. Влияние гамма-излучения на электрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}(\text{Te})$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 933–939. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090013>
 24. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Смирнов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
 25. Tagiyev M.M., Abdullayeva I.A. Influence of Gamma Radiation on Magnetoelectric Properties of Extruded Samples of Solid Solution $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}\text{Te}$ Modified ZrO_2 // Int. J. Modern Phys. 2022. V. 36. № 18. 2250103 <https://doi.org/10.1142/S021797922250103X>
 26. Самедов Ф.С., Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш. Влияние отжига на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1460–1462.
 27. Земсков В.С., Бородин П.Г., Белая А.Д., Рослов С.А. Явления переноса в висмуте и твердых растворах висмут-сурьма. Винити. М.: ИМЕТ. 1978. 52 с.
 28. Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированного теллуром // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 776–778.
 29. Агаев З.Ф., Тагиев М.М., Абдинова Г.Д., Багиева Г.З., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ с примесями Gd и Pb // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 137–139.
 30. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
 31. Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высш. школа, 1975. 584 с.
 32. Yamashita O., Odahara H. Effect of the Thickness of Bi-Te Compound and Cu Electrode on the Resultant Seebeck Coefficient in Touching Cu/Bi-Te/Cu Composites // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 13. P. 5057–5067.

УДК 66.081:546.863:661.365.5:546.821'831

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ИОНОВ СУРЬМЫ(III) МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОКСОГИДРОКСОФОСФАТОВ ТИТАНА(IV)

© 2023 г. А. М. Петров¹, Е. В. Тихомирова¹,
С. В. Аксенова¹, Р. И. Корнейков^{1, *}, **В. И. Иваненко¹**

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: r.korneikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 22.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Разработаны составы сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксититана(IV), модифицированные катионами циркония(IV) и содержащие одновременно катионообменные, представленные HPO_4^{2-} -группами, и анионообменные, представленные OH^- -группами, функциональные центры. Проведена апробация полученных образцов при сорбции катионов/анионов сурьмы(III) из высокосолевого раствора. Показано, что сродство ионообменной матрицы к ионам сурьмы(III) усиливается с повышением содержания в ее составе функциональных групп. Такие составы могут рассматриваться как перспективные ионообменные материалы для эффективного извлечения радионуклидов сурьмы из многокомпонентных высокосолевых жидких радиоактивных отходов.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды сурьмы, сорбенты, модифицирование, цирконий(IV), оксогидроксофосфаты титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X23080134, **EDN:** SFGMQS

ВВЕДЕНИЕ

Образующиеся при использовании ядерных энергетических установок жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) характеризуются сложностью (многокомпонентностью) химического состава, повышенным содержанием фоновых электролитов в сравнении с содержанием радионуклидов. Наряду с радионуклидами $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co [1–3] в ЖРО могут присутствовать более короткоживущие нуклиды, в частности ^{125}Sb , приносящие вклад в удельную активность. Изотопы ^{125}Sb могут образовываться в результате активации ионов сурьмы, выделяющихся из материалов конструкции, графитовых уплотнений [4–7], являющихся продуктами деления [8].

При проведении технологических процессов дезактивации ЖРО перспективными являются сорбционные методы. Для извлечения долгоживущих радиоизотопов предложены эффективные сорбционные материалы [9, 10]. Извлечение ионов сурьмы может быть осложнено формой ее нахождения в растворе. В кислой области значений pH ионы сурьмы в растворе присутствуют в катионной форме, в щелочной области — в ани-

онной [11] в виде остатков сурьмяной (антимонат-ион) или сурьмянистой (антимонит-ион) кислот — SbO_4^{3-} и SbO_3^{3-} соответственно. Применение органических ионообменных смол для выделения ионов сурьмы ограничено слабой активностью их функциональных групп в присутствии высоких концентраций фоновых электролитов, которые могут достигать сотен г/л [5, 12], и нестабильностью состава, возникающей в результате радиационной деструкции [7]. Наибольший интерес представляют неорганические сорбционные материалы на основе соединений титана(IV) [7], в частности аморфные оксогидроксофосфаты титана(IV) с молярным соотношением фосфора к титану <1 состава $\text{TiO}_{2-x-y}(\text{OH})_{2y}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.3 - <1.0$, $y = 0 - 0.5$, $n = 1.3 - 6.3$). Именно такие образцы одновременно содержат и катионообменные, и анионообменные центры, представленные функциональными группами HPO_4^{2-} и OH^- соответственно [11]. Введение на стадии синтеза в состав сорбента катионов-модификаторов, отличающихся от титана(IV) по кислотно-основным свойствам, в частности Zr(IV), способствует усилению подвижности протонов гидрофосфатных

групп и, как результат, повышению сорбционных характеристик при извлечении из растворов катионов металлов [13]. Увеличение содержания гидроксильных групп должно способствовать повышению эффективности извлечения отрицательно заряженных ионов.

Цель работы — оптимизация условий синтеза сорбентов на основе оксогидроксофосфатов титана(IV), модифицированных ионами циркония(IV), содержащих катионо- и анионообменные группы, и изучение их свойств при извлечении ионов сурьмы из высокосолевых растворов, моделирующих составы технологических отходов атомных электростанций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основу исследований была положена разработка составов сорбционных материалов, модифицированных катионами Zr(IV) и содержащих катионообменные и анионообменные центры. Аморфные оксогидроксофосфатотитановые матрицы обладают высокими сорбционными характеристиками, повышенной устойчивостью к агрессивным средам, обеспечивают надежную иммобилизацию высокотоксичного сорбата в течение длительного времени [9, 14, 15]. Кроме того, введение в состав ионообменных матриц циркония способствует усилению процессов оляции и оксоляции с образованием полимерных цепей M—O—M и, как результат, укрупнению (гранулированию) сорбционного материала без использования вяжущих добавок или носителей, что существенно облегчает отделение отработанного образца от раствора [13].

Для синтеза сорбционных материалов предварительно получали смешанный высокогидратированный оксогидроксидный прекурсор из раствора, содержащего цирконий(IV) и титан(IV), при введении раствора оксидов натрия. После отмывки прекурсора от остаточного маточного электролита часть гидроксогрупп замещали на гидрофосфатные обработкой ортофосфорной кислотой. Мольное соотношение Ti : Zr было постоянным (10 : 1), содержание в ионите HPO_4^{2-} -групп целенаправленно изменяли с целью получения различного соотношения HPO_4^{2-} - и OH^- -групп в составе образцов. После насыщения смешанного оксогидроксида ацидолигандом материалы сушили при комнатной температуре и определяли их химический состав.

В воздушно-сухих образцах содержание циркония(IV) анализировали объемным методом с использованием трилона Б и индикатора ксиленоловый оранжевый, титана(IV) — атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водорода) методами, фосфор(V) — фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107). Содержание координа-

ционной воды, представленной аквалигандами (H_2O), и конституционной воды, представленной OH^- - и HPO_4^{2-} -группами, определяли сопоставлением результатов химического, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) методов анализа. Для ДТА использовали низкотемпературный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталонным выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платиноплатинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) синтезированных воздушно-сухих сорбентов, средний диаметр частиц (d) и объем (V) пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micrometritics, США).

Содержание ионов сурьмы(III) в растворах до и после извлечения определяли на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с индуктивно-связанной аргонной плазмой с замкнутой системой охлаждения.

Замещение функциональных ионообменных центров сорбента на ионы сурьмы(III) проводили в статических условиях при различных равновесных значениях pH, которые контролировали pH-метром “Анион 7000”. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным — хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1МЗ. Степень извлечения катионов металлов из растворов (R) рассчитывали согласно уравнению

$$R = (V_x/V_{\text{исх}}) \times 100\%, \quad (1)$$

где V_x — количество извлеченного сорбентом катионов металла, $V_{\text{исх}}$ — исходное количество катионов металла в аликвоте. Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по уравнению

$$K_d = A\alpha/(100 - A), \quad (2)$$

где A — процентное содержание сорбированных катионов металла, α — отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлением результатов ТГА, ДТА и химического методов анализа рассчитаны составы полученных сорбционных материалов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV), модифицированных катионами циркония(IV) (табл. 1).

Выбор соотношения ионообменных центров основан на том, что гидрофосфатная составляющая повышает устойчивость и стабильность состава сорбента в агрессивных средах в отличие от

Таблица 1. Составы синтезированных сорбентов

Образец	Содержание, мас. %				Состав
	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O	
1	6.17	40.11	31.71	22.01	Zr _{0.1} TiO(HPO ₄) _{0.89} (OH) _{0.62} ·1.68H ₂ O
2	6.89	45.06	24.41	23.64	Zr _{0.1} TiO(HPO ₄) _{0.61} (OH) _{1.18} ·1.42H ₂ O
3	7.52	48.50	18.94	25.04	Zr _{0.1} TiO(HPO ₄) _{0.44} (OH) _{1.52} ·1.31H ₂ O

гидроксидной, которая в большей степени подвержена деструкции и растворению [14].

После определения составов синтезированные сорбенты подвергали размолу и ситованию через сито с размером ячейки 0.05 мм, затем определяли физические параметры воздушно-сухих сорбентов: удельную поверхность ($S_{уд}$), средний диаметр частиц (d) и объем (V) пор (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что все образцы обладают хорошо развитой удельной поверхностью. Однако по мере уменьшения содержания фосфатной составляющей и увеличения гидроксидной в составе образца удельная поверхность и объем пор несколько увеличиваются, средний размер частиц уменьшается. Согласно [11], такая зависимость связана с присутствием в составе синтезированных соединений оксигидроксида титана(IV) (TiO(OH)₂), более дисперсного в сравнении с гидрофосфатом оксититана (TiOHPO₄).

На примере сорбции ионов сурьмы(III) из водных сред исследованы катионные/анионные свойства синтезированных ионитов в кислой и щелочной областях. Растворы моделировали составы технологических кубовых остатков атомных электростанций, использующих водо-водяные корпусные энергетические ядерные реакторы, основными компонентами которых являются нитратные соли натрия и калия [12]. Исследования проводили в статическом режиме при отношении жидкой и твердой фаз, равном 100, и различных значениях pH (исходное значение pH раствора ~7).

В табл. 3 представлены результаты исследования по сорбционному извлечению ионов сурьмы(III) из раствора в кислой области значений pH. Видно, что сорбенты проявляют селективность в отношении катионов сурьмы на фоне существенно превосходящего содержания макрокомпонентов раствора, о чем свидетельствуют рассчитанные значения степеней извлечения и коэффициентов распределения при данном отношении фаз. Образец 1 обладает более высоким значением K_d по сравнению с образцами 2 и 3, что непосредственно связано с большим содержанием катионообменных функциональных групп (HPO₄²⁻) в его составе.

В работе изучено сорбционное извлечение катионов сурьмы(III) во времени (рис. 1). Экспериментально найдено, что все синтезированные

сорбенты обладают повышенным сродством к катионам сурьмы(III) на фоне многократно превышающих по содержанию катионов металлов. При осуществлении процесса сорбции в течение 20–30 мин практически вся сурьма(III) извлекается всеми синтезированными ионитами. Хорошо развитая удельная поверхность образцов обеспечивает доступность Sb(III) к активным центрам образцов и способствует более полному протеканию процесса ионообменного замещения.

В табл. 4 представлены результаты сорбционного извлечения ионов сурьмы(III) из раствора в щелочной области значений pH. Согласно данным [11], выдержка в течение 10–12 дней раствора при pH 12 обеспечивает переход катионной формы сурьмы(III) в анионную. Доказательством этого служат экспериментальные данные по отсутствию сорбционного извлечения ионов сурьмы(III) на сорбенте, содержащем только катионообменные функциональные центры – сорбционное извлечение ионов Sb(III) из раствора осуществляли сорбентом состава TiOHPO₄·2.72 H₂O при отношении жидкой и твердой фаз Ж : Т = 100 (состав раствора (г/л): Na⁺ – 7.4, K⁺ – 3.6, NO₃⁻ – 20, BO₃³⁻ – 9.5, Sb³⁺ – 0.99 × 10⁻³); остаточное содержание Sb³⁺ – 0.97 × 10⁻³ г/л.

Экспериментально установлено (табл. 4), что все образцы проявляют сродство к анионной форме сурьмы. Наилучший результат на фоне многократно превышающих по содержанию анионов в растворе показал образец 3. Селективность сорбционных матриц повышается с увеличением содержания функциональных центров (OH⁻-групп) в составе сорбента, о чем свидетельствуют значения R и K_d .

Проведение повторной стадии сорбционного извлечения на образце состава Zr_{0.1}TiO(HPO₄)_{0.44}(OH)_{1.52}·1.31H₂O в тех же условиях

Таблица 2. Физические параметры синтезированных сорбентов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	d , нм	V , см ³ /г
1	51.29	8.03	0.14
2	57.46	7.45	0.17
3	61.83	7.12	0.19

Таблица 3. Сорбционное извлечение ионов сурьмы при pH 2 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 8.11, K^+ – 4.01, NO_3^- – 28.27, Sb^{3+} – 1.81×10^{-3})

Образец	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
1	0.0109	99.4	16506
2	0.0181	99.0	9900
3	0.0199	98.9	8995

* Степень извлечения катионов сурьмы(III) из раствора.

Таблица 4. Сорбционное извлечение ионов сурьмы при pH 12 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 7.94, K^+ – 3.89, NO_3^- – 27.57, Sb^{3+} – 1.76×10^{-3})

Образец	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
1	0.4664	73.5	277
2	0.2341	86.7	653
3	0.0387	97.8	4448

* Степень извлечения анионной формы сурьмы(III) из раствора.

Таблица 5. Постадийное извлечение ионов сурьмы сорбентом состава $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.44}(\text{OH})_{1.52} \cdot 1.31\text{H}_2\text{O}$ при pH 12 и Ж: T = 100 (состав раствора (г/л): Na^+ – 7.94, K^+ – 3.89, NO_3^- – 27.57)

Стадия	S , мг/л	R^* , %	K_d , мг/г
0	1.76	—	—
1	0.0387	97.8	4448
2	0.0012	96.9	3125

* Степень извлечения анионной формы сурьмы(III) из раствора на разных стадиях.

(pH, Ж : T) способствует более глубокой доочистки раствора от анионов сурьмы(III) из многокомпонентного высокосолевого раствора (табл. 5), о чем свидетельствует суммарная степень извлечения 99.9%.

В работе изучено сорбционное извлечение анионов сурьмы(III) во времени. Результаты представлены на рис. 2. Вид кривых идентичен для всех составов образцов, однако более пологий характер кривой у образца 3, что связано с большим содержанием анионообменных функциональных групп. Вследствие развитой удельной поверхности и как результат доступности активных центров при осуществлении процесса сорбции в течение 30–40 мин большая часть сурьмы(III) извлекается всеми синтезированными ионитами.

Таким образом, в работе разработаны составы сорбентов на основе гидроксофосфатов оксититана(IV), модифицированных катионами цирко-

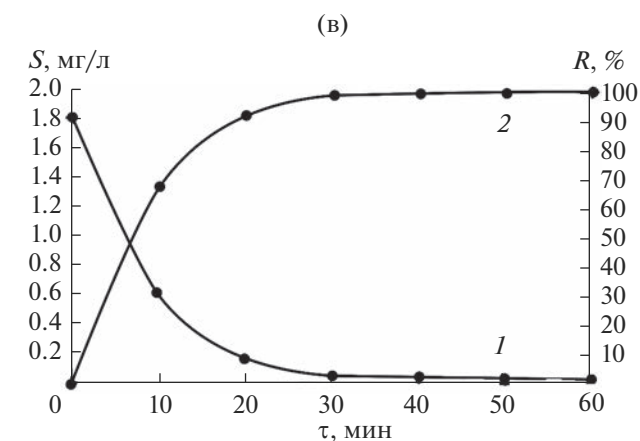
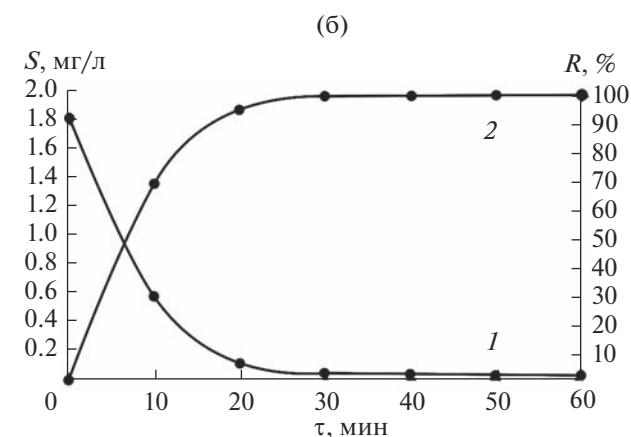
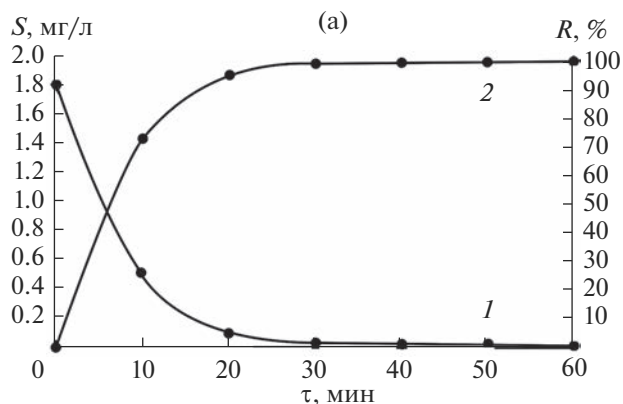


Рис. 1. Зависимости остаточного содержания ионов сурьмы в растворе (1) и степени извлечения (2) от времени сорбции при pH 2:

а – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.89}(\text{OH})_{0.62} \cdot 1.68\text{H}_2\text{O}$,
б – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.61}(\text{OH})_{1.18} \cdot 1.42\text{H}_2\text{O}$,
в – $\text{Zr}_{0.1}\text{TiO}(\text{HPO}_4)_{0.44}(\text{OH})_{1.52} \cdot 1.31\text{H}_2\text{O}$.

ния(IV), для эффективного извлечения ионов сурьмы(III) из растворов. Синтезированные образцы апробированы при сорбции ионов Sb^{3+} и SbO_3^{3-} из многокомпонентных высокосолевых растворов, моделирующих составы кубовых остатков атомных электростанций.

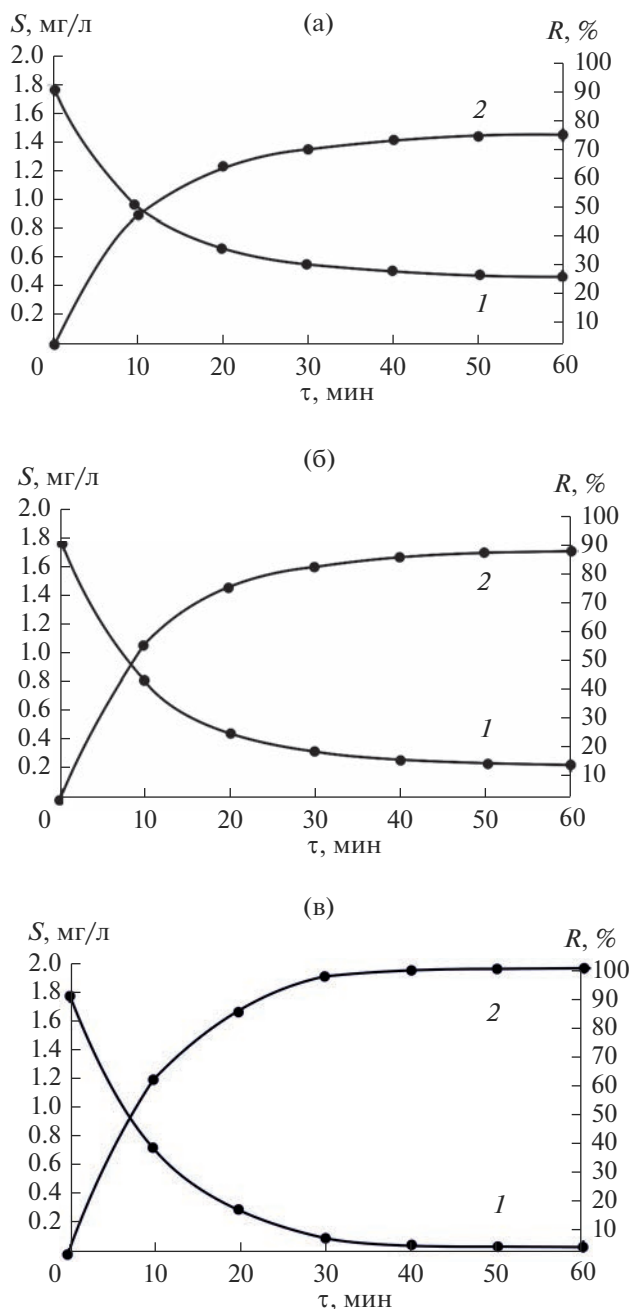


Рис. 2. Зависимости остаточного содержания ионов сурьмы в растворе (1) и степени извлечения (2) от времени сорбции при pH 12:

а – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.89}(OH)_{0.62} \cdot 1.68H_2O$,
 б – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.61}(OH)_{1.18} \cdot 1.42H_2O$,
 в – $Zr_{0.1}TiO(HPO_4)_{0.44}(OH)_{1.52} \cdot 1.31H_2O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны составы сорбционных материалов на основе оксигидроксофосфатов титана(IV), модифицированных катионами циркония(IV) и содержащих катионные, представленные HPO_4^{2-} -группами, и анионные, представленные OH^- -груп-

пами, функциональные центры. Такие составы позволяют извлекать ионы токсичных металлов из кислых и щелочных сред.

Проведена апробация разработанных образцов на примере сорбционного извлечения катионов/анионов сурьмы(III) из высокосолевых многокомпонентных модельных растворов. Разработанные сорбционные материалы могут быть использованы в широком диапазоне значений pH при извлечении ионов сурьмы(III).

Изучена кинетика сорбции катионов/анионов сурьмы(III). Экспериментально определено, что при осуществлении процесса сорбции в течение 20–30 мин практически все катионы сурьмы извлекаются из кислой области синтезированными ионитами, а при осуществлении процесса в течение 30–40 мин извлекается большая часть анионов сурьмы(III) из щелочной области.

Таким образом, показана возможность применения модифицированных сорбентов для глубокой очистки от радионуклидов сурьмы многокомпонентных растворов сложного состава, образующихся при эксплуатации атомных энергетических реакторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по научной теме 0186-2022-0009 (регистрационный номер FMEZ 2022-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahatake Y., Watanabe S., Shibata A., Nomura K., Koma Y. Decontamination of Radioactive Liquid Waste with Hexacyanoferrate(II) // *Procedia Chem.* 2012. № 7. P. 610–615.
2. Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W., El-Naggar M.R., Gouda M.M. Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // *Appl. Clay Sci.* 2016. № 132–133. P. 391–401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
3. Mansy M.S., Hassana R.S., Selim Y.T., Kenawy S.H. Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate Modified by Magnesia for the Removal of ^{137}Cs , ^{60}Co and $^{152+154}Eu$ from Low-Level Radioactive Waste // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. № 130. P. 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042>
4. Kong T.Y., Kim S., Lee Y., Son J.K., Maeng S.J. Radioactive Effluents Released from Korean Nuclear Power Plants and the Resulting Radiation Doses to Members of the Public // *Nucl. Eng. Technol.* 2017. № 49. P. 1772–1777. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.07.021>
5. Nishad P.A., Bhaskarapillai A., Velmurugan S. Nano-Titania-Crosslinked Chitosan Composite as a Superior Sorbent for Antimony (III) and (V) // *Carbohydr.*

- Polym. 2014. № 108. P. 169–175.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.091>
6. *Gil-Díaz T., Schäfer J., Pougnet F., Abdou M., Dutruch L., Eyrolle-Boyer F., Coynel A., Blanc G.* Distribution and Geochemical Behaviour of Antimony in the Gironde Estuary: A First Qualitative Approach to Regional Nuclear Accident Scenarios // *Mar. Chem.* 2016. № 185. P. 65–73.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.02.002>
 7. *Remya Devi P.S., Joshi S., Verma R., Lali A.M., Gantayet L.M.* Effect of Gamma Radiation on Organic Ion Exchangers // *Radiat. Phys. Chem.* 2010. № 79. P. 41–45.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.08.002>
 8. *Roberts C.J.* Management and Disposal of Waste from Sites Contaminated by Radioactivity // *Radiat. Phys. Chem.* 1998. V. 51. № 4–6. P. 579–587.
 9. *Korneikov R.I., Ivanenko V.I.* Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 5. P. 502–506.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520050088>
 10. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А.* Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // Матер. II Всерос. науч. конф. с международным участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов” Спецвыпуск отделения “Химия и материаловедение”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2015. С. 418–421.
 11. *Korneikov R.I., Ivanenko V.I., Petrov A.M.* Extraction of Antimony(III) Ions from Solutions by Sorbents Based on Titanium(IV) Compounds // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 5. P. 524–528.
<https://doi.org/10.1134/S0020168521050046>
 12. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
 13. *Ivanenko V.I., Lokshin E.P., Korneikov R.I., Kalinikov V.T.* Increase in the Performance of Titanium Phosphate Sorbents by Modifying with Transition Metal Cations // *Doklady Chemistry*. 2011. V. 439. № 2. P. 230–232.
<https://doi.org/10.1134/S0012500811080039>
 14. *Korneikov R.I., Aksenova S.V., Ivanenko V.I., Lokshin E.P.* Stability of Titanyl Hydrogen Phosphates in Aqueous Media // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 7. P. 689–693.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518070063>
 15. *Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin E.P.* Immobilization of Metal Cations with Titanium Phosphate Sorbents // *Radiochemistry*. 2016. V. 58. № 2. P. 159–166.
<https://doi.org/10.1134/S1066362216020089>

УДК 541.123.3

ТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ СЕЛЕНИДНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

© 2023 г. Т. К. Менщикова¹, А. Е. Баранчиков¹, К. С. Никонов¹,
Л. А. Ваймугин¹, О. Е. Мыслицкий¹, М. Н. Бреховских¹, *

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 04.05.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Монокристаллы твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ со структурой нормальной шпинели получены термическим отжигом и исследованы с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Данный метод представляет собой альтернативу ранее предложенному методу выращивания кристаллизацией из раствора в расплаве с CdCl_2 . Зафиксирован значительный рост температуры Кюри в ходе легирования твердых растворов галлием и/или его селенидом.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, шпинели, ферромагнетизм, температура Кюри, отжиг, рентгеноспектральный микроанализ

DOI: 10.31857/S0002337X23080122, **EDN:** SYCOTK

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные твердые растворы типа $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{Cr}_2\text{X}_4$ ($\text{A}, \text{B} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) имеют строение кристаллической решетки такое же, как у природного минерала шпинели MgAl_2O_4 , т.е. относятся к структурному семейству нормальных шпинелей [1–4]. В определенном температурном интервале твердые растворы $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{Cr}_2\text{X}_4$ объединяет наличие в них магнитного порядка. Шпинели CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 обладают полупроводниковыми свойствами [5–8].

Известно, что соединения CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 – ферромагнитные полупроводники [9] с температурами Кюри (T_C), равными 130 и 106 К соответственно. Отличительной чертой этих материалов является сильное взаимодействие носителей тока с магнитоупорядоченными спинами ионов хрома Cr^{3+} . Монокристаллы этих материалов, легированные галлием, имеющие n -тип проводимости в отличие от образцов с p -типом проводимости, характеризуются рядом специфических особенностей, а именно: наличием максимума на температурной зависимости электро- и фотоэлектросопротивления, гигантским отрицательным магнетосопротивлением вблизи T_C и аномальными фотогальваномагнитными свойствами [10]. Проводимость n -типа и все связанные с ней особенности имеют место только при дефиците атомов халькогена в

легированном галлием кристалле [11]. Управлять содержанием халькогена можно путем термического отжига кристаллов в вакууме.

В твердых растворах $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($0 < x < 1$) изучены изменения магнитоотражения и магнитопропускания естественного света в инфракрасном диапазоне спектра и эффект Керра [12]. Установлена взаимосвязь между магнитооптическими свойствами и электронной зонной структурой шпинелей. Показано, что наиболее существенные изменения в спектрах магнитоотражения, магнитопропускания и эффект Керра наблюдаются при $0.1 < x < 0.25$ и обусловлены перестройкой зонной структуры при изменении состава.

Одним из наиболее интересных эффектов, свойственных указанным материалам, является фотомагнетизм (изменение магнитных свойств под действием света) [13–15]. Взаимодействие между фотоиндуцированными (неравновесными) электронами и локализованными моментами (т.е. электронами, которые характеризуются непроводящими волновыми функциями) ионов хрома Cr^{3+} определяет фотомангнитные эффекты.

Ранее особое внимание было уделено выращиванию монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ [16], качество которых контролировалось методами ДТА и РФА. В указанной работе для получения монокристаллов использова-

Таблица 1. Условия выращивания монокристаллов HgCr_2Se_4 из раствора в расплаве CdCl_2

C_{CdCl_2} , мас. %	$V_{\text{охл}}$, °C/сут	t , °C		Состав кристаллов, мас. %				Размер ребра, мм
		min	max	Hg	Cd	Cr	Se	
70	20	440	717	30.0	5.2	16.1	48.0	2
50	22	560	735	—	—	—	—	1
23	25	485	720	26.1	4.2	19.7	50.0	2.5
30	18	480	740	22.6	4.5	18.0	53.0	1.5

Таблица 2. Формульный состав твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$	x	C , ат. %			
		Hg	Cd	Cr	Se
$\text{Hg}_{0.764}\text{Cd}_{0.236}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.236	13.4	4.2	27.8	54.6
—	—	—	—	—	—
$\text{Hg}_{0.777}\text{Cd}_{0.223}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.223	11	3.2	32.1	53.7
$\text{Hg}_{0.738}\text{Cd}_{0.262}\text{Cr}_2\text{Se}_4$	0.262	9.6	3.4	29.6	57.4

лось взаимодействие тетраселенида дихрома-ртути с дихлоридом кадмия. Этот метод обладает одним недостатком — вхождением некоторого количества растворителя в растущий кристалл, вследствие чего требуется дополнительная очистка конечного продукта от растворителя. Перспективной альтернативой данному методу является термический отжиг в разных смесях кристаллов, ранее полученных при помощи химических транспортных реакций (ХТР).

Целью данной работы является определение условий отжига шпинели HgCr_2Se_4 , легированной галлием и кадмием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения поликристаллического материала HgCr_2Se_4 использовали элементарные ртуть (99.999 мас. %), хром (99.8 мас. %) и селен (99.9992 мас. %). HgCr_2Se_4 образуется по перитектической реакции при температуре 800°C. В табл. 1 приведены условия выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ из раствора в расплаве из монокристаллов HgCr_2Se_4 с CdCl_2 , а в табл. 2 приведен их формульный состав.

Монокристаллы HgCr_2Se_4 выращивали методом ХТР, где в качестве переносчика использовали хлорный хром (99.99 мас. %). Поликристаллический материал (HgCr_2Se_4) и хлорный хром помещали в разные лодочки. Для роста кристаллов использовали кварцевые ампулы длиной 200–225 и диаметром 27–30 мм, вакуумированные до давления 1×10^{-3} Па. Ампулы размещали в горизонтальной двухзонной печи с градиентом температуры 760–660°C.

Выращенные монокристаллы HgCr_2Se_4 были легированы рядом добавок для изучения влияния их природы и условий отжига на тип проводимости и температуру Кюри. Легирующими веществами служили Ga, Ga_2Se_3 или смесь Ga + Ga_2Se_3 . Каждое из исходных веществ загружали в отдельную кварцевую лодочку, которую помещали в кварцевую ампулу диаметром 10, длиной 100–110 мм, и вакуумировали до давления 1×10^{-3} Па.

Монокристаллы CdCr_2Se_4 отжигали при температурах 700, 750 и 800°C, время отжига составляло от 12 до 30 сут. Температура и время отжига зависят от легирующего материала.

Отжиг монокристаллов HgCr_2Se_4 , выращенных методом ХТР, проводили при температуре 700°C в течение 12 сут. Выбранная температура отжига обеспечивала необходимое давление пара компонентов легирующей шихты. Легирование протекает в ходе транспортной реакции.

Для синтеза твердых растворов $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ в данной работе впервые использован термический отжиг монокристаллов HgCr_2Se_4 с элементарным Cd в качестве легирующей добавки. В кварцевую ампулу с внутренним диаметром 7 мм помещали две лодочки: одну с монокристаллами HgCr_2Se_4 , вторую с металлическим кадмием, затем ампулы откачивали до давления 5×10^{-3} Па. Отжиг проводили в горизонтальной печи при температурах 400 и 700°C в течение 19 и 33 сут соответственно с последующим охлаждением на воздухе. Термический отжиг сохраняет качество кристаллов (размер, совершенство огранки). Методом рентгеноструктурного микроанализа (РСМА) с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss N Vision 40, оснащенного де-

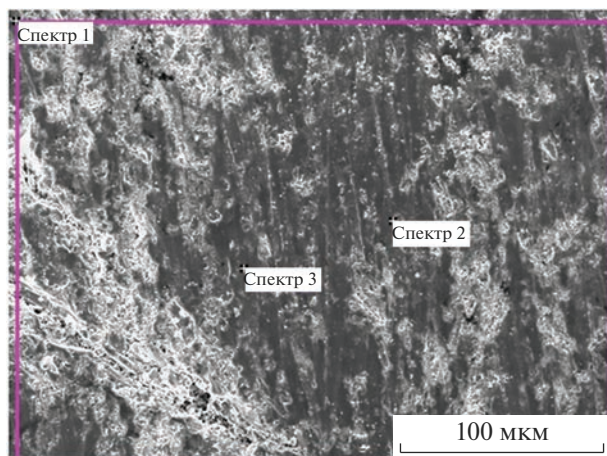


Рис. 1. Спектры РСМА твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

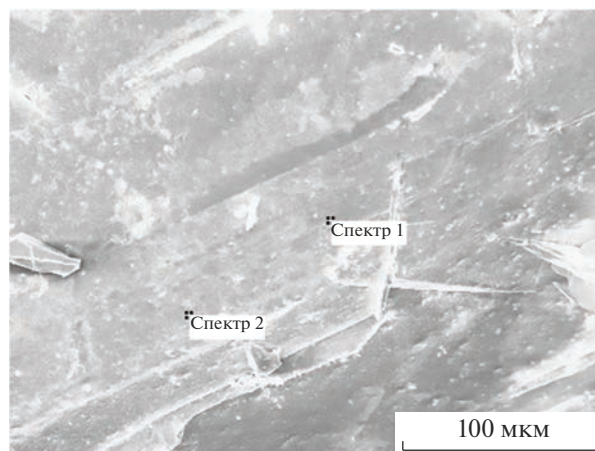


Рис. 2. Спектры РСМА твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$.

тектором Oxford Instruments X-Max (80 мм^2), при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении, равном 10^3 , контролировали процесс легирования монокристаллов (наличие в кристаллах Ga (отжиг с $\text{Ga} + \text{Ga}_2\text{Se}_3$), Cd (отжиг с элементарным кадмием монокристаллов HgCr_2Se_4)).

Для определения состава образцов методом РСМА (как на поверхности, так и в объеме) монокристаллы подвергались механической шлифовке, полировке или травлению (три части HCl и одна часть HNO_3), т.к. после отжига свойства поверхности кристалла могли существенно отличаться от объемных. Результаты анализов состава приведены в ат. %. Качественный анализ проводился на выборке из 10 проб, что свидетельствует об однофазности полученных образцов.

Температуру Кюри монокристаллов определяли высокочастотным методом в слабых магнитных полях по изменению магнитной проницаемости образца в области фазового перехода [17]. Электрическое сопротивление исходных и отожженных образцов и его изменение определяли в интервале температур -195 – 25°C . Тип проводимости определяли при комнатной температуре по знаку Зеебека [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Легированные монокристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ после термического отжига, как и монокристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, представляют собой твердые растворы, спектры РСМА которых представлены на рис. 1 и 2 соответственно, при этом результаты их обработки систематизированы в табл. 3 и 4 соответственно. На основании полученных данных можно заключить, что в ходе термического отжига происходит образование халькогенидных шпинелей. Стоит отметить, что лигатуры при отжиге

замещают ионы Cd^{2+} в шпинели CdCr_2Se_4 и Hg^{2+} в шпинели HgCr_2Se_4 .

Легирование монокристаллов HgCr_2Se_4 галлием при отжиге вызывает повышение температуры Кюри, как и в случае монокристаллов CdCr_2Se_4 [17–19]. Действительно, был зафиксирован значительный рост температуры фазового перехода — от 106 до 225 К, т.е. температура Кюри (T_C) отожженного монокристалла превысила температуру фазового перехода нелегированных монокристаллов HgCr_2Se_4 более чем в два раза. Повышение температуры Кюри сопровождалось резким ростом электропроводности (на 3–5 порядков) и изменением p -типа проводимости на n -тип. Легирование проводилось путем отжига монокристаллов HgCr_2Se_4 в присутствии смеси Ga_2Se_3 и Ga, как и в случае с CdCr_2Se_4 . Результаты отжига приведены в табл. 5. На различных этапах обработки монокристаллы контролировались методом рентгеновской дифракции [16]. Количество примеси Ga в монокристаллах, прошедших термическую обработку, определялось на лазерном масс-спектрометре [15], на атомно-абсорбционном спектрометре [16], а также методами химического анализа.

Твердые растворы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ синтезированы термическим отжигом монокристаллов

Таблица 3. Элементный состав монокристалла твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

Спектр	C, ат. %			
	Cr	Ga	Se	Cd
1	18.93	1.56	38.52	8.54
2	20.27	1.88	36.54	8.74
3	11.70	1.07	24.05	5.21

Таблица 4. Элементный состав монокристалла твердого раствора $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$

Спектр	C, ат. %			
	Cr	Se	Cd	Hg
1	16.72	29.09	6.89	2.48
2	13.86	24.72	5.92	2.28

HgCr_2Se_4 с легирующим элементом Cd в вакууме при температурах 400 и 700°C. Выбранные температуры отжига обеспечивали приемлемое давление паров кадмия и отсутствие термического разложения основного материала (температура разложения ртутной шпинели — 885°C). В табл. 6 приведены характеристики основных и легирующих элементов, входящих в состав хромовых халькогенидных шпинелей. Поскольку катионы Cd^{2+} и Hg^{2+} изовалентны по отношению друг к другу, во многом схожи по электронной конфигурации, а также обладают относительно близкими ионны-

ми радиусами (по данным табл. 6 разница составляет менее 15%), в соответствии с законом изоморфизма Гольдшмидта [20] следовало ожидать замещения с образованием твердого раствора, что и подтвердилось в эксперименте.

После отжига в течение 33 сут в ампулах была обнаружена свободная ртуть, что свидетельствует о протекании замещения катионов ртути в HgCr_2Se_4 на катионы кадмия. Данное предположение подтвердили данные РСМА полученных монокристаллов (рис. 2, табл. 4). В ампулах, где кадмия было взято меньше, чем требовалось для синтеза твердого раствора с $0.1 < x < 0.25$, Cd замещал катионы ртути в монокристалле.

Результаты проведенного исследования могут быть полезны как для установления влияния на оптические свойства ферромагнитных шпинелей изменения электронной структуры и выяснения механизмов формирования магнитооптических свойств в неполяризованном свете, так и при разработке малоотходной технологии изготовления

Таблица 5. Составы отжиговых смесей и свойства монокристаллов HgCr_2Se_4 с разными степенями легирования галлием

Образец	Масса, г				T_c , К	$R_{300\text{ К}}$, Ом	Тип проводимости
	HgCr_2Se_4 кристалл	HgCr_2Se_4 порошок	Ga_2Se_3	Ga			
1	0.1027	—	0.01	0.001	220	3–5	<i>n</i>
2	0.1041	—	0.03	0.001	225	3–5	<i>n</i>
3	0.0905	—	0.005	0.001	225	3–5	<i>n</i>
4	0.0913	0.01	0.01	0.001	218	3–5	<i>n</i>
5	0.0932	0.01	0.03	0.001	208	3–5	<i>n</i>
6	0.1014	—	0.02	—	118	3×10^2	<i>p</i>
7	0.1039	—	—	—	116	5×10^2	<i>p</i>

Таблица 6. Характеристики структурообразующих и легирующих элементов, входящих в состав хромовых халькогенидных шпинелей

Катион	Электронная конфигурация ионов	Степень окисления	Ионный радиус, Å
Cd*	$[\text{Kr}]5s^24d^85p^0$	2+	0.99
Hg*	$[\text{Xe}]6s^25d^86p^0$	2+	1.12
Ga**	$[\text{Ar}]4s^23d^84p^0$	3+	0.62
In**	$[\text{Kr}]4d^85s^25p^0$	3+	0.92
Al**	$[\text{Ne}]3s^03p^0$	3+	0.57
Cr***	$[\text{Ar}]4s^03d^34p^0$	3+	0.64
Se****	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$	2–	1.93

* Катион в А-позиции.

** Легирующие катионы.

*** Катион в В-позиции.

**** Анион в Х-позиции.

монокристаллов селенидных шпинелей для практического применения в устройствах с широким рабочим спектральным диапазоном, прежде всего в ИК-диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РСМА изучены монокристаллы $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, выращенные с помощью ХТР, а также получены твердые растворы в результате термического отжига монокристаллов HgCr_2Se_4 с элементарным кадмием. Термический отжиг позволяет работать с небольшим количеством образцов, сокращает время получения соединений с заданными свойствами. Кроме этого, термический отжиг дает возможность проведения последовательных отжигов одного и того же монокристалла в разных условиях.

Установлено, что одновременное наличие носителей n -типа высокой концентрации ($n = 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и присутствие примесных ионов Ga^{3+} в монокристаллах CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 являются необходимыми условиями усиления ферромагнитного обмена и, как следствие, роста температуры Кюри в твердых растворах. Определены механизмы процесса легирования и роли каждого из компонентов смеси при отжиге.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shabunina G.G., Busheva E.V., Vasilev P.N., Efimov N.N.* Magnetic Properties of a Solid Solution $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 0.2$) // *Magnetochemistry*. 2022. V. 112. № 8. P. 1–9. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8100112>
2. *Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Мыслицкий О.Е., Новоторцев В.М.* Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Конденс. среды и межфаз. границы*. 2012. Т. 14. № 4. С. 405–411.
3. *Антонов А.В., Никифоров К.Г., Бондаренко Г.Г.* Спинтронные наноструктуры на основе халькогенидных шпинелей // *Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине: тр. XI межвуз. науч. школы молодых специалистов*. М.: КДУ, 2009. С. 1–7.
4. *Fedorov V.A., Kesler Ya.A., Zhukov E.G.* Magnetic Semiconducting Chalcogenide Spinel: Preparation and Physical Chemistry // *Inorg. Mater.* 2003. V. 39. Suppl. № 2. P. 68–88.
5. *Федоров В.А., Жуков Э.Г., Левшин В.А., Кеслер Я.А., Полуляк Е.С.* Магнитные полупроводники со структурой шпинели — материалы электронной техники // *Фундаментальные науки — народному хозяйству*. М.: Наука, 1990. С. 230–231.
6. *Vinogradova G.I., Veselago V.G., Ansina L.V., Glushkov M.V., Zhukov E.G.* Magnetic Semiconductor CdCr_2Se_4 and HgCr_2Se_4 // *ICSS'2002. Programm in abstract "B"*. 38. Zaczopane. (Poland). 14–18.10.2002. P. 166.
7. *Кулатов Э.Т., Успенский Ю.А., Халилов С.В.* Микроскопический расчет оптических и магнитооптических свойств хромовых халькогенидных шпинелей // *Кр. сообщ. по физике ФИАН*. 1999. № 5. С. 46–51.
8. *Mersal A.M., Alkhalidi H., Mustafa G.M., Mahmood Q., Mera A., Bouzgarrou S., Badawi A., Shaltout A.A., Boman J., Amin M.A.* Study of Half Metallic Ferromagnetism and Thermoelectric Properties of Spinel Chalcogenides BaCr_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) for Spintronic and Energy Harvesting // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 18. P. 2831–2841. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.175>
9. *Khalid M., Iqbal M.W., Asghar M., Noor N.A., Mustafa G.M., Ramay S.M.* Exchange Mechanism, Ferromagnetic and Transport Characteristics of Mg-Based Spinel Chalcogenides for Spintronic Applications // *Eur. Phys. J. Plus*. 2022. V. 137. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02218-w>
10. *Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Веселаго В.Г., Глушков М.В., Менищикова Т.Н., Жуков Э.Г.* Усиление ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 // *Электрон. журн. "Исследовано в России"*. 2004. № 7. С. 2240–2248.
11. *Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Веселаго В.Г., Глушков М.В., Менищикова Т.К., Жуков Э.Г.* Влияние носителей заряда на магнитные свойства ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 5. С. 865–869.
12. *Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Федоров В.А., Менищикова Т.К., Кругликов Н.А.* Магнитоотражение света в твердых растворах халькогенидной шпинели // *Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед.* 2015. № 12. С. 444–448.
13. *Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Гармонов А.А., Рудов С.Г., Жуков Э.Г., Курбанклычев И., Левшин В.А.* Фотоиндуцированное увеличение намагниченности в области фазового перехода в ферромагнитных полупроводниках CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1990. Т. 97. № 2. С. 559–565.
14. *Бельский Н.К., Веселаго В.Г., Виноградова Г.И., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Менищикова Т.К., Очертянова Л.И., Федоров В.А.* Нестехиометрия тетраселенида дихрома-кадмия и фотоферромагнитный эффект // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1986. Т. 22. № 7. С. 1210–1212.
15. *Менищикова Т.К., Бельский Н.К., Валиханова Н.Х., Виноградова Г.И., Гаврилова М.М., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Веселаго В.Г., Федоров В.А.* Чистота исходных веществ и фотоферромагнитный эффект в

- тетраселениде дихрома-кадмия // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 36–41.
16. Жуков Э.Г., Менищикова Т.К., Очертянова Л.И., Федоров В.А. Взаимодействие в системе $\text{HgCr}_2\text{Se}_4\text{--CdCl}_2$ // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 9. С. 1050–1052.
17. Голант К.М., Махоткин В.Е., Веселаго В.Г. Об определении точки Кюри ферромагнетиков по температурной зависимости динамической магнитной проницаемости // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 2279–2281.
18. Тархов Д.А., Виноградова Г.И., Веселаго В.Г., Менищикова Т.К., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г. Повышение температуры Кюри CdCr_2Se_4 при легировании галлием // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 484–488.
19. Виноградова Г.И., Анзина Л.В., Менищикова Т.К., Федоров В.А. Термический отжиг – способ управления свойствами магнитного полупроводника CdCr_2Se_4 // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1156–1161.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110150>
20. Петьков В.И., Грудзинская К.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2010. 144 с.

УДК 536.631

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИТЕЛЛУРИДА ПЛАТИНЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

© 2023 г. Д. А. Чареев^{1, 2, 3, 4, *}, А. В. Тюрин⁵, Н. А. Полотнянко¹, П. В. Чареева⁶

¹Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Физико-технологический институт Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002 Россия

⁴Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

⁶Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: d.chareev@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Работа посвящена синтезу кристаллического дителлурида платины PtTe_2 , являющегося синтетическим аналогом минерала мончеит, и изучению его термодинамических свойств. По результатам измерений изобарной теплоемкости PtTe_2 в интервале 2–305 К методами релаксационной и адиабатической калориметрии получены стандартные термодинамические функции: энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. При 298.15 К для PtTe_2 рассчитаны $C_p^\circ = 75.11 \pm 0.15$ Дж/(К моль), $S^\circ = 121.5 \pm 0.2$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 16.69 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 65.55 \pm 0.13$ Дж/(К моль). С помощью литературных и справочных данных оценена энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -75.4 \pm 0.8$ кДж/моль. Методом фрактальной обработки данных по теплоемкости показана слоистая структура PtTe_2 и оценена его температура Дебая, равная 250 К.

Ключевые слова: теплоемкость, дителлурид платины, мончеит, халькогениды платиноидов, адиабатическая калориметрия, релаксационная калориметрия, энтропия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X23080031, **EDN:** SIADFD

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением исследований термодинамических свойств халькогенидов переходных металлов, встречающихся в природе в виде минералов и имеющих перспективы для использования [1, 2]. Одним из таких соединений является дителлурид платины, который может найти применение как полупроводниковый двумерный материал со слоистой структурой, стабильный на воздухе [3]. Кроме того, PtTe_2 входит в состав редкого минерала мончеита $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$ и, вероятно, является термодинамически наиболее стабильным соединением в системе $\text{Te}-\text{Pt}$ [4]. Нахождение достоверных термодинамических функций для дителлурида платины представляется важной задачей, поскольку эти данные необходимы, например, для физико-химического анализа усло-

вий рудообразования, форм переноса и процессов отложения платины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошкообразного дителлурида платины. Около 1.5 г порошка PtTe_2 было получено из простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении с небольшим, порядка 50 мг, избытком теллура. Платиновую пластину чистотой 99.9%, толщиной 100 мкм и кристаллический теллур 99.9% помещали в ампулу из кварцевого стекла, затем ампулу вакуумировали и запаивали в пламени кислородной горелки.

Подготовленную ампулу помещали в горизонтальную трубчатую печь. Запаиваемую ампулу выдерживали в печи при температуре 650°C в течение месяца, после чего вещества извлекали, перетирали, вновь запаивали в ампулу из кварцевого

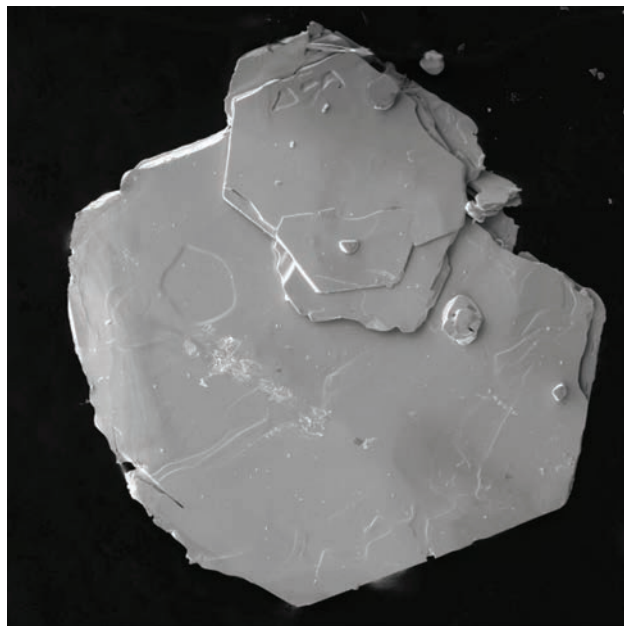


Рис. 1. Электронное изображение кристаллического PtTe₂ в режиме вторичных электронов (размер основного кристалла 1 мм).

стекла и выдерживали при температуре 550°C в течение месяца. Во время синтеза избыток теллура конденсировался в холодной части ампулы и легко отделялся. Данный кусок теллура взвешивался, по его массе была оценена степень прохождения реакции. Установлено, что в оставшемся

веществе отношение платины и теллура с достаточной точностью равно 1 : 2.

Получение монокристаллов дителлурида платины. Кристаллы PtTe₂ миллиметрового размера (рис. 1) были получены методом испарения растворителя (теллура) [5]. Синтез проводился в реакторе из кварцевого стекла, имеющем форму бумеранга. В одной из частей реакционного сосуда содержался теллуровый расплав, насыщенный платиной. Температура расплава составляла 700°C. Теллур из расплава постепенно испарялся и конденсировался в другой части реакционного сосуда при температуре 590°C. В результате в горячей части были найдены кристаллы дителлурида платины размером до 2 мм. Аналогично порошкообразному образцу выход продукта приближался к 100%.

Состав полученных порошков и кристаллов проверяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (электронный микроскоп TESCAN Vega II XMU). Порошок исследовали также методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (дифрактометр BRUKER, CuK_{α1}-излучение, графитовый монохроматор). Для образца получена рентгенограмма (рис. 2), совпадающая с эталонной (PDF DB 2004 г. № 96-153-7198).

Таким образом, и порошкообразный, и монокристаллический образцы PtTe₂ можно с уверенностью считать свободными от примесных элементов и дополнительных фаз.

Низкотемпературные измерения изобарной теплоемкости. Измерения молярной теплоемкости при постоянном давлении C_p проведены по стан-

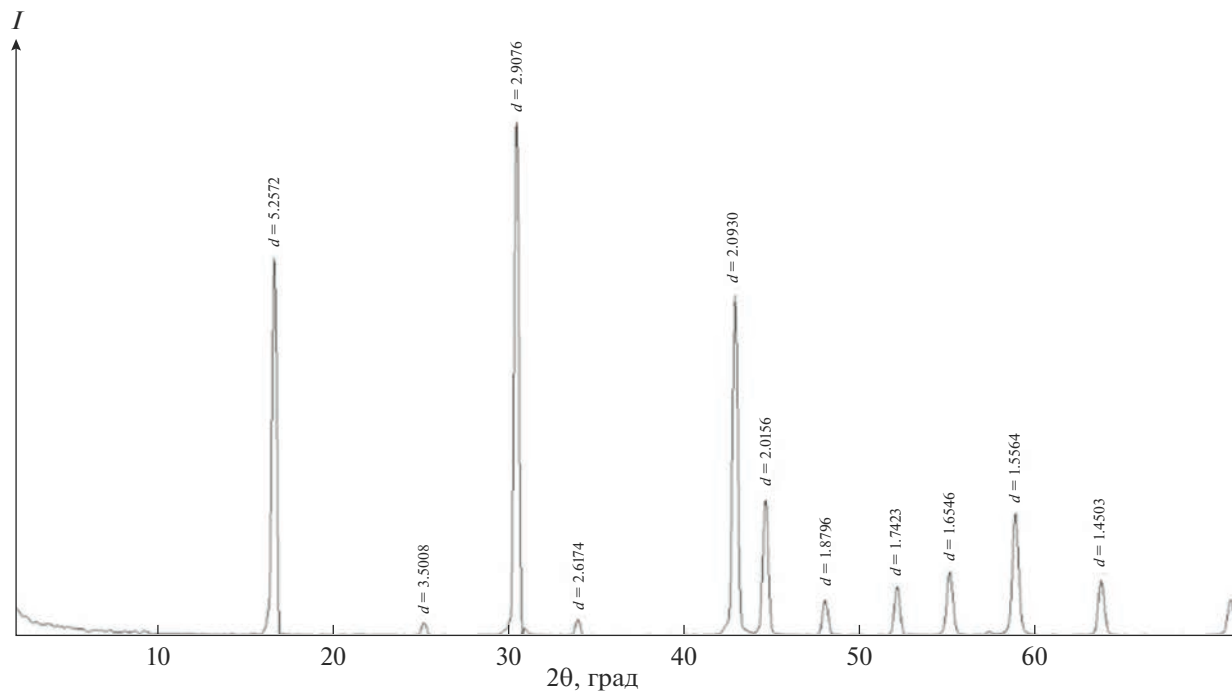


Рис. 2. Рентгенограмма порошкообразного образца PtTe₂ (CuK_{α1}-излучение).

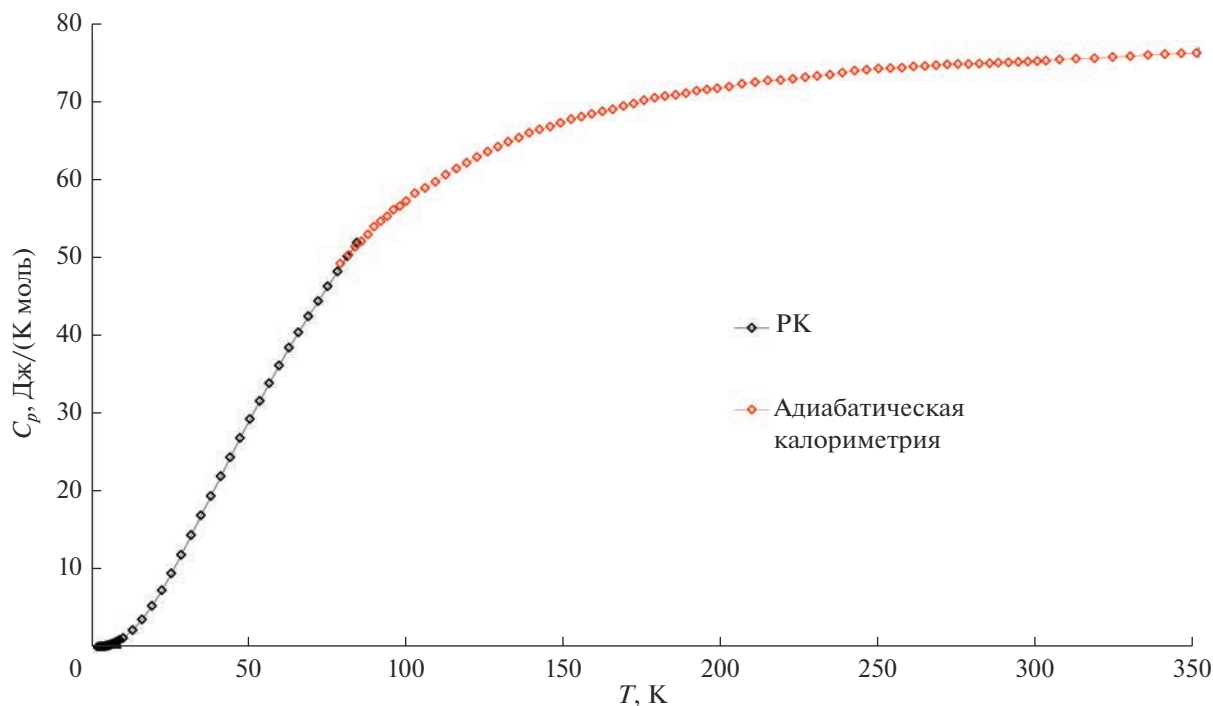


Рис. 3. Зависимость низкотемпературной теплоемкости для образца PtTe_2 .

дартной методике [6] на монокристаллическом образце PtTe_2 размером в несколько мм^3 . Использовали метод релаксационной калориметрии (РК) в режиме нагревания платформы с образцом в температурном интервале 2–85 К (60 эксп. точек) с помощью автоматизированной установки PPMS 9 фирмы Quantum Design. Образец закреплялся на измерительной ячейке при помощи смазки Arjepzon N. Значение теплоемкости при определенной температуре измерялось в течение 10–15 мин, шаг изменения температуры при переходе от точки к точке составлял 0.2 К при $T < 10$ К и 3 К при $T > 10$ К. Относительная ошибка измерений составляла менее 2%, ее величина зависит от диапазона температур [7, 8].

Для изучения изобарной теплоемкости дителлурида платины методом адиабатической калориметрии (АК) применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево, Московская обл.), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Все измерения теплоемкости в диапазоне 79–351 К (79 эксп. точек) проводились погружением криостата в сосуд Дьюара с жидким азотом. Автоматическое программное обеспечение измеряло соотношение dQ/dT и переводило в теплоемкость C_p . Масса измеренного образца PtTe_2 составила 1.3871 г, молекулярная масса 450.284 г/моль рассчитана с использованием атомных масс, приведенных в [9]. Для проверки надежности работы калориметра применяли эталонный образец бензойной кислоты марки К-2 в

области 5–350 К. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более $\pm 5\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ – от 15 до 50 К, и 0.5% в интервале от 50–350 К.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, на рис. 3 приведена графическая зависимость $C_p = f(T)$. Как видно из рис. 3, в изученном интервале температур теплоемкость дителлурида платины монотонно возрастает, не проявляя каких-либо аномалий. Согласование данных, полученных двумя разными методами, проведено на участке 80–83 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет стандартных термодинамических функций. Сглаживание экспериментальных значений $C_p = f(T)$ проводили с использованием метода сплайн-аппроксимации [10]. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные

термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^\circ(T)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Результаты приведены в табл. 2.

Отметим, что значения определенных в настоящей работе термодинамических функций для PtTe_2 (кр.) хорошо согласуются с данными Веструма и др. [11], полученными по результатам исследования изобарной теплоемкости дителлурида платины методом адиабатической калориметрии.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости PtTe_2

T, K	$C_p,$ Дж/(К моль)	T, K	$C_p,$ Дж/(К моль)	T, K	$C_p,$ Дж/(К моль)	T, K	$C_p,$ Дж/(К моль)
PK		10.00	1.149	100.09	57.11	222.90	72.79
1.97	0.0169	13.03	2.184	102.76	58.09	226.88	72.98
2.18	0.0223	16.12	3.561	106.06	58.78	230.71	73.12
2.39	0.0271	19.17	5.251	109.35	59.59	234.65	73.31
2.59	0.0319	22.31	7.269	112.65	60.46	238.63	73.56
2.80	0.0390	25.39	9.458	115.95	61.26	242.50	73.84
3.00	0.0469	28.49	11.85	119.25	62.02	246.34	73.92
3.21	0.0555	31.60	14.33	122.55	62.75	250.14	74.08
3.42	0.0659	34.77	16.87	125.86	63.45	253.89	74.13
3.64	0.0766	37.89	19.35	129.17	64.08	257.59	74.21
3.84	0.0877	41.01	21.88	132.48	64.71	261.25	74.34
4.05	0.1003	44.10	24.32	135.80	65.25	264.86	74.41
4.25	0.1121	47.22	26.83	139.12	65.85	268.43	74.52
4.46	0.1279	50.32	29.26	142.44	66.26	271.95	74.61
4.67	0.1514	53.43	31.57	145.76	66.66	275.41	74.65
4.87	0.1710	56.53	33.85	149.08	67.15	278.83	74.68
5.07	0.1856	59.63	36.11	152.40	67.61	282.19	74.73
5.28	0.2042	62.71	38.29	155.72	67.93	285.50	74.78
5.49	0.2289	65.81	40.29	159.05	68.31	288.22	74.82
5.69	0.2569	68.91	42.33	162.37	68.59	291.42	74.88
5.90	0.2856	72.02	44.27	165.69	68.89	294.55	74.93
6.11	0.3171	75.11	46.16	169.02	69.31	297.63	74.99
6.32	0.3532	78.19	48.10	172.34	69.62	300.64	75.05
6.52	0.3866	81.30	50.02	175.66	70.04	303.39	75.11
6.72	0.4138	84.38	51.76	178.99	70.35	307.61	75.24
6.93	0.4422	AK	49.06	182.31	70.55	312.84	75.37
7.14	0.4744			185.64	70.69	318.77	75.42
7.35	0.5192	81.73	50.21	188.97	70.91	324.56	75.55
7.56	0.5585	83.75	51.22	192.29	71.24	330.21	75.69
7.76	0.6002	85.79	51.95	195.61	71.39	335.73	75.85
7.97	0.6401	87.83	52.83	198.93	71.56	341.09	75.95
8.16	0.6814	89.87	53.83	202.66	71.77	346.31	76.05
8.37	0.7309	91.91	54.51	206.78	72.15	351.28	76.10
8.58	0.7811	93.96	55.12	210.87	72.35		
8.79	0.8314	96.00	55.99	214.94	72.56		
8.99	0.8798	98.05	56.49	218.97	72.62		

Абсолютная энтропия PtTe_2 при 298.15 К (табл. 2), а также справочные величины энтропии платины и теллура [12] позволили рассчитать энтропию образования дителлурида платины $\Delta_f S^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -19.12 \pm 0.21$ Дж/(К моль). Используя это значение и энтальпию образования $\Delta_f H^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -81.06 \pm 0.76$ кДж/моль, определенную Столяровой и Осадчим [13], можем оценить энергию Гиббса образования для

PtTe_2 при 298.15 К, равную -75.4 ± 0.8 кДж/моль. Данная величина сопоставима со значением -75.21 кДж/моль [13], где при расчете использовали энтропию из работы [11].

Фрактальная размерность и характеристическая температура. Приближение Дебая, описываемое уравнением для теплоемкости при постоянном объеме, пригодно лишь для изотропных

Таблица 2. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций PtTe_2

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж/моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$
1	0.000999	0.000133	0.000119	0.0000142
2	0.0176	0.00501	0.00812	0.000953
3	0.0465	0.0171	0.0389	0.00414
4	0.0977	0.0368	0.109	0.00966
5	0.179	0.0668	0.244	0.0179
6	0.298	0.109	0.480	0.0294
7	0.457	0.167	0.854	0.0447
8	0.653	0.240	1.41	0.0644
9	0.882	0.330	2.17	0.0888
10	1.142	0.4361	3.180	0.1180
15	2.996	1.215	13.10	0.3420
20	5.832	2.446	34.82	0.7045
25	9.236	4.106	72.34	1.212
30	12.93	6.112	127.6	1.857
35	16.84	8.396	202.0	2.625
40	20.93	10.91	296.3	3.502
45	25.07	13.61	411.3	4.474
50	29.17	16.47	547.0	5.529
60	36.82	22.48	877.7	7.849
70	43.42	28.66	1280	10.38
80	48.89	34.83	1742	13.05
90	53.36	40.86	2254	15.81
100	56.98	46.67	2807	18.61
110	59.94	52.25	3392	21.41
120	62.35	57.57	4004	24.21
130	64.34	62.64	4637	26.97
140	65.99	67.47	5289	29.69
150	67.38	72.07	5956	32.36
160	68.54	76.46	6636	34.98
170	69.53	80.64	7326	37.55
180	70.38	84.64	8026	40.05
190	71.11	88.47	8734	42.50
200	71.74	92.13	9448	44.89
210	72.30	95.65	10170	47.22
220	72.78	99.02	10890	49.52
230	73.21	102.3	11620	51.74
240	73.58	105.4	12360	53.89
250	73.92	108.4	13100	56.00
260	74.22	111.3	13840	58.07
270	74.49	114.1	14580	60.11
280	74.73	116.8	15330	62.07
290	74.95	119.5	16070	64.04
298.15	75.11	121.5	16690	65.55
300	75.14	122.0	16820	65.93
310	75.32	124.5	17580	67.75
320	75.49	126.9	18330	69.57
330	75.63	129.2	19090	71.33
340	75.77	131.4	19840	73.09
350	75.90	133.6	20600	74.78

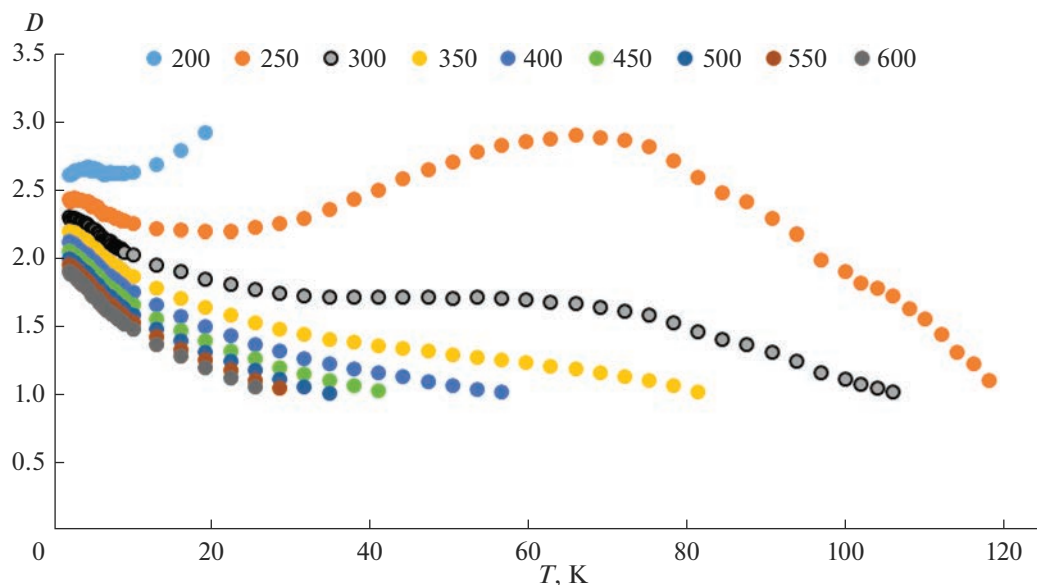


Рис. 4. Температурные зависимости фрактальной размерности D при различных фиксированных характеристических температурах.

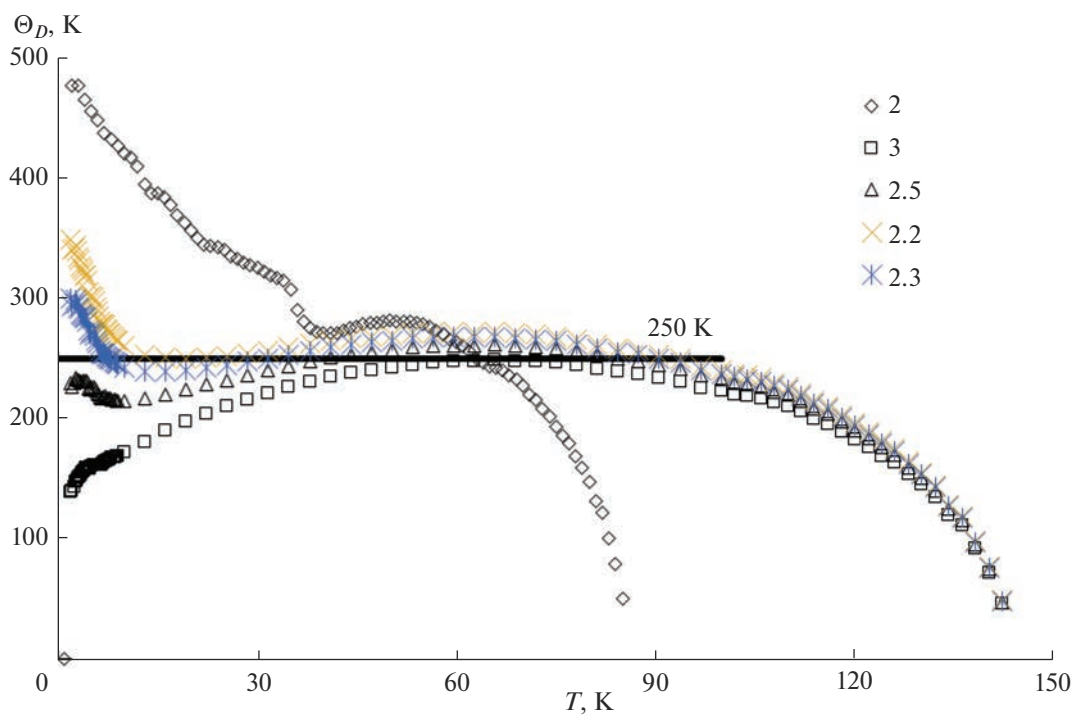


Рис. 5. Температурные зависимости характеристической температуры Θ_D при различных фиксированных фрактальных размерностях.

сред. В случае слоистых структур целесообразнее применять выражение вида

$$E = 3Rr \left\{ D(D+1) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^D \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^D}{e^x - 1} dy - \frac{D\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\},$$

где r – количество атомов в элементарной ячейке [14].

Дителлурид платины имеет слоистую структуру [15], поэтому его фрактальная размерность (D) будет составлять 2–2.5 [16]. Задавая ориентировочную характеристическую температуру (аналог

температуры Дебая), мы приближенно оценили фрактальную размерность, характерную для PtTe_2 . Все кривые на рис. 4 стремятся к значению $D = 2.3$, что также подтверждает слоистую структуру соединения, в котором между слоями происходят слабые ван-дер-ваальсовы или ковалентные взаимодействия [14].

Ориентируясь на эти значения, мы оценили приближенную характеристическую температуру Θ_D . На рис. 5 видно, что кривая имеет большую линейность при фрактальной размерности 2.3. Таким образом, ориентировочная характеристическая температура равна 250 К. Нелинейность графика при низких температурах обусловлена неучтенными квантовыми эффектами при низких температурах. Выше 100 К характеристическая температура начинает падать, что может быть связано с ангармонизмом тепловых колебаний и использованием в расчетах изобарной теплоемкости вместо C_V .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по измерению изобарной теплоемкости синтетического аналога мончеита PtTe_2 двумя калориметрическими методами в низкотемпературной области позволили рассчитать для дителлурида платины значения стандартных термодинамических функций (теплоемкость, энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса, фрактальную размерность, температуру Дебая). Применение собственного значения абсолютной энтропии с использованием литературных и справочных данных позволило определить стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -75.4 \pm 0.8$ кДж/моль.

Полученные термодинамические данные в дальнейшем можно использовать при изучении системы $\text{Pt}-\text{Te}$. Они также пригодятся при изучении месторождений минералов платины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев Д.А., Хорошилов А.В. Теплоемкость и термодинамические функции PdS // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 719–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070131>
2. Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Тестов Д.С., Чареев Д.А., Хорошилов А.В. Термодинамические функции дисульфида платины PtS_2 в широком интервале температур // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020177>

3. Song S., Oh I., Jang S., Yoon A., Han J., Lee Z., Yoo J.W., Kwon S.Y. Air-stable van der Waals PtTe_2 Conductors with High Current-Carrying Capacity and Strong Spin-Orbit Interaction // iScience. 2022. V. 13. № 25(11). P. 105346. PMID: 36345340; PMCID: PMC9636052 <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105346>
4. Lasek K., Ghorbani-Asl M., Pathirage V., Krasheninikov A.V., Batzill M. Controlling Stoichiometry in Ultrathin van der Waals Films: PtTe_2 , Pt_2Te_3 , Pt_3Te_4 , and Pt_2Te_2 // ACS Nano. 2022. V. 28. № 16(6). P. 9908–9919. Epub 2022 Jun 2. PMID: 35652695. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04303>
5. Chareev D.A., Evstigneeva P., Phuyal D., Man G.J., Rensmo H., Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M. Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // Cryst. Growth Design. 2020. V. 20 № 10. P. 6930–6938.
6. PPMS Physical Property Measurement System. Quantum Design, 2004.
7. Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A., Sarrao J.L., Pagliuso P.G., Darling T.W., Jaime M., Cooley J.C., Hults W.L., Morales L., Thoma D.J., Smith J.L., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Stewart G.R., Fisher R.A., Phillips N.E. Critical Examination of Heat Capacity Measurements Made on a Quantum Design Physical Property Measurement System // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369–378.
8. Rosen P.F., Woodfield B.F. Standard Methods for Heat Capacity Measurements on a Quantum Design Physical Property Measurement System // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974.
9. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
10. Гурвич Л.В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54–65.
11. Westrum E.F., Carson H.G., Gronvold F., Kjekshus A. Low Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Function of Some Palladium and Platinum Group Chalcogenides. II. Dichalcogenides: PtS_2 , PtTe_2 , and PdTe_2 // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1670–1676.
12. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances // VCH. 1995. V. 2. 1885 p.
13. Столярова Т.А., Осадчий Е.Г. Стандартные термохимические свойства дителлуридов палладия и платины // Геохимия. 2011. Т. 49. № 10. С. 1106–1110.
14. Тюрин А.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С., Зломанов В.П. Описание теплоемкости полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ с использованием фрактальной модели // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 979–982. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090164>
15. Furuseth S., Selte K., Kjekshus A. Redetermined Crystal Structures of NiTe_2 , PdTe_2 , PtS_2 , PtSe_2 and PtTe_2 // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. № 1. P. 257.
16. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. М.: Изд-во МГУ, 2005. 125 с.

УДК 541.44.412

СТРУКТУРА ГИДРИДА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiZrHfMoTa

© 2023 г. С. А. Лушников^{1, *}, С. С. Агафонов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

Проведен синтез гидридной фазы высокоэнтропийного сплава TiZrHfMoTa с объемно-центрированной кубической решеткой. С использованием методов нейтронной и рентгеновской дифракции установлено, что при формировании гидрида кубическая решетка исходного сплава трансформируется в тетрагональную. Исследование структуры дейтерида на основе этого же сплава позволило определить положение атомов дейтерия и их позиционные параметры.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, рентгеновская и нейтронная дифракция, структура гидридов

DOI: 10.31857/S0002337X23080110, **EDN:** ROYCJY

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют значительный интерес для исследования, поскольку обладают уникальными свойствами. Они имеют высокие жаропрочность, износостойкость и востребованы в промышленности [1–6]. Большое значение имеет группа сплавов, содержащих титан и ниобий. Эти сплавы биологически совместимы с человеческим организмом и могут быть использованы для изготовления имплантов.

В последнее время появились работы, в которых исследовали взаимодействие ВЭС с водородом с целью получения гидридных фаз на их основе и изучения их свойств. Гидридные фазы после десорбции водорода представляют собой высокодисперсные порошки. Нанесение такого порошка на режущий инструмент, импланты или детали машин значительно расширяет область применения ВЭС при снижении стоимости этих изделий.

Цель настоящей работы – синтез и исследование структуры гидридной фазы на основе ВЭС TiZrHfMoTa с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой.

Ченный слиток для гомогенизации отжигали в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 240 ч при температуре 1073 К. Синтез гидрида проводили на установке типа Сиверта с диапазоном давлений водорода до 10 МПа. Количество водорода в синтезированном образце гидрида рассчитывали по волюмометрической методике с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Для предотвращения потери водорода после синтеза образец гидрида пассивировали – охлаждали в жидком азоте и выдерживали на воздухе.

Рентгенографический анализ образцов исходного сплава, его гидридной и дейтеридной фаз проводили после съемки на дифрактометре ThermoARL. Структуру гидридной фазы изучали методом нейтронной дифракции при комнатной температуре. Для снижения некогерентного рассеяния нейтронов использовали образец с дейтерием. Нейтронографические измерения проводили на дифрактометре “ДИСК” реактора ИР-8 в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт”. Полученные данные обрабатывались по методу Ритвелда с помощью программ Fullprof и Rietan.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец ВЭС TiZrHfMoTa был приготовлен из чистых металлов методом жидкофазного синтеза в электродуговой печи в атмосфере аргона. Полу-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученного образца ВЭС TiZrHfMoTa показал, что он является однофазным и кристаллизуется в ОЦК-решетке

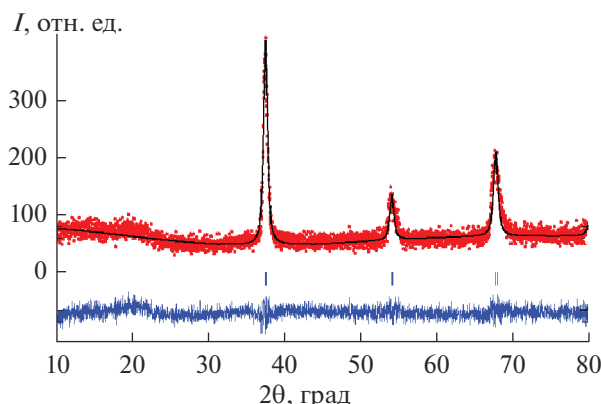


Рис. 1. Рентгенограмма образца сплава TiZrHfMoTa, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

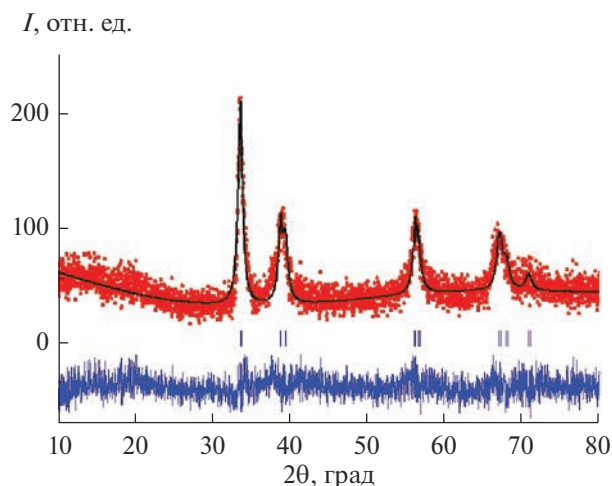


Рис. 2. Рентгенограмма образца гидридной фазы TiZrHfMoTaH_{7.5}, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

(пр. гр. 229, $Im\bar{3}m$, рис. 1, табл. 1). После реакции гидридообразования происходит формирование гидридной фазы с количеством водорода, соответствующим 1.5 Н/М при комнатной температуре и давлении водорода 10 атм. Рентгенографический анализ синтезированного гидрида показал, что его кубическая кристаллическая решетка трансформировалась в тетрагональную (пр. гр. 139, $I4/mmm$) (рис. 2, табл. 1). Такой же структурный переход при формировании гидридной фазы с близким составом по водороду был обнаружен в работе [7] для ВЭС TiVZrNbHf.

РФА синтезированного образца дейтеридной фазы показал, что он состоит из двух фаз (рис. 3, табл. 1). Структура первой фазы представляет собой слабо расширенную ОЦК-решетку исходного сплава TiZrHfMoTa (пр. гр. 229, $Im\bar{3}m$). Вторая фаза имеет тетрагональную решетку с такой же

структурой, как у гидридной фазы (пр. гр. 139, $I4/mmm$). При этом как гидридную фазу, так и образец дейтерида синтезировали при одинаковых давлениях противя и дейтерия и при комнатной температуре. Сравнение рентгенографических данных дейтеридной и гидридной фаз показало, что увеличение объема кристаллической решетки при введении водорода и дейтерия проходит по-разному (табл. 1). Решетка дейтерида расширена с более слабой анизотропией из-за меньшего возрастания параметра c и несколько большего увеличения параметра a базисной плоскости. У гидридной фазы наблюдается более значительная анизотропия решетки с большим увеличением параметра c и меньшим расширением в базисной плоскости.

Таблица 1. Параметры решетки образца ВЭС TiZrHfMoTa, гидридной и дейтеридной фаз на его основе

Состав	a , нм	c , нм	$V \times 10^3$, нм ³	$\Delta V/V$, %
Рентгенографические данные				
TiZrHfMoTa [6]	0.3376(3)	—	38.5	—
TiZrHfMoTa	0.3418(2)	—	39.9	—
TiZrHfMoTaH _{7.5}	0.3289(2)	0.4554(3)	49.3	23.6
TiZrHfMoTaD _{7.5}	0.3424(3)	—	40.1	0.5
	0.3329(2)	0.3992(3)	44.3	11.0
Нейтроннографические данные				
TiZrHfMoTa	0.3373(2)	—	38.4	—
TiZrHfMoTaD _{7.5}	0.3460(3)	—	41.4	7.8
	0.3378(2)	0.4122(3)	47.0	22.5

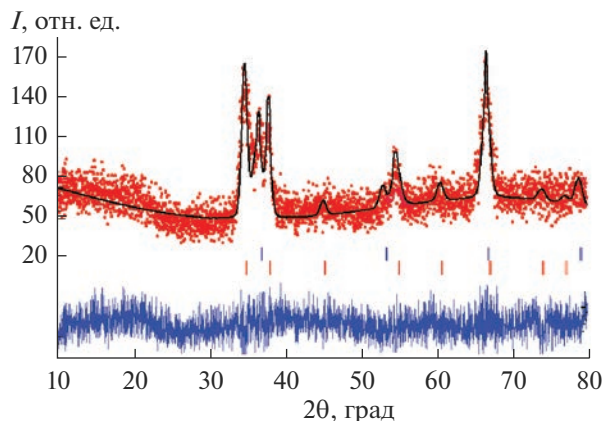


Рис. 3. Рентгенограмма образца дейтерида $\text{TiZrHfMoTaD}_{7.5}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям (верхний ряд соответствует фазе с ОЦК-решеткой, нижний — с тетрагональной решеткой).

Можно предположить, что разный характер расширения решеток гидрида и дейтерида косвенно указывает на то, что атомы дейтерия и водорода заполняют одинаковые типы междоузлий с различной степенью упорядочения. Из литературы [8] известно, что распределение водорода и дейтерия в одной и той же структуре металлической матрицы d -металлов различное. Как было установлено, такое поведение вызвано неодинаковым энергетическим состоянием колебательных спектров атомов дейтерия и водорода, связанным с их различной массой. Изотопические эффекты при образовании гидридных и дейтеридных фаз на основе d -металлов проявляются в том, что атомы дейтерия заполняют в первую очередь междоузлия с октаэдрической координацией, в то время как водород предпочитает тетраэдрические междоузлия. По-видимому, в нашем случае различное поведения водорода и дейтерия в металлической подрешетке привело к тому, что реакция взаимодействия дейтерия с изученным сплавом проходит не до конца в отличие от реакции гидридообразования.

Нейтроннографические данные для изученных образцов приведены на рис. 4–6 и в табл. 2. При определении структуры исследуемого образца дейтерида учитывали многокомпонентный состав его металлической матрицы. Ее особенность состоит в том, что атомы с близкими номерами (Zr и Mo, Hf и Ta) почти не различимы для рентгеновских лучей. В то же время, при нейтроннографическом исследовании амплитуды рассеяния на нейтронах у этих атомов различные. Поэтому наряду с дейтеридом методом нейтронной дифракции дополнительно был исследован образец исходного высокоэнтропийного сплава TiZrHfMoTa . При рас-

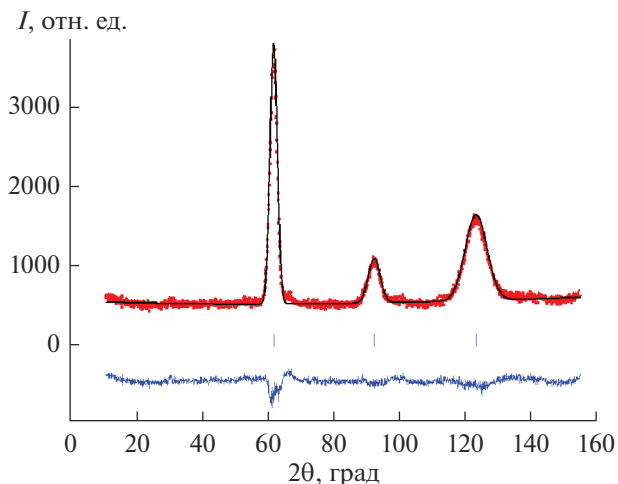


Рис. 4. Нейтроннограмма образца сплава TiZrHfMoTa , обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям.

четах полученных экспериментальных спектров полагали, что в позициях кристаллической решетки статистически распределены разные атомы, входящие в состав сплава. В результате уточнения распределения атомов дейтерия было установлено, что в фазе с кубической решеткой они занимают тетраэдрические пустоты в позиции $12d$. В фазе дейтерида с тетрагональной решеткой атомы дейтерия заселяют также тетраэдрические междоузлия в позиции $4d$. Сравнительный анализ нейтроннограмм образцов сплава и дейтерида по-

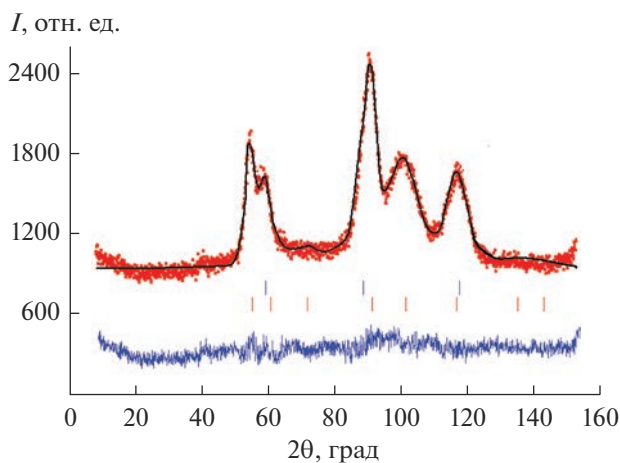
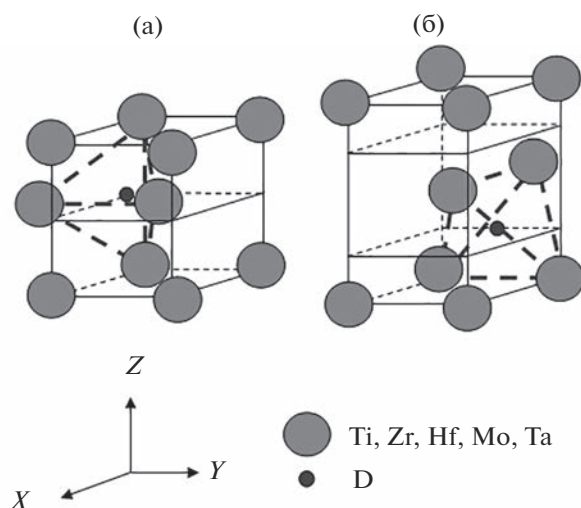


Рис. 5. Нейтроннограмма дейтерида $\text{TiZrHfMoTaD}_{7.5}$, обработанная по методу Ритвельда: показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям (верхний ряд соответствует фазе с ОЦК-решеткой, нижний — с тетрагональной решеткой).

Таблица 2. Структурные данные образца ВЭС TiZrHfMoTa и дейтерида на его основе

Атомы	Тип позиции	Заселенность позиции	Координаты атомов		
			x	y	z
TiZrHfMoTa					
Zr,Ti,Hf,Mo,Ta	$2a$	1.0	0	0	0
TiZrHfMoTaD _{7.5}					
пр. гр. 139, $I4/mmm$					
Zr,Ti,Hf,Mo,Ta	$2a$	1.0	0	0	0
D	$4d$	0.25	0	0.5	0.25
пр. гр. 229, $Im\bar{3}m$					
Zr,Ti,Hf,Mo,Ta	$2a$	1.0	0	0	0
D	$12d$	0.04	0.25	0	0.5

**Рис. 6.** Структура дейтерида на основе ВЭС TiZrHfMoTa: ОЦК-решетка (а), тетраэдрическая (б); показаны тетраэдрические позиции 12*d* (а) и 4*d* (б), которые заселяют атомы дейтерия.

казал, что на экспериментальной нейтронограмме дейтерида наблюдается слабая модуляция фона (рис. 4, 5). Это указывает на то, что атомы дейтерия находятся в неупорядоченном состоянии. Можно полагать, что больший вклад в модулирование фона вносит фаза с кубической решеткой, в которой дейтерий находится в виде твердого раствора. В фазе с тетрагональной решеткой атомы дейтерия, вероятнее всего, находятся в частично упорядоченном состоянии из-за низкой вероятности заселения междоузлий в позиции 4*d* (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез образцов гидридной и дейтеридной фаз на основе ВЭС с ОЦК-решеткой

TiZrHfMoTa. В гидридной фазе содержание водорода соответствует 1.5 Н/М. Установлено, что при гидридообразовании происходит трансформация кубической решетки в тетрагональную. При этом в случае дейтерида фазовый переход протекает не полностью.

Можно предположить, что образование различных фаз при формировании гидрида и дейтерида вызвано неодинаковым изотопическим упорядочением водорода и дейтерия в междоузлиях кристаллической решетки. В исследованном дейтериде атомы дейтерия заполняют тетраэдрические пустоты в позициях 12*d* (кубическая решетка) и 4*d* (тетраэдрическая решетка).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проектов #AAAA-A16-1160531100 12-5 и 122012400186-9 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review Of High Entropy Alloys And Related Concepts // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511.
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D., Cheng X.W.* Design of Novel Low-Density Refractory High Entropy Alloys for High-Temperature Applications // *Mater. Sci. Eng., A*. 2019. V. 755. № 7. P. 925–931.
3. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* High-Entropy Alloys: Preparation, Properties and Practical Application // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020. V. 63. № 3–4. P. 248–253.
4. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* Structure and Hydrogen Storage Properties of a High Entropy ZrTiVCrFeNi Alloy Synthesized Using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 27. P. 12180–12189.

5. *Joo S.H., Okulov L.V., Kato H.* Unusual Two-Step Dealloying Mechanism of Nanoporous TiVNbMoTa High-Entropy Alloys during Liquid Metal Dealloying // *J. of Mater. Technol.* 2021. V. 14. P. 2945–2953.
6. *Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Wang W. R et al.* Enhanced Mechanism Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys // *Intermetallics*. 2015. V. 62. P. 76–83.
7. *Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinié J.-P., Perrière L., Guillot I., Bourgon J., Møller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Sahlberg M.* Hydrogen Sorption in TiZrNbHfTa High Entropy Alloy // *J. Alloys Comp.* 2019. V. 775. P. 667–674.
8. *Somenkov V.A.* Structure of Hydrides // *Ber Bunsen Cesel. Physik. Chem.* 1972. V. 76. P. 724–728.

УДК 535.3:538.958

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$

© 2023 г. В. М. Касимова^{1, *}, Н. С. Козлова¹, Е. В. Забелина¹,
О. А. Бузанов², А. С. Быков¹, Е. А. Скрылева¹, Д. А. Спасский^{1, 3, 4}

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

²АО “Фомос-Материалы”, ул. Буженинова, 16, стр. 1, Москва, 107023 Россия

³Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

⁴Институт физики Тартуского университета, ул. Оствальди, 1, Тарту, 50411 Эстония

*e-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Представлены результаты комплексных исследований процессов дефектообразования и его влияния на оптические свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов с частичным замещением галлия на алюминий в катионной подрешетке: $\text{Gd}_3\text{AlGa}_4\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 1 : 4), $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 2 : 3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al : Ga = 3 : 2), а также кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (Al : Ga = 2 : 3, легированных церием). Результаты, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, свидетельствуют о дефиците галлия по отношению к стехиометрическому составу во всех исследованных кристаллах. На основе результатов исследований рассматриваются процессы возникновения ростовых структурных точечных дефектов в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната. Преобладающими точечными дефектами являются F -центры, также показано образование дефектов типа Шоттки и V -центров. Показано, что при легировании гранатов ионами церия также возможно образование дополнительных F -центров за счет введения церия. Установлено изменение коэффициентов преломления и показателей ослабления в зависимости от соотношения Al : Ga и легирования церием.

Ключевые слова: гранат, степень окисления церия, точечные дефекты, F -центры, дефекты Шоттки, V -центры

DOI: 10.31857/S0002337X23080055, **EDN:** TYUMRY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы со структурой граната известны с конца 70-х годов как среды для лазерных применений. Поиск оптимального стехиометрического состава для новых задач привел в 2011 году к синтезу кристалла $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (**GAGG:Ce**). Такие кристаллы относятся к новому поколению сцинтилляторов и нашли применение в качестве материалов активных элементов детекторов высокоэнергетического излучения [1–5].

Важными параметрами **GAGG:Ce** для дальнейшего применения в качестве сцинтилляторов являются световой выход и время затухания сцинтилляций [6, 7]. По этой причине с целью получения кристаллов с коммерчески привлекательными свойствами подавляющее большинство работ посвящено исследованию сцинтилляционных свойств **GAGG:Ce** [3, 5, 8–10] и улучшению этих “рабо-

чих” характеристик [3, 10]. Наличие структурных точечных дефектов, в т.ч. вызванных присутствием легирующих примесей [11, 12], может негативно влиять на оптическое качество кристаллов и ухудшать как сцинтилляционные, так и генерационные характеристики [13]. Исследований по изучению дефектной структуры **GAGG:Ce** и $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) недостаточно [14–21].

Целью данной работы является изучение процессов дефектообразования в зависимости от изоморфного замещения алюминия и галлия в катионной подрешетке и легирования церием, а также их влияния на оптические свойства данных кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые кристаллы были выращены в компании АО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ” в иридиевых тиглях методом Чохральского в атмосфе-

ре Ag с 1–2% O₂ из исходной шихты составов Gd_{2.97}Al₂Ga₃O₁₂:Ce_{0.03} и Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂ ($x = 1-3$). Образцы представляли собой пластины с двухсторонней полировкой.

Элементный анализ проводился методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре ARL Perform'X и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре PHI5500VersaProbeII (ULVAC-PHI) в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСИС.

Для возбуждения фотоэмиссии методом РФЭС использовали монохроматическое AlK_α-излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр пучка составлял 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности (база данных PHI) по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: O 1s, Gd 4d, Ga 3p и Al 2p.

Методом РФЭС исследовали образец кристалла состава Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺. Для исключения поверхностных загрязнений кристалл скалывали на воздухе непосредственно перед загрузкой в спектрометр.

Данные элементного состава методом РФЛА получены при использовании источника мощностью 1.5 кВт в вакууме при давлении в камере 5 Па. Полученные результаты обработаны при использовании программного пакета Uniquant.

Оптические свойства изучали в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС. На спектрофотометре Cary-5000 с приставкой UMA получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания T при нормальном падении света естественной поляризации и спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения R P -поляризованного света для оценки коэффициента преломления N по методу Брюстера [22]. Экспериментальные результаты использовались для расчета показателей ослабления μ (см⁻¹) с учетом отражения и преломления в соответствии с ГОСТ 3520-92 по формуле

$$\mu = -\frac{\ln \tau}{d} = -\frac{1}{d} \times \ln \left(\sqrt{\left[\frac{1}{T(N-1)^4} \right]^2 + \left[\frac{N+1}{N-1} \right]^4} - \frac{1}{T(N-1)^4} \right), \quad (1)$$

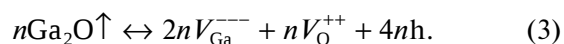
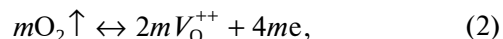
где τ – внутреннее пропускание с учетом отражения (отн. ед.), d – толщина (см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании высокотемпературным методом Чохральского галлиевых кристаллов про-

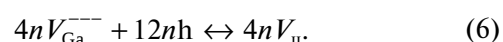
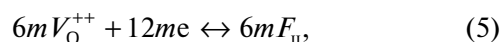
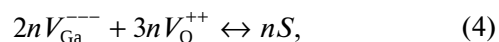
исходит испарение галлия в виде его оксидов [13, 19], что согласуется с данными [23] об активном испарении оксидов галлия, а также кислорода выше 1000°C. Как известно, температура плавления GAGG:Ce составляет 1850°C [24]. Летучесть компонентов определяется их парциальным давлением в ростовой камере. При этом основными процессами является испарение Ga₂O и O₂.

При этом могут проходить процессы дефектообразования, которые можно с учетом электронейтральности представить в виде квазихимических реакций, описывающихся следующими уравнениями:



Здесь для сохранения электронейтральности введены коэффициенты m для O₂ и n для Ga₂O ($m > n$), которые характеризуют количество испарившихся компонентов.

Данные процессы приводят к созданию незаполненных узлов решетки в выращенном кристалле, т.е. к образованию вакансий галлия (V_{Ga}^{---}) и вакансий кислорода (V_O^{++}), которые, объединяясь со свободными электронами e и дырками h , могут сформировать точечные дефекты Шоттки (S), дефекты типа F -центров ($F_{\square}$) и V -центров ($V_{\square}$). Для сохранения целочисленности коэффициентов в уравнениях (2) и (3) они увеличены в три раза:



Поскольку $m > n$ ростовых точечных дефектов типа $F_{\square}$ образуется больше, чем дефектов S и $V_{\square}$.

В работе методами РФЛА и РФЭС (на сколе) была определена концентрация основных элементов Gd, Al, Ga, O, Ce во всех исследуемых кристаллах (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют об отклонении концентрации элементов в выращенных кристаллах от расчетных значений по шихте и подтверждают дефицит галлия во всех выращенных кристаллах.

Таким образом, процессы испарения оксида галлия и кислорода, влияющие на образование структурных ростовых точечных дефектов типа $F_{\square}$, $V_{\square}$ и S , происходят во всех исследуемых кристаллах Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂ ($x = 1-3$) и Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺.

Для оценки влияния замещения катионов и легирования церием на процессы дефектообразования необходимо рассмотреть размещение элементов по соответствующим позициям в структуре граната. На одну элементарную ячейку (ЭЯ) в структуре граната приходится 160 атомов, из ко-

Таблица 1. Концентрация катионов в кристаллах

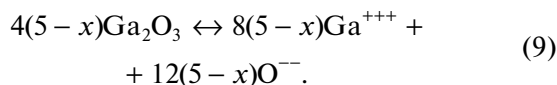
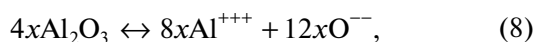
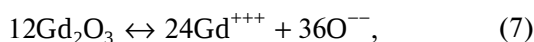
Элемент	w, ат. %							
	расчет по составу шихты				РФЛА/РФЭС*			
	GAGG:Ce ³⁺	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2	GAGG:Ce ³⁺	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2
Gd	14.85	15.00	15.00	15.00	14.78/16.00	15.15	15.86	13.95
Al	10.00	5.00	10.00	15.00	12.98/10.80	7.12	12.89	17.08
Ga	15.00	20.00	15.00	10.00	12.08/14.40	17.73	11.25	9.01
Ce	0.15	—	—	—	0.03/—	—	—	—

* Со скола.

торых 96 являются анионами, формирующими координационные многогранники (КМ) (додекаэдр, октаэдр и тетраэдр), и 64 — катионами, которые делятся между КМ так: 24 в додекаэдрической, 16 в октаэдрической и 24 в тетраэдрической позициях [25, 26]. Ранее было показано [25–27], что Gd³⁺ занимает преимущественно додекаэдрические позиции, но также может быть обнаружен в октаэдре [26, 28], а катионы Al³⁺ и Ga³⁺ распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями.

На основании экспериментальных результатов по элементному составу, полученных в данной работе, и данных [25–27] по размещению элементов в КМ можно предположить следующие вероятностные модели дефектообразования.

Для формирования одной ЭЯ, соответствующей составу Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂, необходимо вводить в шихту оксиды исходных элементов Gd₂O₃, Al₂O₃ и Ga₂O₃ в количествах, представленных в уравнениях



В идеальном случае одну ЭЯ Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂ формируют 24Gd³⁺, 8xAl³⁺ и 8(5-x)Ga³⁺. Для вероятностной модели учтено, что гадолиний и алюминий полностью, без потерь, входят в одну ЭЯ, т.к. не образуют летучих соединений с кислородом. Для моделирования процессов дефектообразования, определяемого дефицитом галлия в идеальной кристаллической решетке, учтены результаты РФЛА по недостатку галлия Δ_{Ga} в ЭЯ

$$\Delta_{\text{Ga}} = \frac{w_{\text{кр}} 8(5-x)}{w_{\text{ш}}}, \quad (10)$$

где w_{кр} — концентрация галлия в выращенном кристалле, полученная с помощью РФЛА (табл. 1); w_ш — концентрация галлия по шихте (табл. 1).

Для оценки степени отклонения реального состава элементарной ячейки от идеального введен специальный коэффициент β, который представляет собой отношение общей суммы катионов в идеальной ЭЯ (64 атома) к количеству катионов, которые реально вошли в ЭЯ

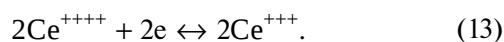
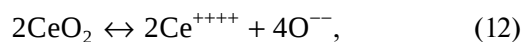
$$\beta = \frac{64}{\Delta_{\text{Ga}} + 8x + 24}. \quad (11)$$

Чем ближе β к единице, тем совершеннее структура кристалла и меньше отклонение от стехиометрического состава.

Для исследуемых нелегированных кристаллов наименьшая степень отклонения наблюдается у кристалла с соотношением Al : Ga = 3 : 2, что указывает на наличие меньшего количества точечных дефектов в выращенном кристалле (табл. 2).

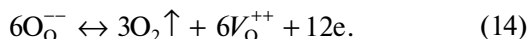
При легировании церием кристалла Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ в шихту вводят CeO₂. Для оценки степени окисления в выращенном кристалле был использован метод XANES-спектроскопии, который показал степень окисления церия в исследуемых кристаллах 3+ [29].

В уравнениях процессов дефектообразования необходимо учесть перезарядку вводимого в шихту церия

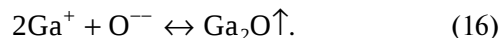
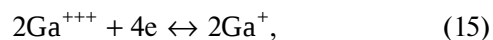
Таблица 2. Специальный коэффициент β для нелегированных кристаллов Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂

Кристалл	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2
x	1	2	3
Δ _{Ga}	27	17	14
β	1.08	1.12	1.03

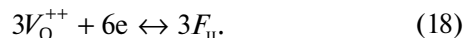
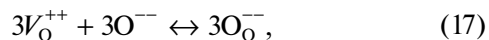
Для перезарядки церия необходимы свободные электроны e , которые можно получить из реакции (14), поскольку испарение кислорода велико



Согласно данным [9], Ce^{3+} может размещаться в додекаэдрических позициях. Однако ионный радиус Ce^{3+} позволяет ему разместиться также и в октаэдрической позиции с сохранением устойчивости КМ. Согласно [30], если соотношение ионного радиуса катиона ($R_\text{к}$) к ионному радиусу аниона ($R_\text{а}$) находится в пределах 0.41–0.73 (для октаэдра), то выбранный катион может занимать октаэдрическую позицию без искажения КМ. Соотношение $R_\text{к}/R_\text{а} = 0.72$, где, в соответствии с [31], $R_\text{к} = 1.010 \text{ \AA}$ и $R_\text{а} = 1.40 \text{ \AA}$. Это свидетельствует о том, что при вхождении Ce^{3+} в октаэдр КМ сохраняет устойчивость. В таком случае перезаряженный церий в виде Ce^{3+} может вытеснить Ga^{3+} из его октаэдрической позиции, а освобожденный Ga^{3+} может захватить электроны, перезаряжаясь до Ga^+ , и затем, объединяясь с кислородом, образовать летучий Ga_2O



Свободный кислород может занимать кислородную вакансию (17), а оставшиеся V_O^{++} и e могут сформировать $F_\text{ц}$ (18)



Таким образом, показано, что в $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ могут возникать дополнительные $F_\text{ц}$ за счет введения в шихту CeO_2 .

Оптические свойства кристаллов. В данной работе были получены показатели ослабления света с учетом ранее определенных коэффициентов преломления для всех исследуемых кристаллов [25, 29]. В работах [25, 29] наблюдается увеличение коэффициентов преломления при уменьшении содержания алюминия в катионной подрешетке. Спектральные зависимости показателей ослабления (рис. 1) всех исследуемых кристаллов являются немонотонными с максимумами в диа-

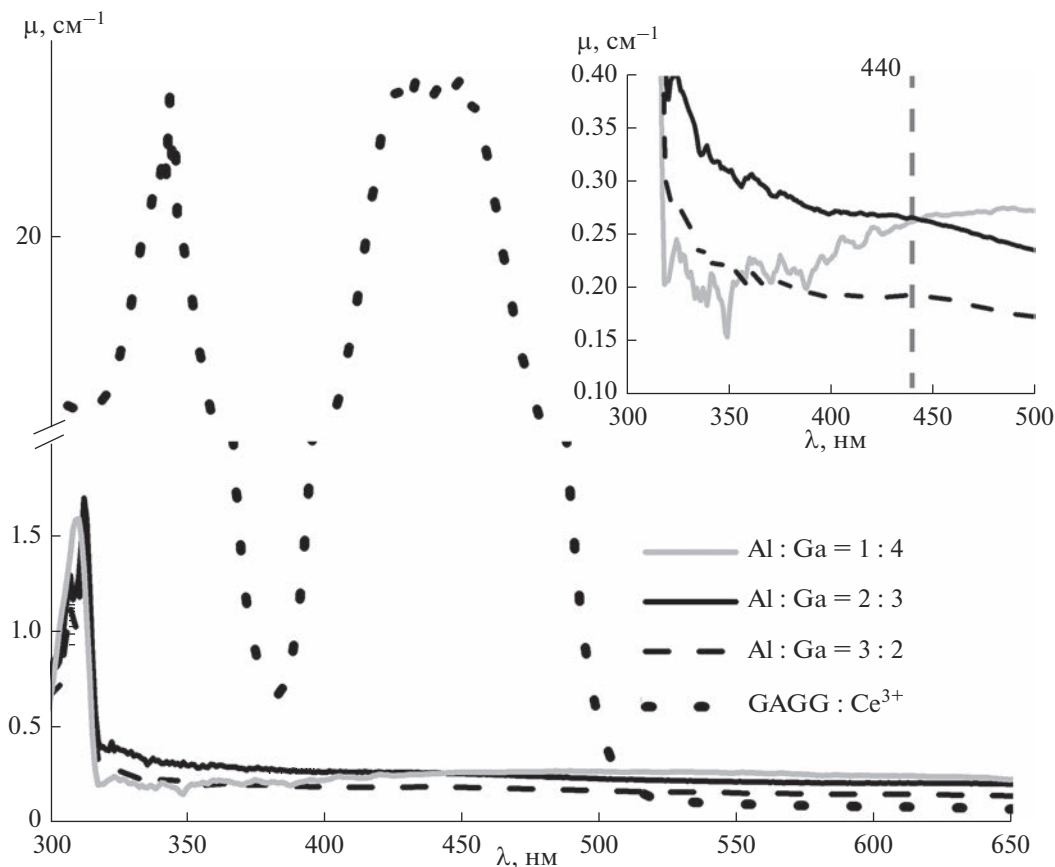


Рис. 1. Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$).

пазоне $\lambda = 300\text{--}310$ нм, относящимися к внутри-конфигурационным переходам ($4f^7$ -конфигурации) в Gd^{3+} [9]. Кристалл с соотношением $\text{Al} : \text{Ga} = 3 : 2$ характеризуется меньшим ослаблением, чем другие нелегированные кристаллы, что означает наличие меньшего количества структурных дефектов и хорошо согласуется с результатами предложенной модели.

Легирование церием приводит к увеличению поглощения во всем диапазоне, появляются интенсивные широкие полосы с $\lambda_{\text{max}} \sim 340, 440$ нм. В литературных источниках [9] природу широкой интенсивной полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм, наблюдаемой в спектрах ослабления кристаллов $\text{GAGG}:\text{Ce}$, связывают только с межконфигурационными переходами $4f\text{--}5d$ Ce^{3+} . Однако эти полосы довольно интенсивные и широкие и не могут определяться только межконфигурационными переходами. Как показано в представленной нами вероятностной модели дефектообразования, при введении церия в кристалл образуются дополнительные $F_{\text{ц}}$ и их комплексы, которые являются центрами окраски и могут создавать дополнительные полосы в области $400\text{--}500$ нм. Подобный эффект наблюдался и в родственных смешанных кристаллах со структурой граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, в т.ч. легированных церием [32–34]. В связи с этим полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм обусловлена двумя механизмами: межконфигурационными переходами $4f\text{--}5d$ в Ce^{3+} и образованием структурных точечных дефектов типа $F_{\text{ц}}$ и их комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние дефектообразования в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1\text{--}3$) и легирования церием $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ на спектральные зависимости показателей ослабления. Установлено, что наименьшее ослабление наблюдается для кристалла с соотношением $\text{Al} : \text{Ga} = 3 : 2$, что говорит о меньшей концентрации структурных дефектов.

Предложена вероятностная модель дефектообразования в кристаллах с изоморфным замещением галлия и алюминия в катионной подрешетке — $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1\text{--}3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

— в процессе выращивания образуются структурные точечные дефекты Шоттки, $F_{\text{ц}}$ и $V_{\text{ц}}$. Преобладающими дефектами являются $F_{\text{ц}}$;

— в легированных Ce^{3+} кристаллах образуются дополнительные $F_{\text{ц}}$ за счет вытеснения галлия из октаэдрической позиции в виде сложных комплексов;

— легирование Ce^{3+} приводит к возникновению широкой полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 440$ нм, которая имеет двойную природу, связанную с межконфигурационными переходами $4f\text{--}5d$ в Ce^{3+} и образованием структурных точечных дефектов типа $F_{\text{ц}}$ и их комплексов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

Исследования элементного состава методами РФЛА и РФЭС выполнялись в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСИС при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutsumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Yu., Yoshikawa A. 2-inch Size Single Crystal Growth and Scintillation Properties of New Scintillator; $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ // IEEE NSS/MIC. 2011. P. 1927–1929. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2011.6154387>
2. Lecoq P. Development of New Scintillators for Medical Applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2016. V. 809. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
3. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz Yu., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation Studies of a Multi-Doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2019. V. 916. P. 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>
4. Martinazzoli L. Crystal Fibers for the LHCb Calorimeter Upgrade // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 6. P. 1003–1008. <https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2975570>
5. Dilillo G., Zampa N., Campana R., Fuschino F., Pautletta G., Rashevskaya I., Ambrosino F., Baruzzo M., Cauz D., Cirrincione D., Citossi M., Casa G. D., Di Ruzza B., Evangelista Y., Galgóczi G., Labanti C., Ripa J., Tommasino F., Verroi E., Fiore F., Vacchi A. Space Applications of GAGG:Ce Scintillators: a Study of Afterglow Emission by Proton Irradiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2022. V. 513. P. 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.12.006>
6. Лянишевский В.К. Сцинтилляционный метод детектирования излучений. М.: Изд-во МИФИ, 1981. 88 с.
7. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce-Doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Crystals Studied Using Luminescence Spectroscopy //

- J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 8. P. 083517.
<https://doi.org/10.1063/1.4867315>
8. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Yu., Fukabori A., Yoshikawa A. 2inch Diameter Single Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ // J. Cryst. Growth. 2012. V. 352. № 1. P. 88–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.085>
 9. Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donnal S.B., Rothfuss H., Melcher C.L. Effect of Codoping on Scintillation and Optical Properties of a Ce-Doped Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ Scintillator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 47. P. 475302.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/47/475302>
 10. Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A. Effect of Mg²⁺ Ions Co-Doping on Luminescence and Defects Formation Processes in Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂:Ce Single Crystals // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 48–58.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.039>
 11. Теплякова Н.А., Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 8. С. 1132–1140.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.08.51167.036>
 12. Арсеньев П.А., Ткачук Г.Н. Спектроскопические свойства ионов неодима в решетке кристаллов титаната гадолиния // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 458–460.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121030048>
 13. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие. М.: МИСиС, 2007. 432 с.
 14. Fujimori K., Kitaura M., Taira Y., Fujimoto M., Zen H., Watanabe S., Kamada K., Okano Y., Katoh M., Hosaka M., Yamazaki J., Hirade T., Kobayashi Y., Ohnishi A. Visualizing Cation Vacancies in Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ Scintillators by Gamma-Ray-Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy // Appl. Phys. Exp. 2020. V. 13. № 8. P. 085505.
<https://doi.org/10.35848/1882-0786/aba0dd>
 15. Meng F. Development and Improvement of Cerium Activated Gadolinium Gallium Aluminum Garnets Scintillators for Radiation Detectors by Codoping: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.
 16. Bohacek P., Krasnikov A., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S. Defects Creation in the Undoped Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single Crystals and Ce³⁺-Doped Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single Crystals and Epitaxial Films under Irradiation in the Gd³⁺-Related Absorption Bands // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 601–605.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.033>
 17. Yoshikawa A., Fujimoto Y., Yamaji A., Kurosawa S., Pejchal J., Sugiyama M., Wakahara S., Futami Y., Yokota Y., Kamada K., Yubuta K., Shishido T., Nikl M. Crystal Growth and Characterization of Ce:Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single Crystal Using Floating Zone Method in Different O₂ Partial Pressure // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 11. P. 1882–1886.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.021>
 18. Кузьмичева Г.М., Козликин С.Н., Жариков Е.В., Калитин С.П., Осико В.В. Точечные дефекты в гадолиний-галлиевом гранате // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2200–2204.
 19. Жариков Е.В., Лантев В.В., Майер А.А., Осико В.В. Конкуренция катионов в октаэдрических положениях галлиевых гранатов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 6. С. 984–991.
 20. Komar J., Solarz P., Jeżowski A., Głowacki M., Berkowski M., Ryba-Romanowski W. Investigation of Intrinsic and Extrinsic Defects in Solid Solution Gd₃(Al, Ga)₅O₁₂ Crystals Grown by the Czochralski Method // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.139>
 21. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Улманис У.А., Савицкий В.Г. Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Саласпилс: ЛАФИ, 1987. 42 с.
 22. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М. Многоугольные спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления // Изв. вузов. МЭТ. 2019. Т. 22. № 3. С. 168–178.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
 23. Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L. High-temperature Vaporization Behavior of Oxide II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 419–443.
<https://doi.org/10.1063/1.555799>
 24. Physical and Scintillation Properties Furukawa Co [Электронный ресурс]. – 2014. – URL: <http://furukawa-denshi.co.jp/cgi-bin/pdfdata/20140428162950.pdf> (дата обращения: 06.01.2022).
 25. Spassky D., Fedyunin F., Rubtsova E., Tarabrina N., Morozov V., Dzhevakov P., Chernenko K., Kozlova N., Zabelina E., Kasimova V., Buzanov O. Structural, Optical and Luminescent Properties of Undoped Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂ (x = 0,1,2,3) and Gd₂YAl₂Ga₃O₁₂ Single Crystals // Opt. Mater. 2022. V. 25. P. 112079.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112079>
 26. Li M., Meng M., Chen J. Abnormal Site Preference of Al and Ga in Gd₃Al_{2.3}Ga_{2.7}O₁₂:Ce Crystals // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. P. 2000603.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202000603>
 27. Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a Non-stoichiometric Gd_{3+δ}(Al,Ga)_{5-δ}O₁₂:Ce Garnet Scintillator // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 2. P. 456–462.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x>
 28. Krsmanovic R., Morozov V.A., Lebedev O.I., Polizzi S., Speghini A., Bettinelli M., Van Tendeloo G. Structural and Luminescence Investigation on Gadolinium Gallium Garnet Nanocrystalline Powders Prepared by Solution Combustion Synthesis // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 325604.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/32/325604>

29. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Таргонский А.В., Рогачев А.В. Влияние частичного замещения галлия алюминием на свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 302–308.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2203006X>
30. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
31. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
32. Pujats A., Springis M. The F-type Centers in YAG Crystals // OPA. 2001. V. 155. № 1–4. P. 65–69.
<https://doi.org/10.1080/10420150108214094>
33. Полисадова Е.Ф., Тао Хан, Олешко В.И., Валиев Д.Т., Ваганов В.А., Шониш Д., Бураченко А.Г. Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ при ультрафиолетовом возбуждении // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 103–109.
<https://doi.org/10.17513/fr.41987>
34. Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И., Возняк Т.И., Зоренко Т.Е., Пузиков В.М., Данько А.Я., Нижанковский С.В. Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 8. С. 1542–1547. eLIBRARY ID: 20322140

УДК 546.185:546.65

СТРУКТУРА И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПРЯМОГО ОСАЖДЕНИЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. А. К. Корытцева^{1, *}, А. И. Орлова¹, А. А. Атопшев¹,
В. А. Турченко², А. И. Бескровный², А. А. Мурашов¹, А. В. Нохрин¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

²Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

*e-mail: koak@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 18.07.2023 г.

Методами прямого осаждения из кислых растворов получены фосфаты со структурой минерала монацита — NdPO_4 , GdPO_4 , твердый раствор $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$, моделирующий состав фракции РАО, и YbPO_4 , кристаллизующийся в структуре ксенотима. В гидротермальных условиях получены кристаллогидраты $\text{NdPO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ со структурой минерала рабдофана и YbPO_4 со структурой ксенотима. Размер областей когерентного рассеяния порошков варьируется от 13 до 65 нм, морфология и размер порошков зависят от способа синтеза. При нагревании до 1170 К порошки сохраняют свой фазовый состав. Средние значения коэффициентов теплового расширения при 900 К находятся в интервале $(5.6\text{--}9.6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что позволяет отнести исследуемые материалы к классу среднерасширяющихся.

Ключевые слова: лантаноиды, фосфаты, монацит, рабдофан, ксенотим

DOI: 10.31857/S0002337X23080067, **EDN:** SHQWEK

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические соединения на основе фосфатов лантаноидов характеризуются сочетанием структурной, химической, термической и радиационной устойчивости, что позволяет рассматривать их в качестве кандидатов для иммобилизации высокоактивных компонентов радиоактивных отходов (РАО). К ним относятся фосфаты со структурой природных минералов монацита и ксенотима [1, 2]. Природные монациты содержат торий, уран, а также изотопы радиоактивных рядов и сохраняют состав и строение в течение многих геологических эпох [3, 4]. Синтетические монациты активно исследуются, причем основное внимание уделяется изучению структуры индивидуальных соединений и твердых растворов, спектральных характеристик, воздействия ионизиционного облучения [5–9].

Синтетические монациты получают из соответствующих солей осаждением фосфорной кислотой или гидрофосфатом аммония. Такое осаждение может быть проведено при комнатной температуре, при этом получающийся прекурсор

подвергают соответствующей термообработке. Например, NdPO_4 и GdPO_4 со структурой монацита получены осаждением в кислой среде с последующим отжигом прекурсора при 1000°C [10]. Часто осаждение проводят в гидротермальных условиях при повышенных температуре и давлении. Монацит $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ был получен гидротермальным синтезом при 200°C в течение 2 ч как в кислой, так и в щелочной средах с последующими отмывкой от примесей гидроксида в течении 3 дней и отжигом при 1450°C [9]. Также порошки $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$, $n \approx 0.5$) со структурами рабдофана и монацита были получены в гидротермальных условиях при 150–200°C с варьируемым временем синтеза от 1 недели до 2 месяцев [8]. Осаждение фосфатов лантаноидов со структурой монацита может быть проведено также в расплаве мочевины при 180°C с последующим отжигом при 1000°C [11]. Таким образом, анализ литературы показал разные способы осаждения, при этом факторами, влияющими на структуру продукта, размер и морфологию частиц, являются pH осаждения, температуры осаждения и последующего отжига. В данной

работе проводится сравнительный анализ способов синтеза порошков фосфатов лантаноидов для их последующего использования как шихты для получения керамической матрицы – фиксатора РАО.

Для обеспечения длительной устойчивости матрицы для иммобилизации РАО необходимо обеспечить ее высокую относительную плотность путем спекания порошков. Спекание фосфатов при повышенных температурах выдвигает требования по термической стабильности их кристаллической структуры и фазового состава.

Цель работы – синтез порошков фосфатов лантаноидов осаждением из кислых растворов и гидротермальным способом. Преимуществом гидротермального синтеза является возможность существенного снижения времени и температуры, что имеет большое значение для обращения с РАО. В качестве объектов исследования выбраны YbPO_4 , NdPO_4 , GdPO_4 и твердый раствор $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$, состав которого моделировал состав фракции лантаноидов РАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали оксид лантана La_2O_3 (“х. ч.”), оксид неодима Nd_2O_3 (“х. ч.”), оксид самария Sm_2O_3 (“х. ч.”), оксид европия Eu_2O_3 (“х. ч.”), оксид гадолиния Gd_2O_3 (“х. ч.”), оксид иттербия Yb_2O_3 (“х. ч.”), азотную кислоту HNO_3 (“х. ч.”), соляную кислоту (“х. ч.”), мочевины $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”) и дигидроортофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (“ч. д. а.”).

Методом прямого осаждения из кислых растворов получали порошки составов YbPO_4 , NdPO_4 , GdPO_4 и $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$. Навески соответствующих оксидов лантаноидов растворяли в растворе азотной кислоты (1 М), затем при интенсивном перемешивании постепенно добавляли раствор осадителя – дигидрофосфата аммония (0.25 М). Получающуюся смесь перемешивали в течение 1 ч, сушили до полного удаления влаги при 120°C . Высушенную шихту прокаливали для разложения азотнокислых соединений. Далее высушенный продукт последовательно нагревали при 600, 900, 1200°C в течение 6 ч на каждой стадии с контролем фазообразования методом рентгенографии.

Гидротермальным синтезом получали порошки фосфатов Yb и Nd. Навески соответствующих оксидов растворяли в азотной (или соляной) кислоте в тefлоновых ампулах емкостью 100 мл. К полученным растворам последовательно добавляли избыток мочевины и стехиометрическое количество раствора дигидроортофосфата аммония. Tefлоновые ампулы с прозрачным раствором под-

вергали термической обработке в автоклавах из нержавеющей стали в течение заданного промежутка времени. Степень заполнения ампул составляла около 40%, температура синтеза – 180°C при автоматически достигаемом давлении насыщенных паров компонентов при данной степени заполнения автоклава в течение 6 ч. После завершения реакции автоклавы охлаждали до комнатной температуры под струей холодной воды. Образующийся осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и затем сушили на воздухе при 80°C .

Рентгенограммы порошков при комнатной температуре регистрировали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в фильтрованном излучении CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в области углов отражения $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$. Фазовый состав идентифицировали с использованием программного обеспечения PhasAnX и базы данных PDF-2 [12]. Параметры элементарной ячейки, рентгенографическую плотность и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения PowderCell [13]. Высокотемпературные рентгеновские исследования в области температур 300– 1170 K проводились в стандартной рентгеновской высокотемпературной камере Anton Paar HTK 1200N, установленной на дифрактометре Empyrean PANalytical, с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Исследование проводилось при фокусировке по Брэггу–Брентано ($\theta\text{--}2\theta$), с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0.023^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 240 с.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучали морфологию и определяли средний размер синтезированных частиц. Для проведения исследований использовали РЭМ Tescan Vega 2.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы порошков, полученных методом прямого осаждения, при различных температурах синтеза (отжига). Анализ дифрактограмм показывает, что при синтезе методом прямого осаждения из кислых растворов кристаллическая фаза заданного состава полностью формируется при 1200°C , хотя процесс кристаллизации уже начинается при 300°C (рис. 1). Параметры кристаллической решетки, теоретическая рентгенографическая плотность порошковых образцов и размеры ОКР представлены в табл. 1. Рентгенографическая плотность фосфатов варьируется от 5.302 до 6.024 г/см^3 , а размер ОКР составляет 51–54 нм. Наибольшая плотность и наименьший объем элементарной ячей-

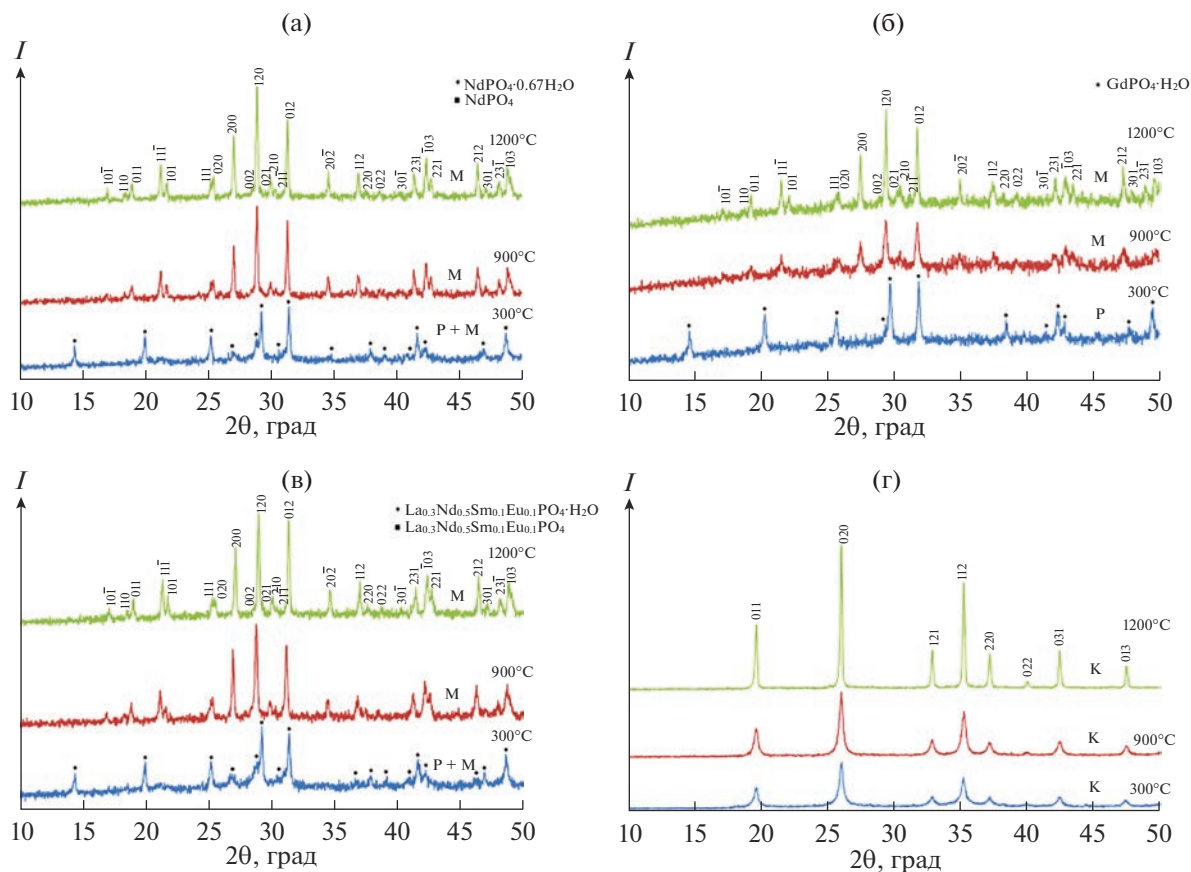


Рис. 1. Рентгенограммы порошков фосфатов, полученных методом прямого осаждения из кислых растворов на разных этапах термической обработки: а – NdPO_4 , б – GdPO_4 , в – $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$, г – YbPO_4 (М – монацит, Р – рабдофан, К – ксенотим).

ки наблюдаются у фосфата YbPO_4 , а минимальная плотность и наибольший объем ячейки – у $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ (табл. 1).

Синтез гидротермальным методом был проведен при различном значении pH, которое регулировалось разным мольным соотношением оксидов лантаноидов и мочевины от $\text{Ln}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_2)_2\text{CO} = 1 : 10$ до $1 : 100$. Режимы синтеза указаны в табл. 2. Результаты РФА (рис. 2) показывают, что у фосфатов неодима конечный продукт кристаллизуется в гексагональной модификации минерала рабдофана [14]. Появление дополнительного рефлекса при $2\theta \sim 27^\circ$ и изменение соотношения интенсив-

ностей рефлексов 100, 101 и 110 свидетельствуют о том, что вместе с гексагональной модификацией ($\text{NdPO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ – карточка ICDD № 75-1882) в незначительных количествах кристаллизуется моноклинная модификация (NdPO_4 – карточка ICDD № 25-1065) (до 2% в зависимости от условий синтеза). Проведение гидротермального синтеза при более низкой температуре (120 и 140°C) не приводило к выпадению осадка фосфата.

Анализ представленных на рис. 3 дифрактограмм показывает, что фосфат иттербия при гидротермальном синтезе кристаллизуется в тетрагональной модификации ксенотима (YbPO_4 –

Таблица 1. Характеристики структуры фосфатов, синтезированных методом прямого осаждения

Фосфат	Плотность, г/см ³	Размер ОКР, нм	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
NdPO_4	5.55	52	6.74	6.95	6.40	291.4
GdPO_4	6.00	53	6.33	6.84	6.64	278.9
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$	5.30	54	6.76	6.97	6.43	294.5
YbPO_4	6.02	54	6.81	6.81	5.97	276.5

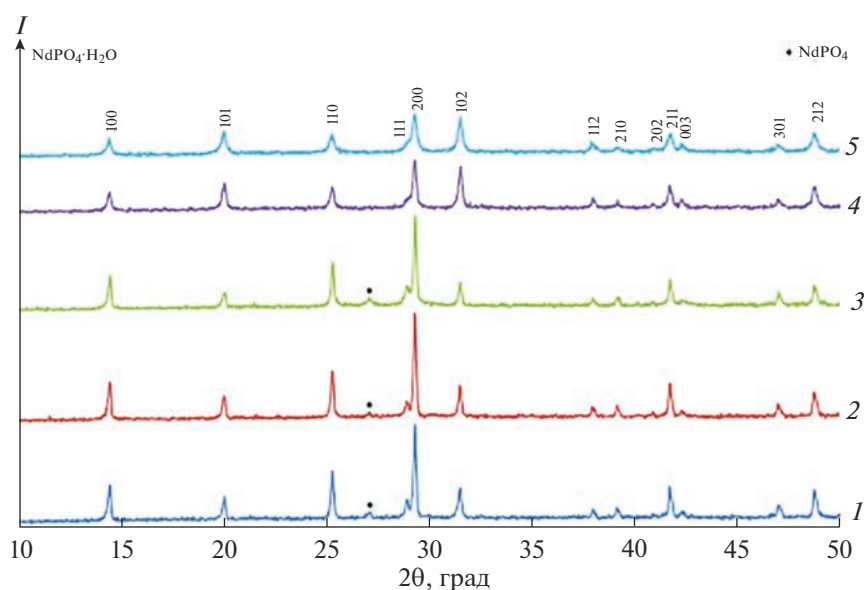
Таблица 2. Экспериментальные условия, параметры элементарных ячеек, плотность и размеры ОКР фосфатов, синтезированных гидротермальным методом при 180°C и продолжительности 6 ч

Молярное соотношение лантаноида и мочевины	pH	Размер ОКР, нм	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
Фосфат неодима (гексагональная модификация)						
—	−1.6	54	7.01	7.01	6.40	271.9
1 : 10	−1.7	52	7.00	7.00	6.39	270.9
1 : 20	−0.7	47	7.01	7.01	6.40	272.4
1 : 50	9.4	33	7.01	7.01	6.39	272.0
1 : 100	10.1	28	7.00	7.00	6.39	271.3
Фосфат иттербия (тетрагональная модификация)						
—	−1.6	63	6.84	6.84	5.98	279.8
1 : 10	−1.8	60	6.84	6.84	5.98	280.0
1 : 20	−1.0	41	6.85	6.85	5.98	280.6
1 : 50	9.3	18	6.85	6.85	5.98	281.1
1 : 100	9.9	13	6.85	6.85	5.97	280.1

карточка ICDD № 53-0860), как и в методе прямого осаждения. Но при этом использование гидротермального метода позволяет сократить время и снизить температуру получения фосфата иттербия.

В табл. 2 представлены результаты исследований влияния соотношения оксидов лантаноидов и мочевины на параметры элементарной ячейки и размер ОКР фосфата неодима и фосфата иттербия. Представленные результаты свидетельствуют о том, что увеличение избытка мочевины от 1 : 10 до 1 : 100 приводит к уменьшению размера ОКР фос-

фата неодима от 54 до 28 нм. Аналогичный результат наблюдается для фосфатов иттербия: увеличение избытка мочевины приводило к уменьшению размера ОКР от 63 до 13 нм. К похожему выводу пришли авторы работы [11]. В частности, при увеличении в расплаве молярного соотношения мочевины и соли церия от 0 : 1 до 720 : 1 они наблюдали уменьшение размеров кристаллитов CePO_4 в 2–3 раза (от 30 до 15 нм). В данной же работе для уменьшения размера кристаллитов использовано меньшее содержание мочевины при

**Рис. 2.** Рентгенограммы порошков NdPO_4 , полученных гидротермальным синтезом при температуре 180°C и продолжительности 6 ч, при разном молярном соотношении $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$: 1 – без мочевины, 2 – 1 : 10, 3 – 1 : 20, 4 – 1 : 50 и 5 – 1 : 100.

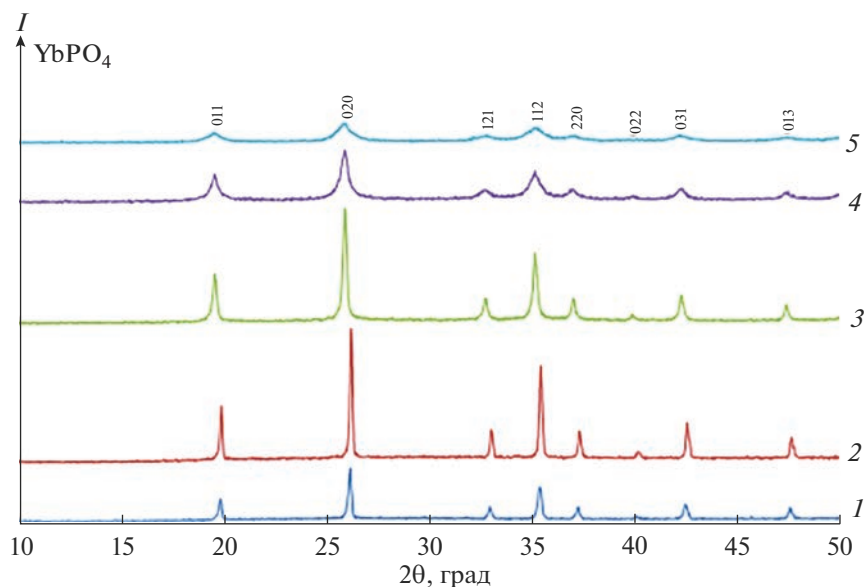


Рис. 3. Рентгенограммы порошков YbPO_4 , полученных гидротермальным синтезом при температуре 180°C и продолжительности 6 ч, при разном мольном соотношении $\text{Yb}_2\text{O}_3 : \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$: 1 – без мочевины, 2 – 1 : 10, 3 – 1 : 20, 4 – 1 : 50 и 5 – 1 : 100.

более простом способе проведения процесса – в растворе, а не в расплаве.

In-situ рентгеновские исследования при нагревании порошков от комнатной температуры до 1170 K позволили определить стабильность структур YbPO_4 , NdPO_4 , GdPO_4 и $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$, полученных методом осаждения. Проведенные исследования показали, что в исследованном интервале температур все образцы сохраняют фазовый состав (рис. 4). По изменению параметров элементарных ячеек от температуры нагрева (рис. 5) были рассчитаны осевые и средние коэффициенты теплового расширения (**КТР**) для исследуемых фосфатов (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что данные фосфаты относятся к классу среднерасширяющихся веществ. Минимальные

значения КТР наблюдаются у фосфата YbPO_4 : средние значения КТР при температурах 900 и 1100°C ($\alpha_{\text{ср}}$) составляют 5.55×10^{-6} и $5.88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Максимальные значения КТР наблюдаются у соединения $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ и у фосфата NdPO_4 : при $t = 900$ и 1100°C $\alpha_{\text{ср}}$ для фосфата $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ составляет 9.36×10^{-6} и $9.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Полученные данные соответствуют литературным: средние КТР при 1000°C составляют $10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для NdPO_4 [15], $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для GdPO_4 [15], $6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для YbPO_4 [16].

На рис. 6 и 7 представлены микрофотографии порошков, полученных методом осаждения (рис. 6) и гидротермальным синтезом (рис. 7). Все по-

Таблица 3. Коэффициенты теплового расширения исследуемых соединений, полученных методом осаждения

Фосфат	$T, \text{ K}$	$\alpha_a \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_b \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{\text{ср}} \times 10^6, \text{ K}^{-1}$
NdPO_4	900	9.10	7.54	11.07	9.23
	1100	9.40	7.74	11.23	9.46
GdPO_4	900	9.26	7.63	9.77	8.89
	1100	9.47	7.77	10.03	9.09
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$	900	9.48	7.62	10.99	9.36
	1100	9.86	7.88	11.19	9.64
YbPO_4	900	5.13	5.13	6.79	5.55
	1100	5.46	5.46	6.95	5.88

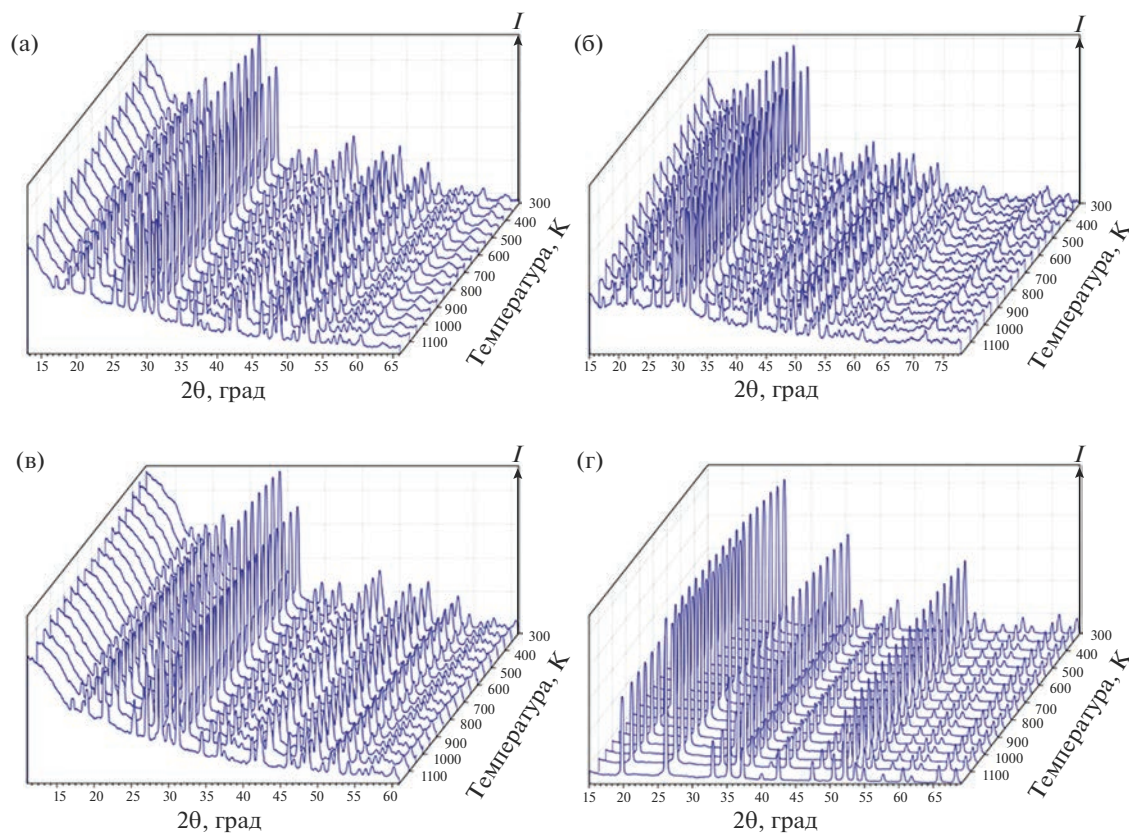


Рис. 4. *In-situ* рентгенограммы порошков фосфатов при нагревании от комнатной температуры до 1170 К: NdPO_4 (а), GdPO_4 (б), $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ (в), YbPO_4 (г).

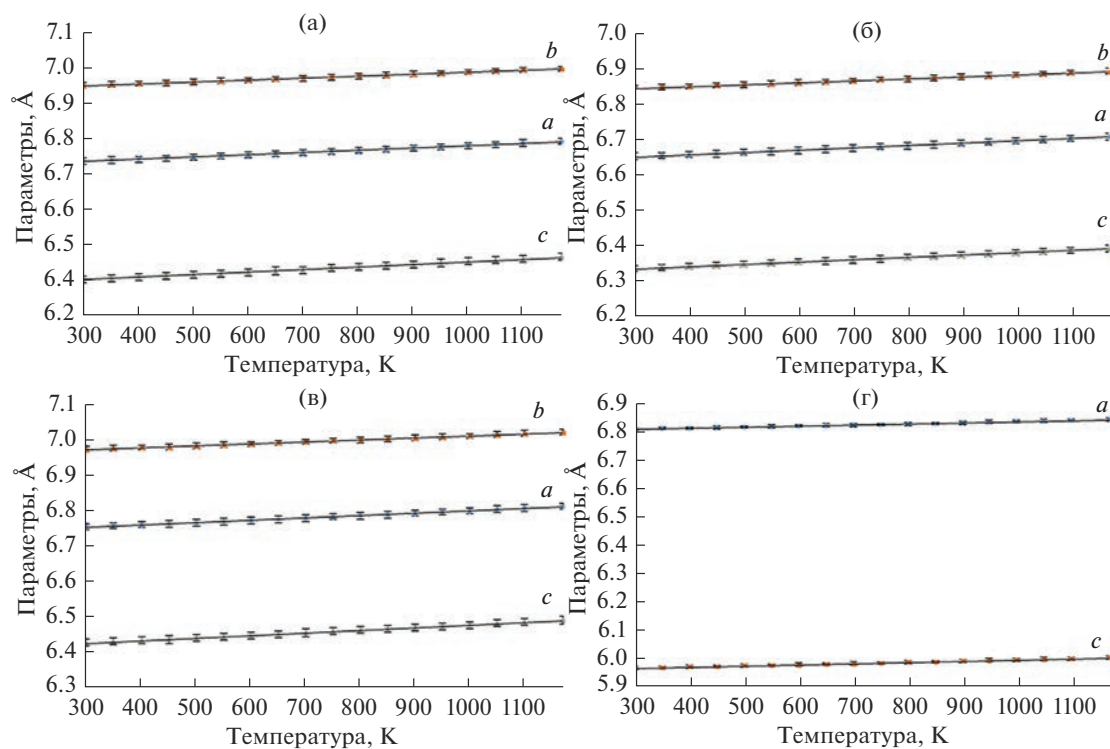


Рис. 5. Зависимости параметров элементарных ячеек от температуры для NdPO_4 (а), GdPO_4 (б), $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ (в), YbPO_4 (г).

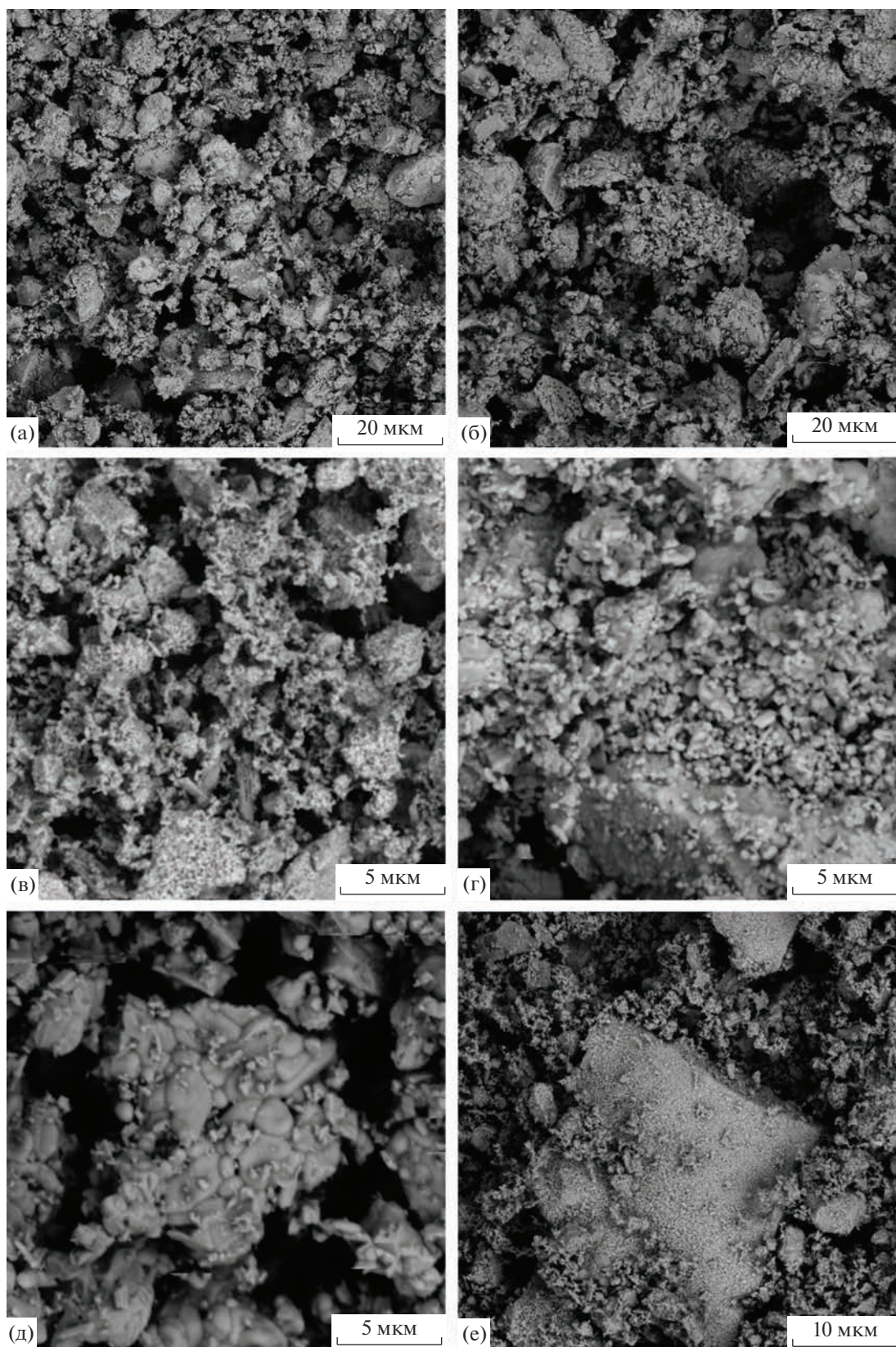


Рис. 6. Микрофотографии порошков фосфатов, полученных методом осаждения и отожженных при 900°C: NdPO_4 (а, в), GdPO_4 (б, г), $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ (д), YbPO_4 (е).

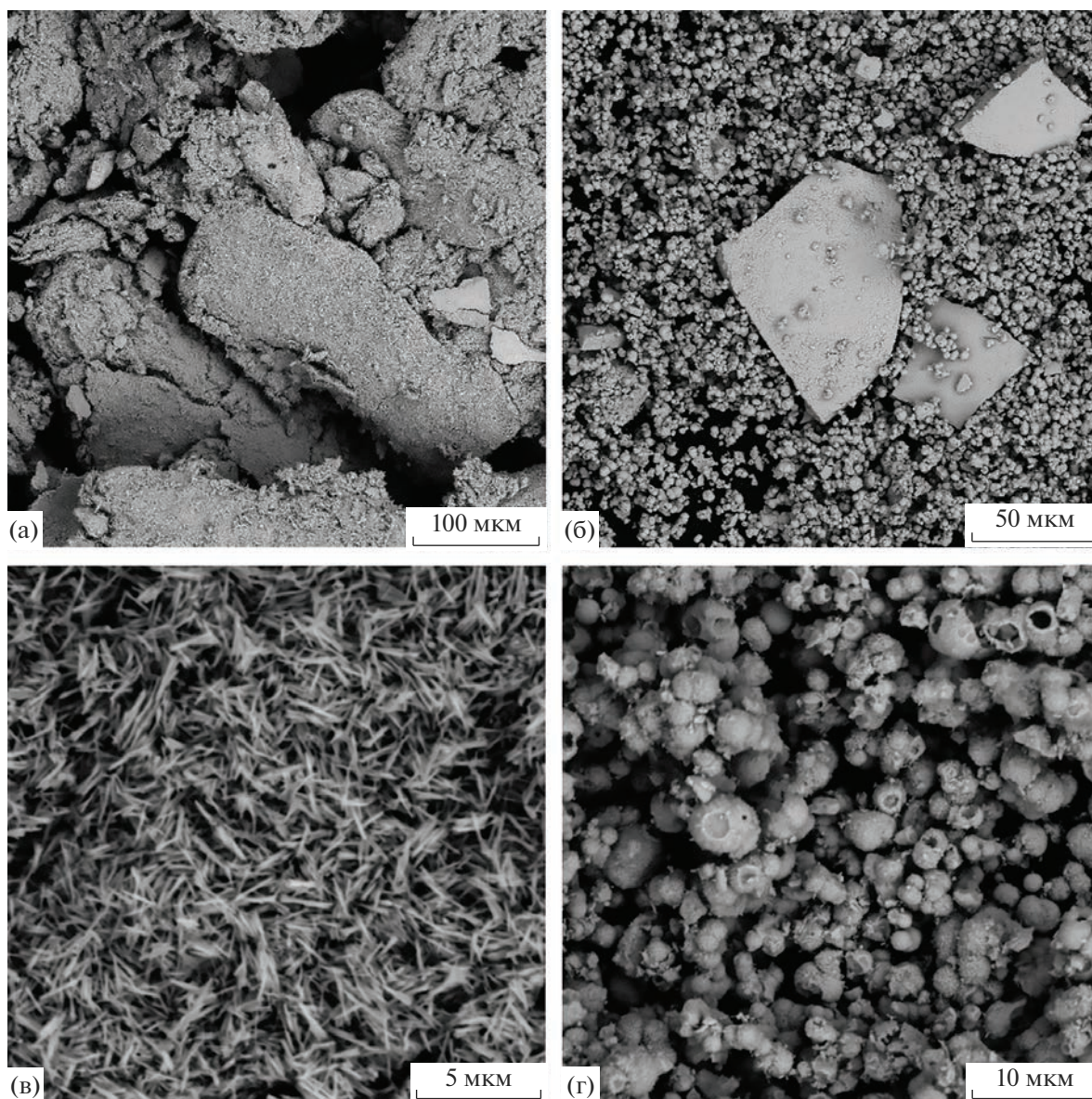


Рис. 7. Микрофотографии порошков фосфатов, полученных методом гидротермального синтеза: $\text{NdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в), YbPO_4 (б, г).

рошки, полученные методом осаждения, слабо агломерированы, средний размер агломератов варьируется от 10 до 20 мкм (рис. 6а, 6б, 6е). Агломераты в соединениях NdPO_4 , GdPO_4 и YbPO_4 состоят из нано- или субмикронных частиц, плотно соединенных друг с другом в результате высокотемпературного синтеза. Порошки $\text{La}_{0,3}\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{PO}_4$ имеют меньший размер (5–10 мкм), каждый из агломератов состоит из совокупности субмикронных и микронных частиц (рис. 6д).

Порошки, полученные гидротермальным синтезом, имеют заметные отличия в микрострукту-

ре по сравнению с порошками, полученными методом осаждения. Порошки NdPO_4 состоят из крупных агломератов размером более 100 мкм (рис. 7а), каждый из которых представляет собой вытянутые частицы игольчатой формы, длина которых достигает 2–3 мкм (рис. 7в). Порошок YbPO_4 представляет собой преимущественно агломераты сферической формы размером 2–5 мкм (рис. 7б, 7г). На примере разрушенных агломератов видно, что они представляют собой пустотелые гранулы (сферы), каждая из которых состоит из субмикронных частиц (рис. 7г).

Различие в морфологии частиц, полученных разными методами, было и ранее отмечено в литературе. Так, $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ был получен в виде сферических, игольчатых и рисообразных частиц в гидротермальных основных, кислотных условиях и в методе осаждения соответственно [9]. Частицы CePO_4 , полученные в расплаве мочевины, имели стержнеобразную форму [12].

Для проверки воспроизводимости результатов было получено несколько партий порошковых образцов в формально идентичных условиях. Средняя масса одного порошкового образца составляла 1 г. Методом осаждения из кислых растворов получено 13 партий порошков составов YbPO_4 , NdPO_4 , GdPO_4 и $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$. Гидротермальным методом было получено 5 партий образцов фосфата неодима. Все проявили хорошую воспроизводимость: фазовый состав, параметры кристаллической решетки и средний размер частиц порошков различных партий соответствовали друг другу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами прямого осаждения из кислых растворов с последующим прокаливанием шихты до 1200°C получены фосфаты лантаноидов цериевой группы NdPO_4 , GdPO_4 и твердый раствор $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$, моделирующий состав фракции РАО. Гидротермальным методом получены кристаллогидраты $\text{NdPO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ со структурой минерала рабдофана. Фосфат YbPO_4 получен в структуре ксенотима в обоих способах получения.

Морфология частиц порошков зависит от их состава и способа синтеза. Порошки, полученные методом осаждения, собраны в агломераты размером 5–20 мкм, каждый из которых состоит из нано- и субмикронных частиц.

В зависимости от режимов гидротермального синтеза размер ОКР порошков варьируется от 13 до 65 нм. Увеличение избытка мочевины приводит к уменьшению размера ОКР.

Исследуемые соединения проявляют высокую устойчивость к нагреванию и относятся к классу среднерасширяющихся веществ: значения КТР (α_{cp} при 900 К) находятся в интервале от 5.6×10^{-6} (для ксенотима) до $9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для монацитов). Наименьшее значение КТР наблюдается для фосфата YbPO_4 , наибольшее — для соединения $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда РНФ, проект 21-13-00308.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
2. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal Chemistry of the Monazite Structure // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941–976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
3. Cuney M., Mathieu R. Extreme Light Rare Earth Element Mobilization by Diagenetic Fluids in The Geological Environment of the Oklo Natural Reactor Zones, Franceville basin, Gabon // Geology. 2000. V. 28. № 8. P. 743–746.
4. Montel J.-M., Razafimahatratra D., Ralison B., Parseval P., Thibault M., Randranja R. Monazite from Mountain to Ocean: A Case Study from Trolognaro (Fort-Dauphin), Madagascar // Eur. J. Mineral. 2011. V. 23. P. 745–757. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2149>
5. Ewing C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation Effects in Nuclear Waste Forms for High-Level Radioactive Waste // Progr. Nucl. Energy. 1995. V. 29. № 2. P. 63–127. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(94\)00016-Y](https://doi.org/10.1016/0149-1970(94)00016-Y)
6. Heuser J., Bukaemskiy A.A., Neumeier S., Neumann A., Bosbach D. Raman and Infrared Spectroscopy of Monazite-Type Ceramics Used for Nuclear Waste Conditioning // Progr. Nucl. Energy. 2014. V. 72. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2013.09.003>
7. Dellen J., Kegler P., Gatzen C., Schreinemachers C., Shelyug A., Klinkenberg M., Navrotsky A., Bosbach D. Structural and Thermodynamic Mixing Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$ Monazite-Type Solid Solutions // J. Solid State Chem. 2019. V. 270. P. 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.040>
8. Terra O., Clavier N., Dacheux N., Podor R. Preparation and Characterization of Lanthanum–Gadolinium Monazites as Ceramics for Radioactive Waste Storage // New J. Chem. 2003. V. 27. № 6. P. 957–967. <https://doi.org/10.1039/B212805P>
9. Neumeier S., Arinicheva Y., Clavier N., Podor R., Bukaemskiy A., Modolo G., Dacheux N., Bosbach D. The Effect of the Synthesis Route of Monazite Precursors on the Microstructure of Sintered Pellets // Progr. Nucl. Energy. 2016. V. 92. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.07.011>
10. Potanina E., Golovkina L., Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N. Lanthanide (Nd Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by “Wet” Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98.
11. Abraham M.M., Boatner L.A., Quinby T.C., Thomas D.K., Rappaz M. Preparation and Compaction of Synthetic

- Monazite Powders // *Radioactive Waste Management*. 1980. V. 1(2). P. 181–191.
12. DIFFRAC.EVA. Release 2011. Copyright Bruker AXS 2010, 2011. Version 2.0. www.bruker-axs.com.
13. *Kraus W., Nolze G.* POWDER CELL – a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. P. 301–303.
14. *Mooney R.C.L.* X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals. I. Hexagonal Modification // *Acta Crystallogr.* 1950. V. 3. P. 337.
15. *Perriere L., Bregiroux D., Naitali B., Audubert F., Champion E., Smith D.S., Bernache-Assollant D.* Microstructural Dependence of the Thermal and Mechanical Properties of Monazite LnPO_4 (Ln = La to Gd) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 3207–3213.
16. *Han J., Wang Y., Liu R., Fan W.* Theoretical and Experimental Investigation of Xenotime-type Rare Earth Phosphate REPO_4 , (RE = Lu, Yb, Er, Y and Sc) for Potential Environmental Barrier Coating Applications // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 13681.

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$ В СРЕДЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. В. В. Шеховцов¹, *, Н. К. Скрипникова¹, А. Б. Улмасов¹

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 63400 Россия

*e-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 22.08.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по синтезу шпинели $MgAl_2O_4$ методом плазменной плавки порошковых компонентов с массовым соотношением Al_2O_3/MgO от 1 до 4. Установлено, что характерный брэгговский пик ($\sim 65^\circ$), относящийся к плоскости (111) кристаллической фазы $MgAl_2O_4$, смещается в сторону большего угла 2θ с уширением при избыточном содержании Al_2O_3 в исходном составе. Методом СЭМ показано, что во всех случаях микроструктура поверхности синтезированных образцов представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов $MgAl_2O_4$ с размерами от 10 до 500 мкм стехиометрического состава. В полученных образцах обнаружены локальные области, позволяющие рассмотреть динамику роста кристаллов в процессе кристаллизации расплава. Предложенный метод может найти применение при технологии отливки малогабаритных термостойких изделий.

Ключевые слова: синтез, керамика, шпинель, плазма, фазовые превращения, микроструктура

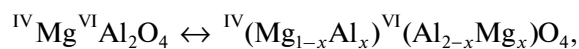
DOI: 10.31857/S0002337X23080146, **EDN:** IACAIX

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе алюмомагнезиальной шпинели ($MgAl_2O_4$) обладают температурой плавления 2135°C , коэффициентом теплового расширения $8,2 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, стойкостью к тепловому удару и химической инертностью [1–4]. Основным потребителем алюмомагнезиальной шпинели является огнеупорная и металлургическая промышленность [5–7]. Существуют два основных метода синтеза алюмомагнезиальной шпинели: твердофазный (метод спекания [8], электроплавки [9]) и химический (метод механохимического [10] и гидротермального синтеза [11]). Синтезированная твердофазной реакцией алюмомагнезиальная шпинель пригодна для промышленного производства огнеупоров. Мокрый химический метод подходит для приготовления оптически прозрачных керамических материалов, катализаторов и носителей катализаторов, датчиков влажности и т.д. В процессе синтеза керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели важно выбрать оптимальную температуру спекания, время изотермической выдержки, подходящие виды и количество минерализаторов, чтобы улучшить физико-механические характеристики готовых изделий. В последнее время стратегии получения шпинельной керамики $MgAl_2O_4$ расширились за счет появления

новых технологий, которые также приблизили свойства изделий к теоретическим значениям.

В большинстве случаев алюмомагнезиальную шпинель получают при соотношении Al_2O_3 и MgO 71.7 : 28.3 мас. % [12]. В упорядоченной шпинели ($MgAl_2O_4$) атомы Mg и Al находятся в тетраэдрической и октаэдрической позициях соответственно. Некоторые атомы Al входят в тетраэдрические позиции через переход порядок–беспорядок при высокой температуре:



где верхние индексы представляют собой координационные числа катионов, а x — доля атомов Al в тетраэдрических позициях, известная как параметр инверсии. Шпинели с $x = 0$ и $x = 1$ называются “нормальными” и “инверсными” соответственно [13].

Известные методы [8, 9] термического синтеза шпинели позволяют рассмотреть процессы, протекающие при структурофазовых изменениях в объемных материалах только до температуры не более ~ 2000 К. Стоит отметить, что в области создания шпинелей существует способ применения теплового действия с использованием лазерной технологии [14]. Однако данный метод актуален для синтеза нанопорошков по механизму “испарение–конденсация”, где все реакции фазообра-

Таблица 1. Компонентный состав шихт

Материал	Содержание компонентов, мас. %				
	М-1	М-2	М-3	М-4	М-5
Бемит	50	60	70	75	80
Магнезит	50	40	30	25	20
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$	1	1.5	2.3	2.5	4

зования протекают в газовой среде, что эффективно с точки зрения синтеза нанопорошков из тугоплавких соединений. В работах [15–17] показан новый подход к синтезу керамических и стеклокристаллических материалов, основанный на использовании энергии термической плазмы. Используемый источник нагрева и плавления позволяет сформировать условия, в которых среднemasовая температура набегающего потока плазмы на порядок больше (10000 K) температуры плавления используемых материалов при синтезе шпинели. В предыдущей работе [18] показана возможность синтеза алюмомagneзиальной шпинели с массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2.53$, установлены основные технологические параметры процесса.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ в широком диапазоне варьирования от 1 до 4 на структурообразование и фазовый состав продуктов при синтезе шпинели методом плазменной плавки компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика их подготовки. Для синтеза алюмомagneзиальной шпинели MgAl_2O_4 использовались следующие материалы: источник оксида алюминия Al_2O_3 – порошок бемита AlOOH , месторождение Северный Урал; источник оксида магния MgO – порошок магнезита MgCO_3 Савинского месторождения, Иркутская область. Для проведения экспериментальных исследований используемые материалы проходили ряд подготовительных работ. Первый этап связан с изотермической выдержкой материалов в муфельной печи при температуре 950°C в течение 1 ч. На данном этапе происходит разложение магнезита MgCO_3 до оксида магния MgO , а бемита AlOOH – до высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На втором этапе подготавливался агломерированный порошок фракцией 2–3 мм из частиц эквивалентного диаметра 71–80 мкм. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт марки 6/1, применяемый при формовке порошков для керамики. Данная операция необходима для исключения выдувания мелкодисперсных частиц из зоны плавления.

Классическое массовое соотношение компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ для формирования алюмомagne-

зиальной шпинели MgAl_2O_4 соответствует точному значению 2.53. С учетом возможных колебаний химического состава и частичного испарения материала при воздействии плазменной струи приготовлен ряд композиционных агломерированных порошков. В табл. 1 представлен компонентный состав приготовленных агломерированных порошков на основе продуктов изотермической выдержки.

Методика эксперимента. Экспериментальные исследования проводились на стенде, работающем по принципу инициирования плазменной струи в графитовом тигле (прямой нагрев). В процессе генерации плазменной струи осуществляется ее привязка на внутреннюю стенку графитового тигля, вследствие чего плавление материала протекает в условиях смешанного (кондуктивного, конвективного и радиационного) теплообмена. В процессе прогрева графитового тигля его электрическая проводимость увеличивается, что позволяет обеспечить движение дуги в рабочей области, способствующее равномерному плавлению материала. Данная схема электроплазменного стенда позволяет эффективно проводить плавление тугоплавких материалов, она апробирована при синтезе керамических материалов: муллита [15], форстерита [16], анортита [17].

Для проведения экспериментов использовалась навеска приготовленного агломерированного порошка в количестве 10 г, которая засыпалась в графитовый тигель высотой и внешним диаметром соответственно 60 и 30 мм, с толщиной стенки 3 мм. Параметры работы электроплазменного стенда были следующими: сила тока 100 А, напряжение 120 В, расход плазмообразующего газа (азота) 1.5 г/с, время воздействия 30 с. На выходе получались полусферические капли расплава диаметром 25, высотой 10 мм. Скорость охлаждения расплава при интенсивном теплообмене с окружающей средой составляла $\sim 5^\circ\text{C}/\text{с}$. В данной работе исследование влияния времени воздействия и мощностных характеристик электроплазменного стенда на синтез алюмомagneзиальной шпинели MgAl_2O_4 не проводилось. Время плазменного воздействия было выбрано на основе ранее проведенных исследований [15–17] по синтезу материалов системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

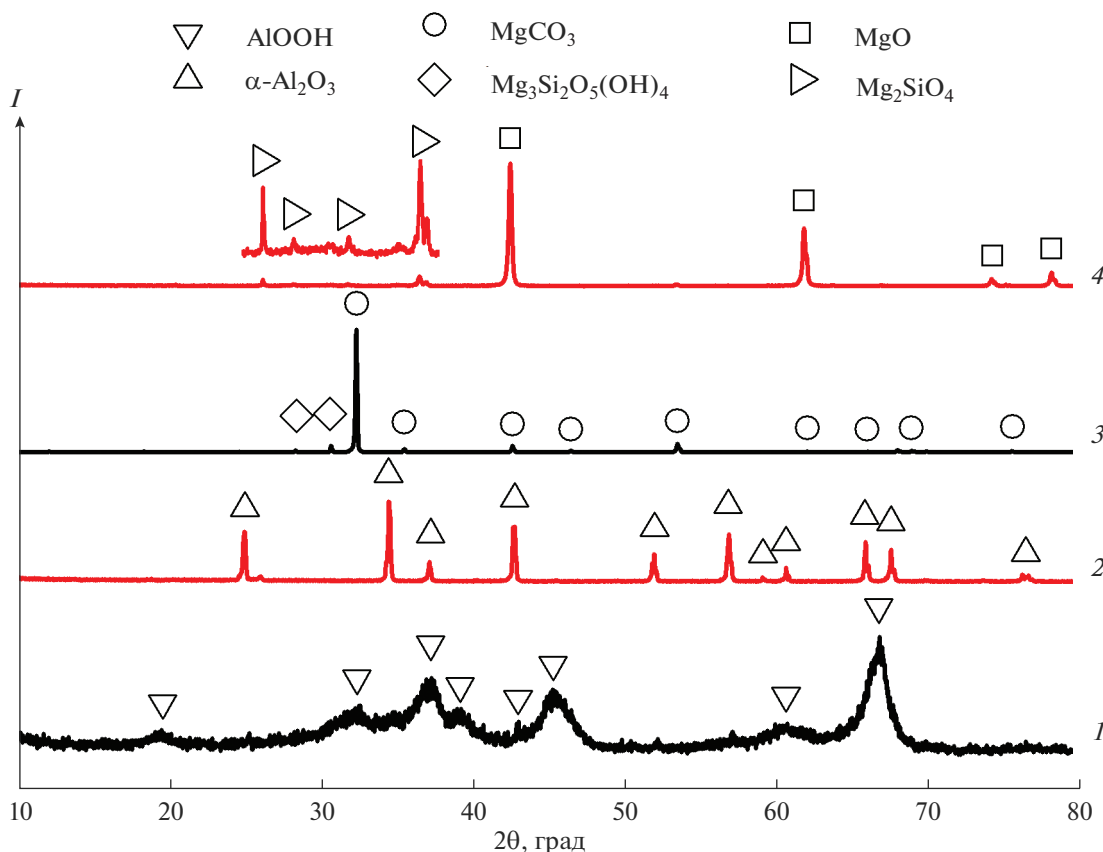


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы используемых материалов: 1, 2 – бемит, 3, 4 – магнезит; в исходном состоянии (1, 3), после изотермической выдержки (2, 4).

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковых образцах фракции 71–80 мкм, с которых снимались спектры при температуре 298 К с использованием рентгеновского дифрактометра с излучением CuK_α ($\lambda = 0.15405$ нм). Напряжение и ток составляли 40.0 кВ и 100.0 мА соответственно. Все дифракционные профили получены в непрерывном режиме в диапазоне 2θ от 10° до 90° при скорости сканирования 2 град/мин. Морфологию образцов оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронно-ионном микроскопе FEI Quanta 200 3D (30 кВ). СЭМ-изображения были сняты при увеличении от 300 до 4000 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы используемых материалов в исходном состоянии и после изотермической выдержки. Исходные материалы представлены бемитом – скрытокристаллической фазой метагидроксида алюминия AlOOH и магнезитом – основной кристаллической фазой MgCO_3 со слабыми следами клинохризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В

процессе изотермической выдержки (950°C) происходят фазовые изменения: бемит переходит в высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а магнезит MgCO_3 термически диссоциирует с разложением на MgO и CO_2 , при этом клинохризотил перекристаллизовывается в форстерит Mg_2SiO_4 . Полученные результаты согласуются с данными по термическому взаимодействию материалов данной группы [4].

По результатам РФА (рис. 2, кривая б) установлено, что синтезируемые образцы характеризуются высоким содержанием кристаллической алюмомагнезиальной шпинели MgAl_2O_4 , при этом в образцах М-1, М-2 и М-4, М-5 обнаружены вторичные фазы, такие как периклаз MgO , корунд Al_2O_3 , форстерит Mg_2SiO_4 . Для образцов М-1 и М-2 это обусловлено избыточным содержанием MgO в составе агломерированного порошка и незначительным содержанием Mg_2SiO_4 после изотермической выдержки магнезита (рис. 2, М-1, М-2). Формирование корундовой фазы, вероятно, достигается не участием ионов Al^{3+} в формировании решетки MgAl_2O_4 во время диффузионного процесса на границе раздела фаз. В образцах М-4

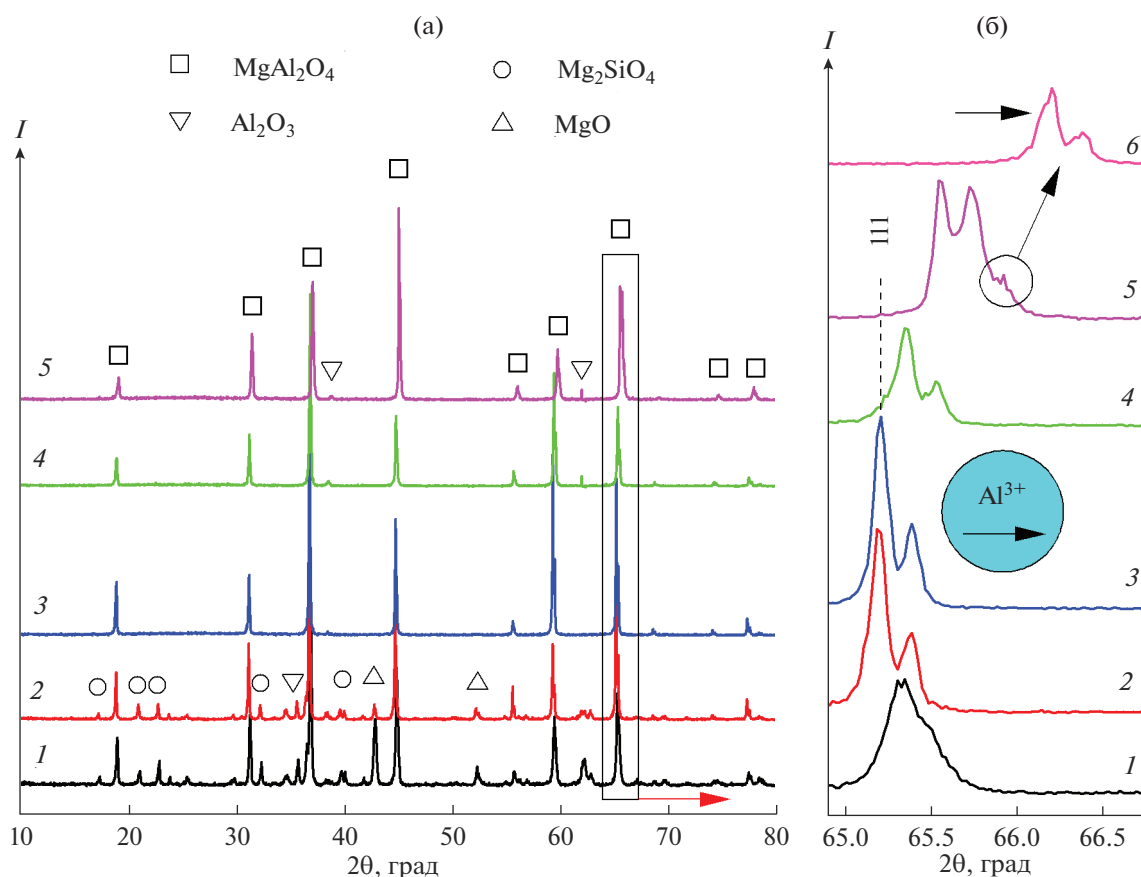


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов при различном $N = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (а); характерный дифракционный пик 111 MgAl_2O_4 (б); 1 – М-1, 2 – М-2, 3 – М-3, 4 – М-4, 5 – М-5, 6 – образец 2 на рис. 1.

и М-5 на фоне доминирующей фазы MgAl_2O_4 идентифицированы слабоинтенсивные рефлексы корундовой фазы, что также связано с избыточным содержанием Al_2O_3 в составе агломерированного порошка. Mg-содержащие фазы не обнаружены в синтезируемых образцах М-4 и М-5, что свидетельствует о полном ионно-диффузионном процессе со стороны сформированной основной кристаллической фазы MgAl_2O_4 . Образец М-3 обладает наибольшим набором дифракционных максимумов MgAl_2O_4 , когда $N = 2.5$. На рис. 2б показано, что характерный брэгговский пик ($\sim 65^\circ$) 111 кристаллической фазы MgAl_2O_4 смещается в сторону большего угла 2θ . При этом отметим, что в образцах М-1 и М-5 с большим N наблюдается уширение дифракционного пика. По закону Брэгга–Вульфа параметр решетки имеет тенденцию к уменьшению. Это связано с увеличением содержания Al_2O_3 в составе агломерированного порошка. Так как радиус у Al^{3+} (0.53 нм) меньше, чем у Mg^{2+} (0.67 нм), размер решетки постепенно уменьшается из-за уменьшения содержания Mg [19]. В образцах М-4 и М-5, в которых отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ больше стехиометрического 2.3 (обра-

зец М-3), т.е. существует остаточный Al после образования фазы MgAl_2O_4 , избыточные ионы Al^{3+} могут диффундировать в решетку MgAl_2O_4 с образованием богатой алюминием шпинели, тем самым уменьшая размер решетки. Появление вторичных фаз Mg_2SiO_4 и MgO в образцах М-1 и М-2 может быть связано с насыщением Mg, растворяющимся в MgAl_2O_4 .

На рис. 3а–3д представлены электронные снимки поверхности синтезированных образцов. Характерной чертой синтезируемых образцов является образование призматических кристаллов со сходными текстурно-структурными признаками, имеющих четкое очертание граней. Размер кристаллов варьируется от 10 до 500 мкм. На рис. 3е представлена электронная микрофотография поверхности скола образца М-3 с $N = 2.5$. Микроструктура представлена плотной упаковкой октаэдрических кристаллов алюмомагнезальной шпинели, медианный размер которых составляет 50 мкм. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлены соотношение Al/Mg и концентрация примесей в синтезируемых образцах (рис. 4). Повышенное содержание

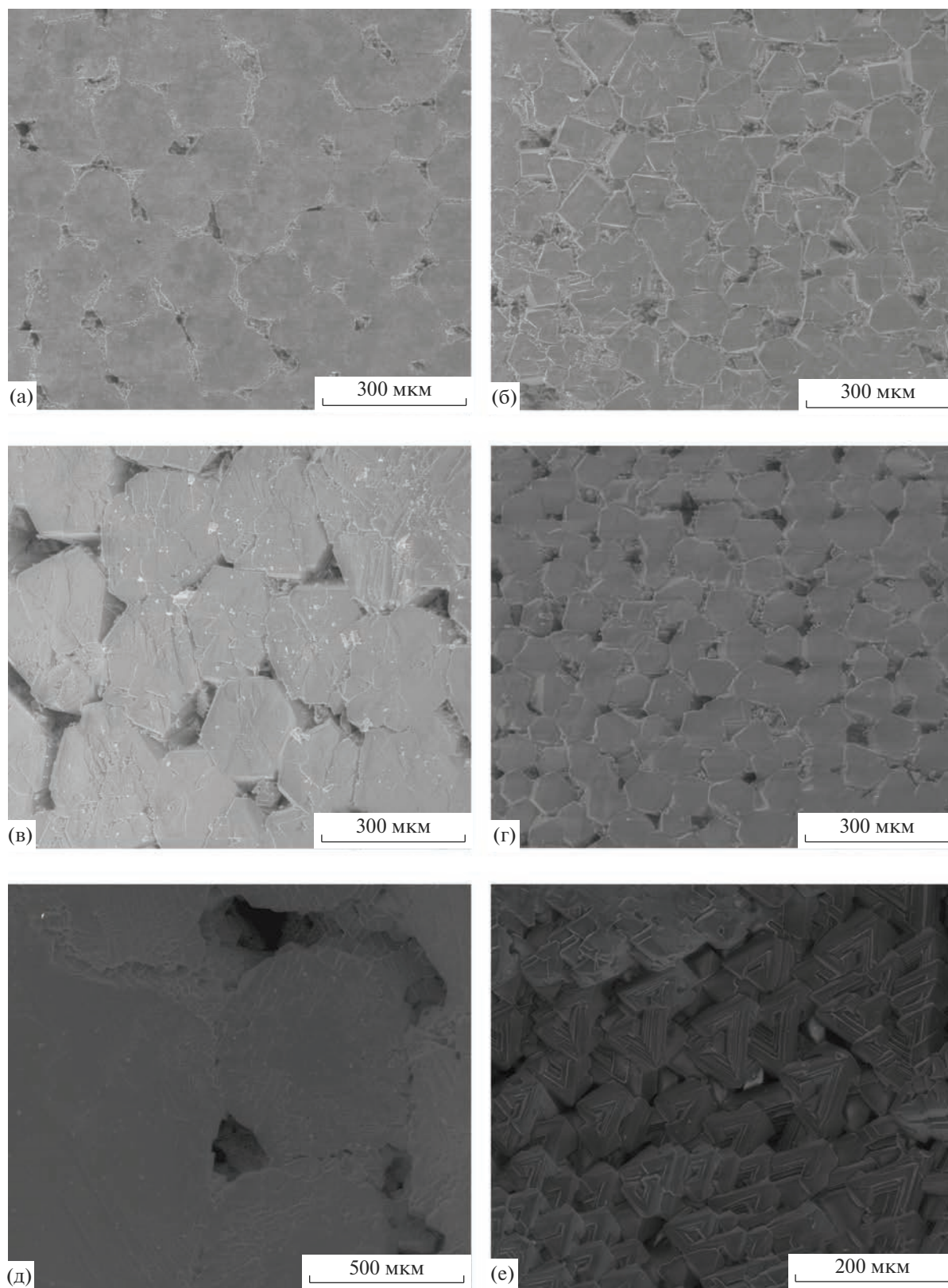


Рис. 3. Электронные снимки поверхности синтезированных образцов: а – образец М-1, б – М-2, в – М-3, г – М-4, д – М-5, е – внешней скол поверхности образца М-3.

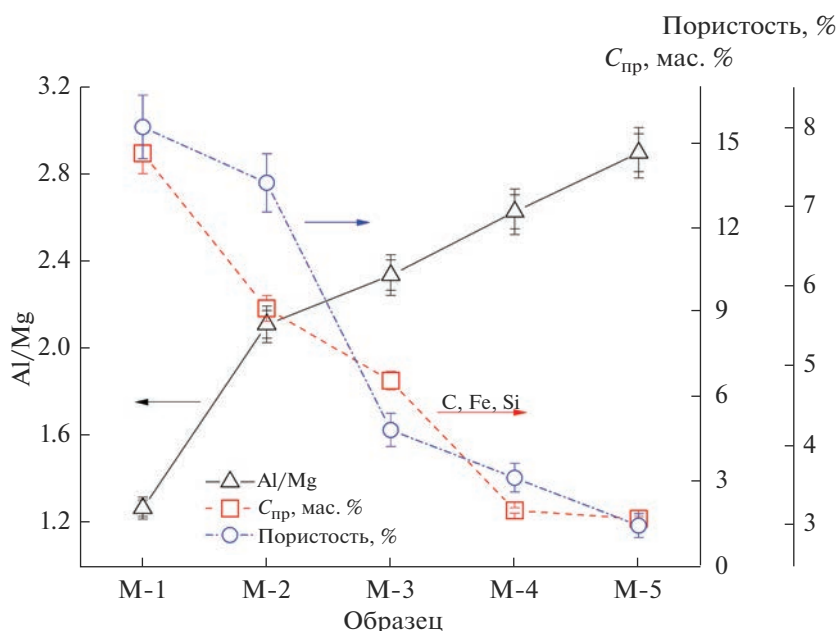


Рис. 4. Соотношение Al/Mg , концентрация примесей и пористость в синтезированных образцах шпинели.

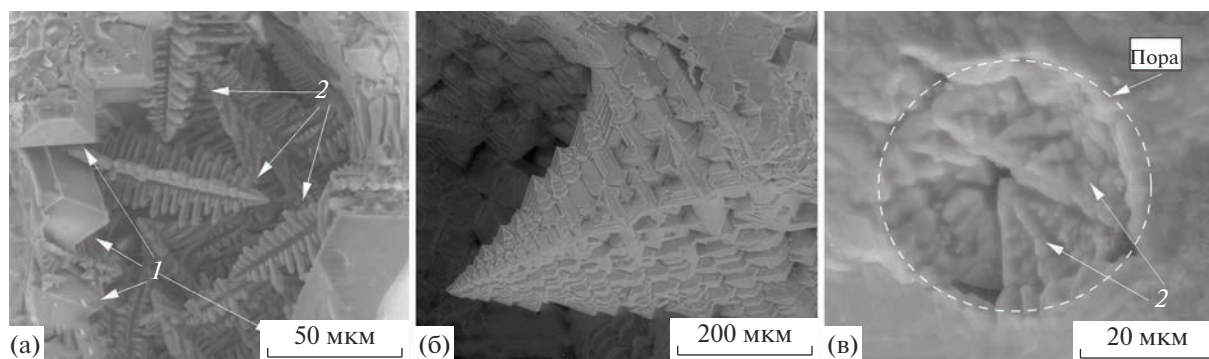


Рис. 5. СЭМ-изображения отдельных участков поверхностного скола образца М-3: а — область скопления октаэдрических и перьевидных кристаллов, б — отдельно взятый перьевидный кристалл, в — поровая область зарастания; 1 — октаэдрические кристаллы шпинели, 2 — перьевидные кристаллы шпинели.

примесей у образцов М-1 и М-2 вызвано влиянием ионов Fe^{3+} и Si^{4+} при образовании $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$. При этом известно [20], что форстерит Mg_2SiO_4 взаимодействует с оксидом железа Fe_2O_3 при температуре свыше 1200°C с образованием магниевой феррит-шпинели MgFe_2O_4 . Затем соотношение Al/Mg увеличивается линейно и находится в пределах от 2.2 до 2.8. Стоит отметить, что пористость снижается пропорционально уменьшению содержания MgO в шихте.

На рис. 5 представлены электронные снимки динамики роста кристаллов алюмомагнезиальной шпинели на примере образца М-3. В процессе интенсивного теплообмена расплава с потоком термической плазмы протекает его кипение с образо-

ванием локальных газовых областей с повышенным содержанием паров $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Таким образом, процессы кристаллизации расплава и остывания газовой фазы сопряжены с двумя механизмами роста кристаллов: кристаллизацией кристаллов из жидкой фазы и конденсацией кристаллов из газовой фазы. На рис. 5а представлено поровое пространство с наличием октаэдрических (1) и перьевидных (2) кристаллов шпинели. Первыми из расплава кристаллизуются октаэдрические кристаллы шпинели, что согласуется с классическим механизмом образования кристаллов алюмомагнезиальной шпинели. При этом в газовых областях развит процесс конденсации газовой фазы с образованием дезориентированных в про-

странстве микрокристаллов остроугольной формы (2). Размер таких кристаллов может достигать 200 мкм (рис. 5б). Как показано на рис. 5в, при определенных условиях (размер пор, концентрация паров, температура и скорость охлаждения) кристаллы могут закупоривать поры за счет слияния в контактных областях с образованием цельного каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез шпинели MgAl_2O_4 в среде термической плазмы с различным массовым соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ от 1 до 4. Установлено, что характерный брэгговский пик ($\sim 65^\circ$) 111 кристаллической фазы MgAl_2O_4 смещается в сторону увеличения 2θ с уширением при избыточном содержании Al_2O_3 в исходном составе.

Результаты СЭМ позволили установить, что в процессе кристаллизации протекает рост кристаллов не только по классическому механизму из расплава, но и из газовой фазы при конденсации насыщенного пара, находящегося в локальных областях матрицы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2023-0003 и гранта президента МК-66.2022.4.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chenguang L., Yuhong L., Tan S., Qing P., Fei G.* Oxygen Defects Stabilize the Crystal Structure of MgAl_2O_4 Spinel under Irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 527. P. 151830. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151830>
2. *Masoud A.M., Rasoul S.M.* Devising a Novel Method of Producing High Transparent Magnesium Aluminate Spinel (MgAl_2O_4) Ceramics Body Using Synthesized LiF Nanopowder and Spark Plasma Sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 250. P. 123035. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123035>
3. *Soumen P., Bandyopadhyay A.K., Pal P.G., Mukherjee S., Samaddar B.N.* Sintering Behaviour of Spinel–Alumina Composites // *Bull. Mater. Sci.* 2009. V. 32. № 2. P. 169–176. <https://doi.org/10.1007/s12034-009-0026-8>
4. *Emre Y., Claude C., Sedat A.* Microstructural Development of Interface Layers between Co-Sintered Alumina and Spinel Compacts // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1649–1659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.020>
5. *Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М.* Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели // *Новые огнеупоры.* 2019. № 1. С. 37–42. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-37-42>
6. *Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Глазков М.А.* Спекание периклаза на бруситалюмофосфатной связке // *Стекло и керамика.* 2020. № 9. С. 16–20.
7. *Ульянова А.В.* Получение плотной керамики на основе алюмомагнетитовой шпинели путем формирования твердых растворов в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Ga}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1143–1149. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080304>
8. *Ко. У.-С.* Influence of the Characteristics of Spinel on the Slag Resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Spinel}$ Castables // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 83. № 9. P. 2333–2335. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01559.x>
9. *Радищевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Саламатов В.Г., Сайков И.В., Ковалев Д.Ю.* Синтез шпинели MgAl_2O_4 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 151–159. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2001011X>
10. *Сенина М.О., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И., Бойко А.В., Педченко М.С.* Влияние концентрации V_2O_5 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагнетитовой шпинели // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 8. С. 898–902. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19080141>
11. *Гольева Е.В., Дунаев А.А., Чмель А.Е., Щербаков И.П.* Влияние легирования керамики MgAl_2O_4 оксидом хрома на характер микрповреждений при точечном ударе // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 442–448. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030052>
12. *Yanqiu J., Qiang L., Xinyu M., Sha S., Xiaoying L., Xin L., Tengfei X., Jiang L.* Influence of Presintering Temperature on Magnesium Aluminate Spinel Transparent Ceramics Fabricated by Solid-State Reactive Sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2022. V. 19. P. 367–374. <https://doi.org/10.1111/ijac.13888>
13. *Slotznick S.P., Shim S.-H.* In Situ Raman Spectroscopy Measurements of MgAl_2O_4 Spinel up to 1400°C // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 470–476. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
14. *Osipov V.V., Solomonov V.I., Platonov V.V. et al.* Synthesis of $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$ Nanopowders into Laser Plum // *Int. Res. J.* 2018. V. 8. № 74. P. 32–39. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2018.74.8.005>
15. *Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е.* Синтез муллитсодержащей керамики в среде низкотемпературной плазмы // *Физика и*

- химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 630–634.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121100619>
16. Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Уииков В.А., Зорин Д.А. Получение стеклокерамики системы MgO-SiO_2 методом плазменной плавки // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 24. С. 15–18.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.24.54017.19278>
17. Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Семеновых М.А. Плазмохимический синтез анортита // Изв. вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 6 (775). С. 139–144.
<https://doi.org/10.17223/00213411/65/6/139>
18. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б. Синтез алюмомagneзильной керамики MgAl_2O_3 в среде термической плазмы // Вестн. Томского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2022. Т. 24. № 3. С. 138–146.
<https://doi.org/10.31675/1607-1859-2022-24-3-138-146>
19. Mohapatra D., Sarkar D. Preparation of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ Composite for Refractory Application // J. Mater. Process. Technol. 2007. V. 189. P. 279–283.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.037>
20. Белогурова О.А., Саварина М.А., Шарай Т.В. Огнеупоры из форстеритового концентрата ковдорского горнообогатительного комбината // Тр.Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2-2. С. 808–814.
<https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.808-814>

УДК 546.161;541.133.1

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФТОРИДА СКАНДИЯ

© 2023 г. Н. И. Сорокин¹, *, И. И. Бучинская¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 23.06.2023 г.

Методом мягкой химии (осаждением HF из водного ScCl_3) синтезированы однофазные нанокристаллы ScF_3 (тип ReO_3 , пр. гр. $Pm\bar{3}m$) со средним размером зерен ~ 20 нм и параметром элементарной ячейки $a = 4.0054 \pm 0.0002$ Å. На приготовленных из них холодным прессованием керамических образцах измерена ионная проводимость, которая составляет 1.0×10^{-5} См/см при 673 К. Энергия активации ионного переноса в керамических образцах равна 1.09 ± 0.05 эВ. Величина проводимости нанокристаллического ScF_3 превышает электропроводность микро- и монокристаллических образцов в 25 и 250 раз соответственно.

Ключевые слова: фторид скандия, нанокристаллы, ионная проводимость, порошковый рентгенофазовый анализ, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23080158, **EDN:** XNRPOS

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает исследования электрофизических свойств нанокристаллических фторидных материалов с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), полученных с использованием препаративных методик осаждения из водных растворов солей [1] и механохимического синтеза (помола) [2–4]. Она посвящена исследованию влияния технологической формы материала (размера кристаллических частиц) на электропроводность фторида скандия. Фторид скандия кристаллизуется в структурном типе ReO_3 , пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (к. ч. = 6 для катиона Sc^{3+}). В то время как остальные 16 трифторидов РЗЭ RF_3 ($R = \text{La}–\text{Lu}$, Y) в нормальных условиях имеют структуру типа титонита LaF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1/P6_3/mmc$, к. ч. = 11) для $R = \text{La}–\text{Nd}$ или ромбического $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, к. ч. = 9) для $R = \text{Sm}–\text{Lu}$, Y [5, 6]. При этом трифториды РЗЭ с $R = \text{Sm}–\text{Gd}$ и $R = \text{Er}–\text{Lu}$, Y являются диморфными, обладающими высокотемпературными модификациями типа LaF_3 и $\alpha\text{-UO}_3$ соответственно. Отрицательный коэффициент расширения, высокие температура плавления (1825 ± 3 К [7]) и давление насыщенных паров затрудняют выращивание кристаллов ScF_3 из расплавов.

Ионный перенос во фториде скандия исследован на монокристаллах (расплавный метод Бриджмена) [8, 9] и микрокристаллических образцах

(керамическая технология) [10]. Данные по ионной проводимости ScF_3 , полученные на моно- и поликристаллах, указывают на ее низкую величину.

Известно, что технологическая форма образца может оказывать большое влияние на величину и механизм фтор-ионной проводимости [11]. Обнаружено, что ионная проводимость нанокристаллов фторидных соединений (CaF_2 , BaF_2 , SnF_2 , MSn_2F_5 ($M = \text{Na}, \text{K}$), BaLiF_3) выше, чем электропроводность их микро- и монокристаллов [12, 13]. Данные по нанокристаллическому LaF_3 противоречивы. Согласно [14–17], проводимость нанокристаллов LaF_3 и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}(\text{Sr})_y\text{F}_{3-y}$ ($y < 0.15$) более высокая, в то время как в [18, 19] она более низкая. Данные по электропроводности нанокристаллического ScF_3 в литературе отсутствуют.

Различные методы синтеза нанопорошков (гидро- и сольвотермальный синтез, термическое разложение прекурсоров, методы мягкой химии) позволяют получать частицы различной морфологии и микроструктуры. Осаждение при комнатной температуре из водных растворов солей в результате обменной реакции является наиболее простым способом синтеза фторидных наночастиц [1, 20, 21]. Такие соли, как, например, хлориды или нитраты, имеют высокую растворимость в воде, в то время как большинство фторидов практически нерастворимы. Это обеспечивает их легкое отделение от раствора. Путем осаждения из

растворов соответствующих солей различными фторирующими агентами (HF, NH₄F, KF, NaF) было получено большое многообразие неорганических нанофторидов [1, 22, 23].

Синтез фторидных наночастиц методами мягкой химии выглядит особенно привлекательным для получения порошкообразной основы для керамики горячего и холодного прессования. Данный способ позволяет достигнуть высокой степени дисперсности и гомогенности материала при низких энергозатратах по сравнению с высокотемпературным спеканием (поликристаллы) и выращиванием из расплава (монокристаллы).

Целью работы является синтез нанопорошка фторида скандия для последующего прессования из него керамических образцов и изучения их проводящих свойств в сравнении с другими технологическими формами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали следующие коммерческие реактивы: ScCl₃ квалификации “ч.”, 46%-ный раствор HF марки ОСЧ 27-5, бидистиллированную воду, а также посуду из политетрафторэтилена и стеклогуглеродный тигель. Методика приготовления нанокристаллического порошка ScF₃ аналогична описанной в [1]. Водный 0.5 М раствор хлорида ScCl₃ сливали с десятикратным избытком HF, интенсивно перемешивали, выдерживали около получаса, затем декантировали. Поскольку водная среда приводит к сильной гидратации наночастиц [23] и способствует последующему гидролизу, контакт с водой постарались минимизировать. Полученный осадок дополнительно промывали HF, после чего прокаливали на воздухе в тигле из стеклогуглерода при 723 К в течение 1.5 ч для удаления HF и воды.

Исходные реактивы и продукты реакции контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием излучения CuK_α (40 кВ, 15 мА, NiK_β-фильтр) в диапазоне углов 2θ от 5° до 110° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры элементарной ячейки рассчитывали в программе DICVOL [24] и уточняли методом полнопрофильного анализа Le Bail в программе Jana2006 [25].

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шеррера [26]:

$$B_s = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где K — коэффициент для учета формы зерна ($K \approx 0.94$ для сферических частиц), λ — длина волны

излучения ($\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 0.154$ нм), θ — угол Брэгга для дифракционного пика, β — наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Керамические образцы ScF₃ приготовлены при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss в два этапа: сначала прикладывали статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление повышали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Взвешивание таблеток диаметром 3 и толщиной 1.5 мм и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамики холодного прессования составляет 70–80% от рентгенографической плотности кристаллов. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность на постоянном токе σ_{dc} керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме ~ 1 Па. Методика электрофизических измерений приведена в [1, 27]. Погрешность при определении значений σ_{dc} составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление R_{cer} керамики находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Электропроводность σ_{dc} керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где h — толщина образца, S — площадь электрода. Величина σ_{dc} включает в себя в целом все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A\exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности и E_a — энергия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фрагмент дифрактограммы синтезированного ScF₃ в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ (ближние и дальние области дифракционных углов не информативны — в области ближних углов никаких рефлексов не обнаружено, в области дальних углов рефлексы сильно размыты). Там же для сравнения приведена дифрактограм-

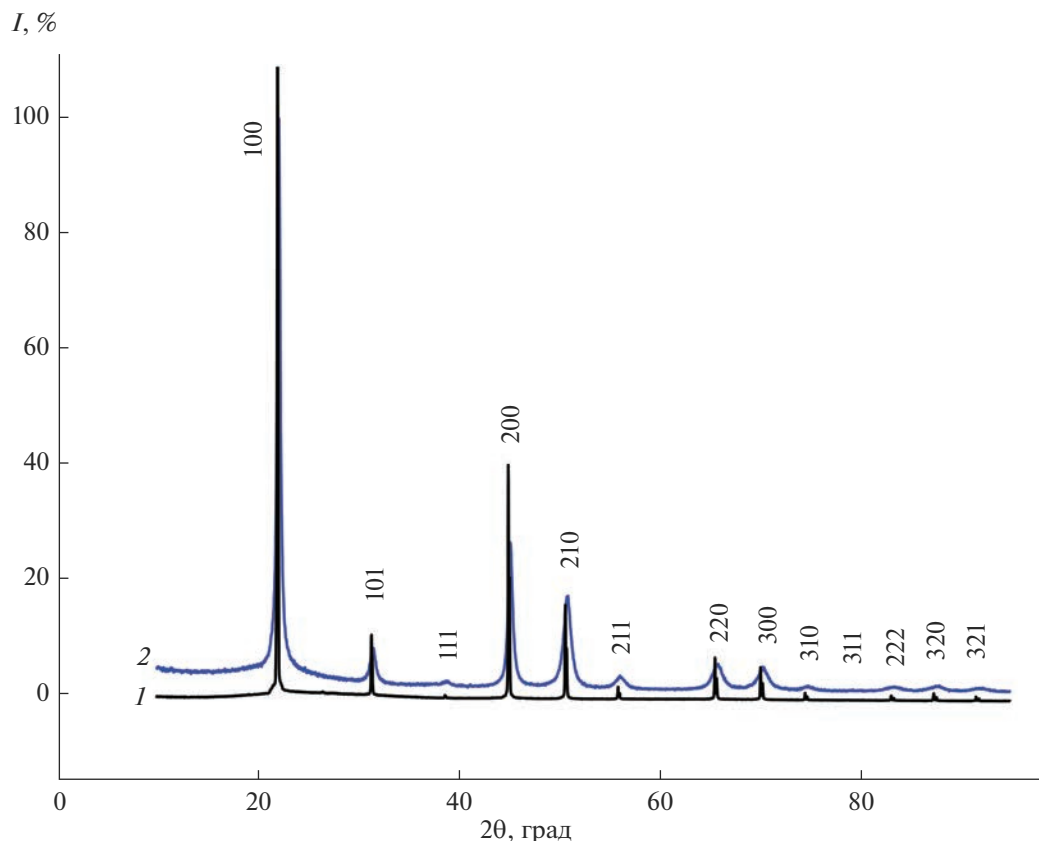


Рис. 1. Дифрактограммы осажденного из раствора хлорида ScF_3 (2) и кристаллического ScF_3 (1), полученного из расплава в [8].

ма монокристалла ScF_3 , выращенного из расплава [8, 9]. В синтезированном образце РФА фиксирует единственную кубическую фазу с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ и параметром элементарной ячейки $a = 4.0054 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, что полностью совпадает с данными порошковой базы (PDF № 01-079-8108, CSD 261078). Размеры ОКР, рассчитанные по четырем наиболее интенсивным рефлексам, составляют $18 \pm 4 \text{ нм}$. В [22] по данным атомно-силовой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что нанокристаллические фториды гексагональной (CeF_3 , PrF_3 , NdF_3), тригональной ($\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$) и кубической ($\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$) сингоний, полученные методом осаждения из водных растворов, имеют иерархическую структурную организацию: первичные наночастицы размером 20–30 нм образуют агломераты размером около 100 нм, которые в свою очередь образуют каркас с множественными полостями и каналами размером до сотен нм. При этом размер ОКР, рассчитанный по формуле Селякова–Шерера, очень хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому оценка ОКР синтезированного ScF_3 была проведена таким же образом.

В [20] кубический фторид скандия, полученный осаждением из водных растворов нитратов плавиковой кислотой, имел параметр элементарной ячейки $a = 4.0035 \text{ \AA}$. Отмечено отсутствие гидролиза по данным РФА. Параметр элементарной ячейки кристалла ScF_3 , выращенного из расплава, составил $a = 4.01401(3) \text{ \AA}$ при 295 К [8]. Для него был исследован процесс пирогиризации на воздухе. Было показано, что кристаллы стабильны и не теряют прозрачности при нагреве до $T = 773 \text{ К}$. При дальнейшем увеличении температуры на поверхности кристаллов образуется дополнительная фаза Sc_2O_3 , минуя промежуточную оксофторидную фазу, характерную для других фторидов РЗЭ. В [28] монокристалл ScF_3 , полученный раствор-расплавным методом, имел параметр элементарной ячейки $a = 4.01 \text{ \AA}$.

Таким образом, параметры элементарной ячейки нанокристаллов, осажденных из растворов, немного меньше, чем параметр “расплавного” кристалла. Согласно [29], наиболее вероятной причиной уменьшения параметров решеток малых частиц по сравнению с массивным кристаллом является нескомпенсированность химических связей ионов поверхности в отличие от ионов, расположенных внутри наночастиц, которая приводит к

Таблица 1. Результаты РФА нанокристаллов фторидных соединений РЗЭ

Образец	Метод синтеза	Пр. гр.	a , Å	c , Å	ОКР, нм
ScF ₃	Осаждение из водного раствора	$Pm\bar{3}m$	4.0054	—	18
LaF ₃ [1] [30] [14]	—//—	$P\bar{3}c1$	7.1728 7.159 7.144	7.3488 7.456 7.281	18–19 12 20
LaF ₃ [15]	Гидротермальный синтез	—//—	7.1885	7.3546	35
LaF ₃ [31] [17] [16]	Механический помол	—//—	7.1861 7.1882 —	7.3516 7.3542 —	13–16 18 17
PrF ₃ [1] [22]	Осаждение из водного раствора	—//—	7.0513 7.052	7.2275 7.220	17 22

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса—Френкеля для нанокерамических образцов RF₃ (R = Sc, La, Pr), синтезированных методом осаждения из водных растворов

Образец	A , См К/см	E_a , эВ	ΔT , К
ScF ₃	8.28×10^5	1.09 ± 0.05	798–821
LaF ₃ [1]	1.19×10^4	0.603 ± 0.005	610–830
PrF ₃ [1]	5.77×10^4	0.565 ± 0.003	352–532
	3.77×10^3	0.447 ± 0.003	532–823

сокращению периода решетки вблизи поверхности наночастиц (поверхностной релаксации).

В табл. 1 приведены параметры решетки и размеры ОКР для нанофторидов РЗЭ, полученных методами осаждения из водных растворов, гидротермального синтеза и механического диспергирования. Размеры ОКР синтезированных осаждением из водных растворов и механическим помолем нанофторидов составляют 17–22 нм, что в ~2 раза меньше нанокристаллов, полученных гидротермальным синтезом.

На рис. 2 показаны внешний вид керамической таблетки, спрессованной из прокаленного при 723 К нанопорошка, и температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллического ScF₃ в координатах $\lg \sigma_{dc} T - 10^3/T$. Надежные измерения удалось провести только для высокотемпературного участка (798–821 К) электропроводности из-за высокой поверхностной проводимости образца. Кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса—Френкеля. Энергия активации ионного переноса в нанокристаллическом ScF₃ составляет 1.09 ± 0.05 эВ, ионная проводимость при 673 К равна 1.0×10^{-5} См/см.

В табл. 2 приведены параметры уравнения Аррениуса—Френкеля для нанокерамических образцов RF₃ (R = Sc, La, Pr), полученных методом оса-

ждения из водных растворов. Энергия активации ионной проводимости в нанокристаллическом ScF₃ превышает характеристику в нанофторидах RF₃ (R = La, Pr) в ~2 раза. Величина σ_{dc} при 673 К для нанофторида ScF₃ по сравнению с тисонитовыми нанофторидами меньше в 50–250 раз.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены результаты изменений электропроводности фторидов РЗЭ ScF₃, LaF₃ и PrF₃ в зависимости от их микроструктуры (нано- и микрокерамика, монокристаллы). Ионная проводимость нанокерамики ScF₃ при 673 К больше электропроводности микрокерамики и монокристалла в 25 и 250 раз соответственно. Повышение проводимости нанокерамики обусловлено образованием ион-проводящих межфазных границ с высокими электрофизическими характеристиками [36]. Противоположная ситуация наблюдается по отношению к высокопроводящим тисонитовым фторидам лантана и празеодима (табл. 3). Однако для суждения о влиянии наноструктурирования на величину ионной электропроводности тисонитовых фторидов необходимо уменьшить пористость (увеличить плотность) керамических образцов.

Таким образом, перевод плохо проводящего фторида скандия в нанокристаллическое состояние приводит к существенному увеличению про-

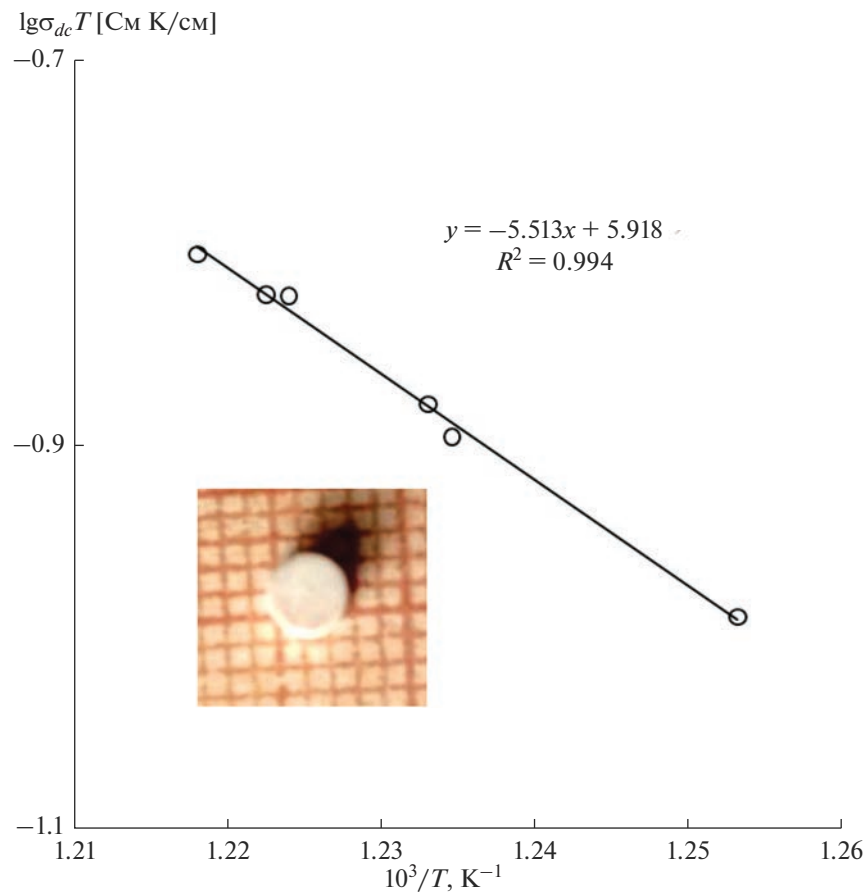


Рис. 2. Общий вид керамической таблетки (1 клетка = 1 мм) и температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллов ScF₃ в координатах Аррениуса–Френкеля.

Таблица 3. Вид материала, метод получения и ионная проводимость для фторидов ScF₃, LaF₃ и PrF₃

Соединение	Материал	Метод получения	σ_{dc} , См/см	Источник
ScF ₃	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	1.0×10^{-5} (673 К)	Настоящая работа
	Микрокерамика	Керамическая технология	4×10^{-7} (673 К)	[10]
	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	4×10^{-8} (673 К)	[8, 9]
LaF ₃	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	5.4×10^{-4} (673 К) $2 \times 10^{-5*}$ (500 К)	[1]
	Нанокерамика	Механический помол	2×10^{-6} (500 К)	[17]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез	6×10^{-4} (500 К)	[32]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез под давлением	9×10^{-4} (500 К)	[33]
PrF ₃	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	6.7×10^{-4} (500 К)	[34]
	Нанокерамика	Осаждение из водного раствора	2.5×10^{-3} (673 К) 2.3×10^{-5} (500 К)	[1]
	Микрокерамика	Твердофазный синтез под давлением	6×10^{-4} (500 К)	[33]
	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.6×10^{-3} (500 К)	[34]
			1×10^{-4} (500 К)	[35]

* Экстраполированное значение.

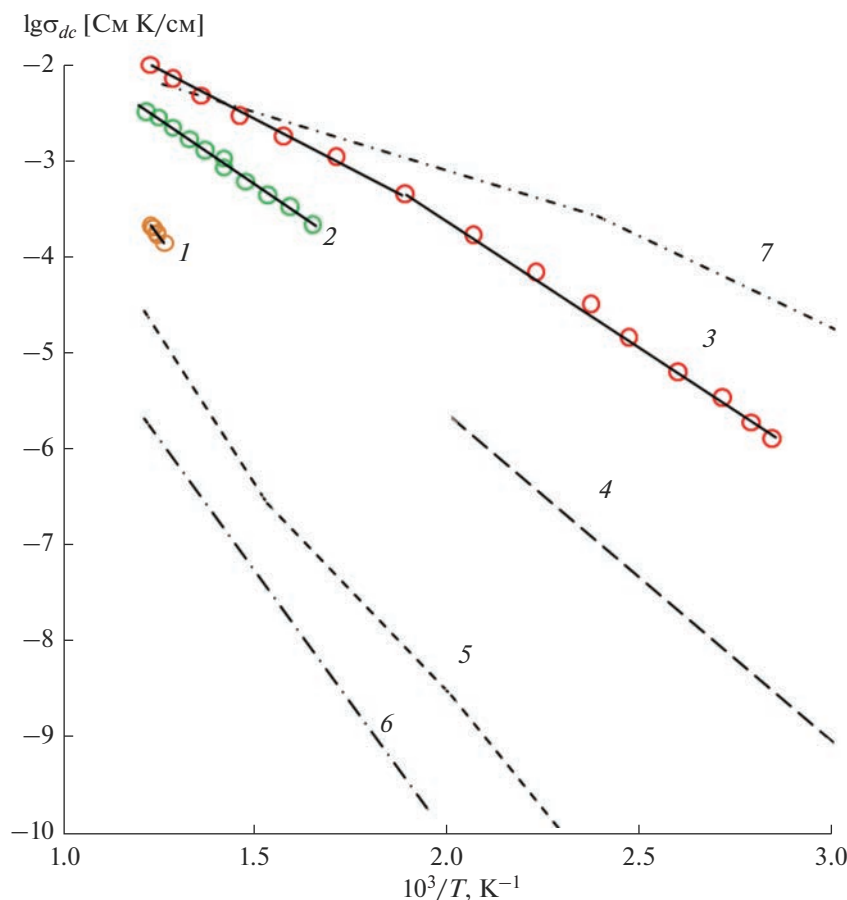


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости нанокристаллических фторидных соединений в координатах Аррениуса: 1 – ScF_3 , осаждение из водного раствора; 2 – LaF_3 , осаждение из водного раствора [1]; 3 – PrF_3 , осаждение из водного раствора [1]; 4 – LaF_3 , механический помол [17]; для сравнения приведены данные для поликристаллов ScF_3 [10] (5) и монокристаллов ScF_3 [8, 9], (6), LaF_3 [34] (7).

водимости. В дальнейшем предполагается повысить плотность нанокерамики ScF_3 и исследовать влияние неравновесных границ раздела на ее ионопроводящие свойства, а также продолжить исследование влияния технологических форм фторидов разных составов и структур на их электропроводность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературный синтез из водных растворов солей позволяет легко получать кубический наноразмерный порошок ScF_3 . Сравнительный анализ ионной проводимости нано-, микро- и монокристаллов ScF_3 показывает эффективность перевода вещества в нанокристаллическое состояние. Уровень проводимости нанокристаллов равен 1×10^{-5} См/см при 673 К, в то время как для микрокерамики и монокристаллов он составляет 4×10^{-8} – 4×10^{-7} См/см.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. Нанокристаллические растворы $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита: синтез и электропроводность // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877–884. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>
2. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И. Ионная проводимость нанокерамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$, полученной механосинтезом компонентов // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 106–111. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53931.498>
3. Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Осико В.В. Синтез порошков $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R – редкоземельные элементы) из водных растворов // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.

4. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. Ионная проводимость керамик холодного прессования из помолла синтезированных реакцией в расплаве твердых электролитов $R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$ ($R = La, Nd$; $M = Ca, Sr, Ba$) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286–289. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
5. Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. О кристаллохимии фторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294–300.
6. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Верин И.А., Хрыкина О.Н., Соболев Б.П. Диморфизм кристаллов RF_3 ($R = La-Nd$) по данным рентгенодифракционных исследований // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 36–41. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010045>
7. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High-Temperature Enthalpies and Related Thermodynamic Functions of the Trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578–1588.
8. Karimov D., Buchinskaya I., Arkharova N., Prosekov P., Grebenev V., Sorokin N., Glushkova T., Popov P. Growth from the Melt and Properties Investigation of ScF_3 // Crystals. 2019. V. 9. P. 371–387. <https://doi.org/10.3390/cryst9070371>
9. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Соболев Б.П. Ионная проводимость монокристаллов ScF_3 (тип ReO_3) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 270–274. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020284>
10. Федоров П.П., Трновцова В., Кочерба Г.И., Соболев Б.П. Ионная проводимость и диэлектрическая релаксация фторида скандия // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 716–720.
11. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Фтор-ионная проводимость разных технологических форм твердых электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (тип LaF_3) ($M = Ca, Sr, Ba$; R – редкоземельные элементы) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 468–474. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020296>
12. Patro L.N. Role of Mechanical Milling on the Synthesis and Ionic Transport Properties of Fast Fluoride Ion Conducting Materials // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 2219–2232. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
13. Puin W., Rodewald S., Ramlau R., Heitjans P., Maier J. Local and Overall Ionic Conductivity in Nanocrystalline CaF_2 // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 1–2. P. 159–164.
14. Gaurkhede G.S. Synthesis and Studies Room Temperature Conductivity, Dielectric Analysis of LaF_3 Nanocrystals // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 6. P. 843–848.
15. Patro L.N., Bharathi K.K., Raju N.R.C. Microstructural and Ionic Transport Studies of Hydrothermally Synthesized Lanthanum Fluoride Nanoparticles // AIP Adv. 2014. V. 4. P. 127139. <https://doi.org/10.1063/1.4904949>
16. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Martin H., Wilkening R. Heterogeneous F Anion Transport, Local Dynamics and Electrochemical Stability of Nanocrystalline $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481–503. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
17. Breuer S., Lunghammer S., Kiesel A., Wilkening M. F Anion Dynamics in Cation-Mixed Nanocrystalline LaF_3 : SrF_2 // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13669–13681. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
18. Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Legein C., Jouanneaux A., Crosuier-Lopez M.P., Galven C., Pieudonne B., Leblanc M., Demourgnes A., Maisonneuve V. Fluoride Solid Electrolytes: From Microcrystalline to nanostructured tysonite-type $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980–988. doi: j.jallcom.2016.09.135
19. Duvel A., Bendarcik J., Sepelak V., Heitjans P. Mechanosynthesis of the Fast Fluoride Ion Conductor $BaLaF$ – from the Fluorite to the Tysonite Structure // J. Phys. C. 2014. V. 118. № 13. P. 7117–7129. <https://doi.org/10.1021/JP410018T>
20. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Федоров П.П. Синтез порошков в системе BaF_2-ScF_3 методом мягкой химии // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 988–992. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070228>
21. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 1012–1039.
22. Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Болдырев К.Н., Карбань О.В., Уваров О.В., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез и исследование ксерогелей фторидов // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242–1246. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13110109>
23. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193–1211.
24. Boultifand A., Louer D. Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>
25. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. 2014. B. 229. S. 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
27. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Проводимость твердых растворов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.40$) // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748–1753.
28. Александров К.С., Воронов А.Н., Втюрин А.Н., Крылов А.С., Молокеев М.С., Павловский М.С., Горяинов С.В., Лихачева А.Н., Анчаров А.И. Индуцированный давлением фазовый переход в кубическом кристалле ScF_3 // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 764–770.
29. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
30. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения

- из водных растворов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610.
31. Achary K.R., Rao Y.B., Patro L.N. Structural and Transport Properties of Mechanochemically Synthesized $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.9}$ // Mater. Lett. 2021. V. 301. P. 130337. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130337>
32. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. Механизм ионного переноса в LaF_3 // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474–1478.
33. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионная фторидная керамика RF_3 и $\text{R}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$), полученная горячим прессованием // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641–644.
34. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. Ионный перенос в твердых растворах $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ со структурой типа LaF_3 (тисонита) // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310–319.
35. Алиев А.Э. Транспортные свойства суперионных кристаллов со структурой тисонита // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79–81.
36. Бучинская И.И., Теплякова Т.О., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. Композиционные материалы в системе $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 306–312. <https://doi.org/10.31857/S0023476123020054>

УДК 541.123.7

ДРЕВО ФАЗ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KCl}-\text{KBr}$

© 2023 г. А. С. Егорова¹, М. А. Сухаренко¹ *, И. М. Кондратюк¹, И. К. Гаркушин¹¹Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: sukharenko_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 03.06.2023 г.

В пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ проведено разбиение на симплексы на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На основе проведенного разбиения построено дерево фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и стабильного гексатопа. В системе проведено прогнозирование числа и состава кристаллизующихся фаз. Методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$. Точки невариантных равновесий в тетраэдре отсутствуют. Непрерывный ряд твердых растворов на основе хлорида и бромида калия является устойчивым и не распадается. В тетраэдре существуют три кристаллизующиеся фазы: LiF , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0002337X23080043, EDN: IBWBCL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм на основе многокомпонентных солевых систем в различных областях промышленности в связи с изысканием и получением новых составов материалов функционального назначения [1–10]. Среди большого количества солевых систем остаются малоизученными системы с образованием непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) [11, 12]. Наличие изоморфизма в этих системах позволит расширить диапазон концентраций компонентов при сохранении основных технологических характеристик солевой смеси.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Пятикомпонентная система $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ включает 16 двухкомпонентных, 9 трехкомпонентных, 6 трехкомпонентных взаимных, 2 четырехкомпонентных и 4 четырехкомпонентных взаимные системы. Из шести четырехкомпонентных систем ограничения пятикомпонентной взаимной системы только 2 четырехкомпонентные взаимные

системы ($\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [13], $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [14–17]) относятся к эвтектическому типу. Две другие четырехкомпонентные взаимные системы ($\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ [18], $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [19]), а также две четырехкомпонентные системы ($\text{LiF}-\text{LiCl}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$ [20], $\text{KF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ [21]) характеризуются образованием НРТР на основе хлоридов и бромидов лития и калия. В пятикомпонентной взаимной системе класса 2||4 точки невариантных равновесий будут отсутствовать, если элементами ограничения системы являются две четырехкомпонентные эвтектического типа и четыре системы с НРТР. Таким образом, в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ точки невариантных равновесий должны отсутствовать.

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ проведено на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. Остов и развертка призмы составов пятикомпонентной взаимной системы представ-

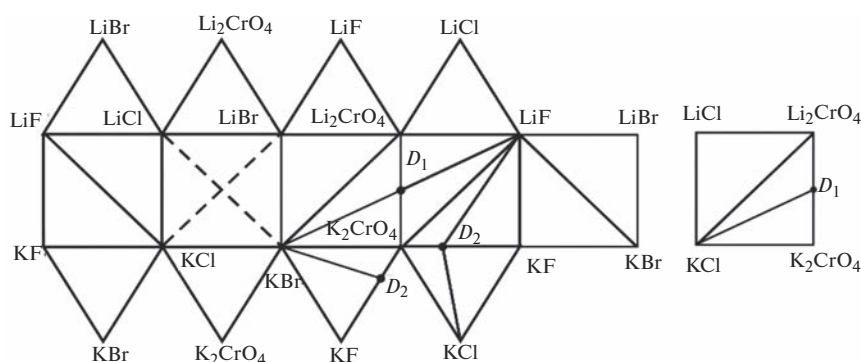


Рис. 1. Развертка призмы составов пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,CrO₄: D₁ – LiKCrO₄, D₂ – K₃FCrO₄.

лены на рис. 1 и 2. Матрица смежности приведена в табл. 1, на основании данных которой составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_5X_8X_9X_{10})(X_3 + X_5X_8X_9X_{10}) \times (X_4 + X_5X_8X_{10})(X_5 + X_8X_9)(X_9 + X_{10}). \quad (1)$$

Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения, получим набор однородных несвязанных графов:

$$(X_2X_3X_4X_5X_9 + X_2X_3X_4X_5X_{10} + X_2X_3X_4X_8X_9 + X_2X_3X_5X_8X_{10} + X_5X_8X_9X_{10}). \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:

- I $X_1X_6X_7X_8X_{10}$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄–K₃FCrO₄,
- II $X_1X_6X_7X_8X_9$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄–LiKCrO₄,
- III $X_1X_5X_6X_7X_{10}$ LiF–KF–KCl–KBr–K₃FCrO₄,

IV $X_1X_4X_6X_7X_9$ LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr–LiKCrO₄,

V $X_1X_2X_3X_4X_6X_7$ LiF–LiCl–LiBr–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные тетраэдры):

- $X_1X_6X_7X_8$ LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄,
- $X_1X_6X_7X_9$ LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄,
- $X_1X_6X_7X_{10}$ LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄,
- $X_1X_4X_6X_7$ LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

Исходя из проведенного разбиения, построено дерево фаз системы (рис. 3), имеющее линейное строение и состоящее из стабильных тетраэдров: LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄, LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄, LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄, LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr; четырех стабильных пентатопов: LiF–K₃FCrO₄–KF–KCl–KBr, LiF–K₂CrO₄–K₃FCrO₄–KCl–KBr, LiF–K₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr, LiF–Li₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr и одного стабильного гексатопы LiF–LiCl–LiBr–Li₂CrO₄–KCl–KBr.

На основе рис. 3 проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах приведенного древа фаз. В стабильных тетраэдрах существуют следующие кристаллизующиеся фазы: LiF, K₂CrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄; LiF, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄; LiF, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–KCl–KBr–K₃FCrO₄; LiF, Li₂CrO₄, KCl_xBr_{1-x} в тетраэдре LiF–Li₂CrO₄–KCl–KBr. В стабильных пентатопы существуют кристаллизующиеся фазы: LiF, KF, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₃FCrO₄–KF–KCl–KBr; LiF, K₂CrO₄, K₃FCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₂CrO₄–K₃FCrO₄–KCl–KBr; LiF, K₂CrO₄, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пентатопе LiF–K₂CrO₄–LiKCrO₄–KCl–KBr; LiF, Li₂CrO₄, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x} в пен-

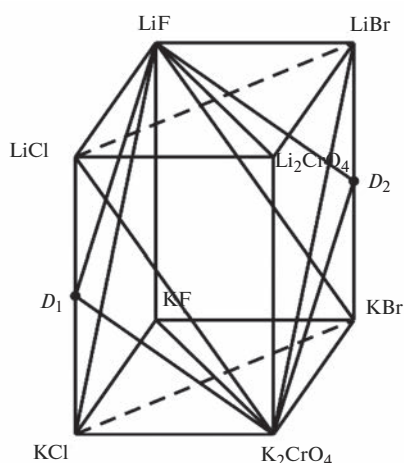


Рис. 2. Остов элементов ограничения пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,CrO₄.

Таблица 1. Матрица смежности пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, CrO}_4$

Вещество	Индекс	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}
LiF	X_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LiCl	X_2		1	1	1	0	1	1	0	0	0
LiBr	X_3			1	1	0	1	1	0	0	0
Li_2CrO_4	X_4				1	0	1	1	0	1	0
KF	X_5					1	1	1	0	0	1
KCl	X_6						1	1	1	1	1
KBr	X_7							1	1	1	1
K_2CrO_4	X_8								1	1	1
LiKCrO ₄	X_9									1	0
LiFCrO ₄	X_{10}										1

татопе $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$. Кристаллизующиеся фазы стабильного гексатопы $\text{LiF} - \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{LiKCrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr} - \text{LiF}$, K_2CrO_4 , LiKCrO_4 , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта для экспериментального изучения выбран стабильный тетраэдр $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{KCl} - \text{KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Экспериментальные исследования проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) [22] и рентгенофазового анализа (РФА) [23].

Установка для ДТА включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микроиглы (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым образцом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al_2O_3 (“ч. д. а.”). Холодные спаи термостатирова-

ли при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые [22]. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и полиморфных переходов безводных неорганических солей [24]. Исследования проведены в диапазоне от 200 до 750°C .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $10 - 15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температуры составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания навесок ± 0.0001 г на аналитических весах ViBRA. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

РФА осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [23] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принци-

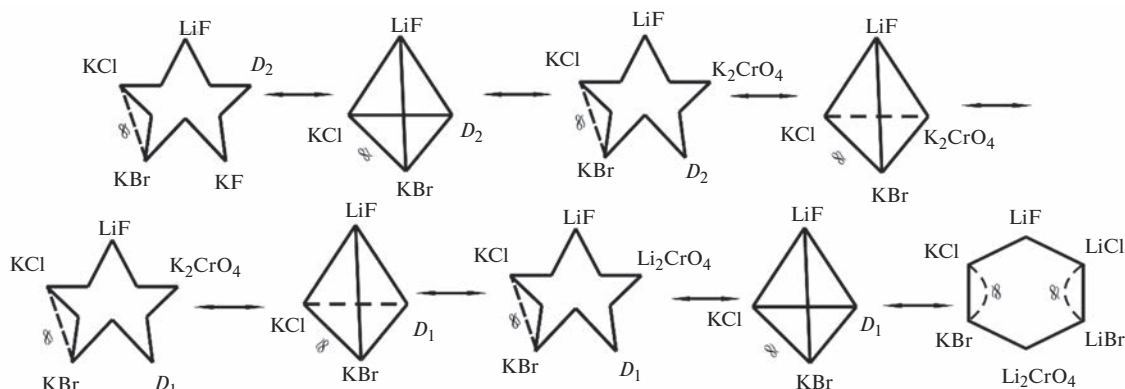
**Рис. 3.** Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, CrO}_4$.

Таблица 2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$

Элемент	Фазовое равновесие
$\text{LiF } e_3 \text{ } e_1 \text{ } E_2 \text{ } e_2 \text{ } E_1$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$
$\text{Li}_2\text{CrO}_4 \text{ } e_2 \text{ } E_1 \text{ } e_4 \text{ } e_5 \text{ } E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4$
$\text{KCl } e_3 \text{ } E_1 \text{ } E_2 \text{ } e_1 \text{ } \text{KBr } e_5 \text{ } e_4$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
Поверхность	
$e_2 E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$
$e_1 E_2 E_1 e_3$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
$e_5 E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$
Линия	
$E_1 E_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$

пу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении CuK_α с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10–20°C ниже температуры конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаливали во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

В работе использовали следующие реактивы: LiF – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), Li_2CrO_4 – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), KCl – “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), KBr – “х. ч.” (содержания основного вещества 99.9 мас. %). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$), соответствуют справочным данным [24], т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ представлена на рис. 4. Элементами огранения тетраэдра являются две квазитройные системы ($\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ [13], $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ [14]) эвтектического типа и две системы с образованием НРТП (LiF-KCl-KBr-LiF [18], $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ [19]).

Для экспериментального изучения стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$ в объеме кристаллизации фторида лития было выбрано двумерное политермическое сечение abc (a [25% LiF + 75% KCl], b [25% LiF + 75% Li_2CrO_4], c [25% LiF + 75% KBr]) (рис. 5).

В данном сечении был экспериментально изучен политермический разрез CD ($C[24\% a + 76\% b]$, $D[24\% c + 76\% b]$) (рис. 6). Определено направле-

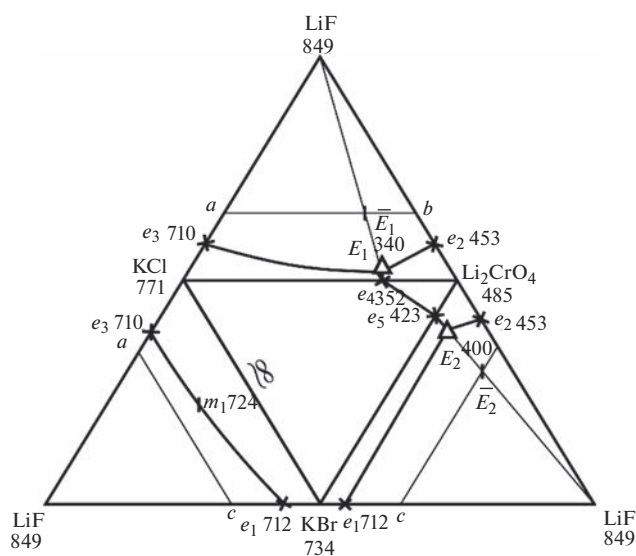


Рис. 4. Развертка стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-Li}_7\text{CrO}_4$.

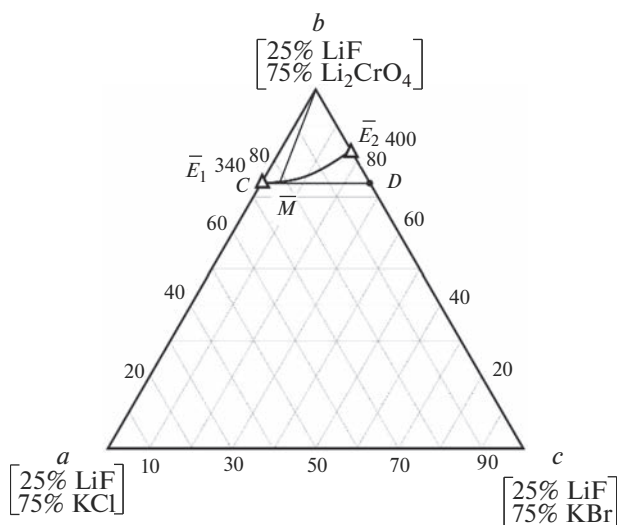


Рис. 5. Политермическое сечение *abc* стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$.

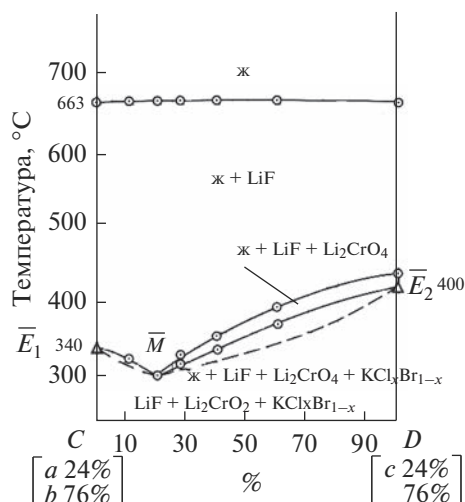


Рис. 6. t - x -диаграмма разреза CD политермического сечения abc стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$.

ние на минимум и его температура плавления 302°C . Исследованием политермического разреза, проведенного из вершины фторида лития через направление на минимум $\text{LiF} \rightarrow \bar{M} \rightarrow M$, выявили состав точки минимума. Методом РФА исследован образец состава, соответствующего точке M . Фазовый состав подтвержден дифрактограммой, приведенной на рис. 7.

На основе теории графов было проведено разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатоп. С использованием древа фаз

системы был проведен прогноз кристаллизующихся фаз в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Благодаря наличию изоморфизма у хлоридов и бромидов щелочных металлов между ними образуются НРТР. Наличие в пятикомпонентной взаимной системе двух четырехкомпонентных систем ограничения эвтектического типа и четырех четырехкомпонентных систем ограничения с НРТР говорит об отсутствии точек невариантных равновесий в пятикомпонентной взаимной системе и ее стабильных секущих элементах. На основе прогноза кристаллизующихся фаз в стабильных тетраэдрах выявлено по три кристаллизующиеся твердые фазы, в стабильных пентатопе — по четыре и в гексатопе — пять твердых фаз.

Методом ДТА исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{KBr}-\text{KCl}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. На t - x -диаграмме политермического разреза AB на рис. 6 “линза” соответствует совместной кристаллизации из расплава одной жидкой и трех твердых фаз ($\text{ж} + \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$), что говорит об отсутствии в системе точек невариантных равновесий.

При исследовании серии политермических разрезов выявлены существующая область кристаллизации НРТР, изображаемая в виде линзы, температура плавления и состав точки минимума, лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 : $M - 302^\circ\text{C}$, 11% $\text{LiF} + 18.7\% \text{KCl} + 2.7\% \text{KBr} + 67.6\% \text{Li}_2\text{CrO}_4$.

На основании РФА образца, соответствующего точке минимума M (рис. 7), можно сделать вывод о том, что в тетраэдре кристаллизуются три твердые фазы: LiF , Li_2CrO_4 , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Эскиз объ-

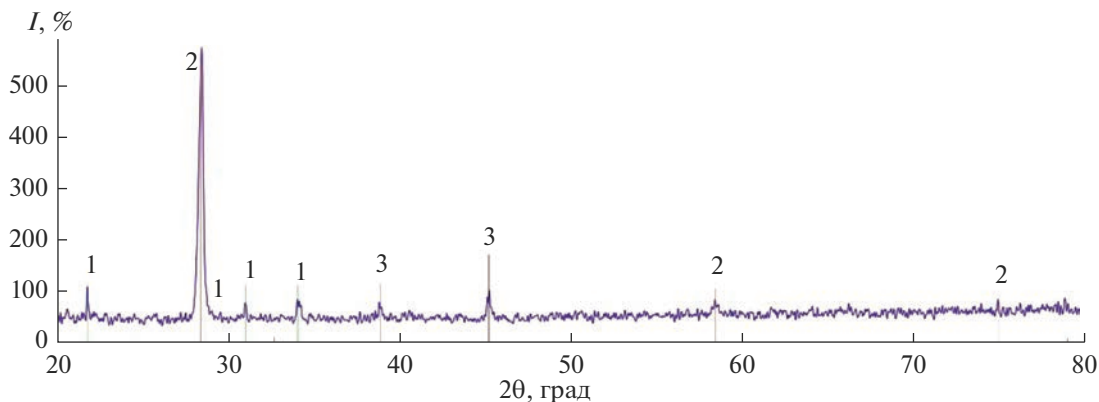


Рис. 7. Дифрактограмма образца состава, соответствующего точке M : 11% $\text{LiF} + 18.7\% \text{KCl} + 2.7\% \text{KBr} + 67.6\% \text{Li}_2\text{CrO}_4$: 1 — Li_2CrO_4 , 2 — НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, 3 — LiF .

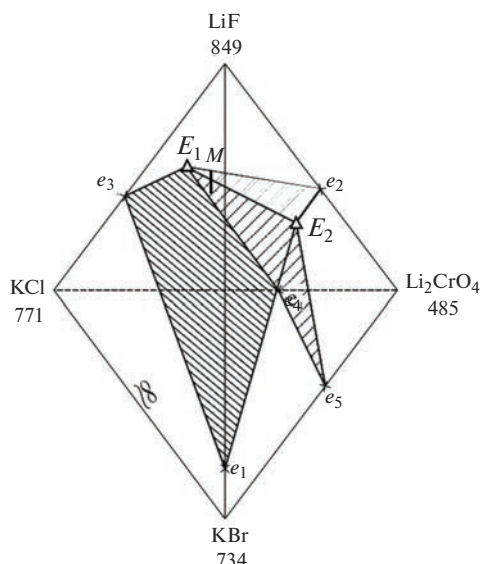


Рис. 8. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, Br, CrO}_4$.

емов кристаллизации изученного тетраэдра представлен на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+||\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. На основе теории графов проведено разбиение на симплексы исследуемой системы и построено древо фаз, которое имеет линейное строение и состоит из четырех стабильных пентатопов и одного стабильного гексатоп, разделенных четырьмя стабильными секущими тетраэдрами.

Методами ДТА и РФА исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl-KBr}$. Установлено, что в тетраэдре кристаллизуются три твердые фазы, одна из которых — НРТР на основе хлорида и бромида калия. Выявлены состав и температура плавления сплава, отвечающего точке минимума M , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики. Выявленный состав является перспективным для использован в качестве электролита химических источников тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного за-

дания Самарского государственного технического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нипан Г.Д., Корнилов Д.Ю. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-Ni-Co-O}$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 854–859. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070118>
2. Гаматаева Б.Ю., Курбанова С.Н., Гасаналиев А.М. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{LiCl-LiVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 145–150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020050>
3. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С. Система $\text{KLa(SO}_4)_2\text{-CaSO}_4$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 150–153. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020044>
4. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе Cd-Ga-As-Te // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1281–1285. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120125>
5. Огарков А.И., Восков А.Л., Ковалев И.А. и др. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе U-Zr-N // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080236>
6. Нипан Г.Д. Изобарно-изотермические полиэдры твердых растворов системы Li-Ni-Mn-Co-O // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 543–548. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21050055>
7. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия–вода–диизопропиламин // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785–793. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060076>
8. Губанова Т.В., Кравец Н.С., Гаркушин И.К. Трехкомпонентные системы $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{EO}_4$ ($\text{E} = \text{Mo, W}$) // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 509–516. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601924>
9. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М. и др. Фазовые равновесия в системах нитрат или хлорид щелочноземельного металла–формиат натрия–вода // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810–1817. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2210035X>
10. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П. Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах $0\ldots-66^\circ\text{C}$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172–1174. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080116>
11. Сырова В.И., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. и др. Топология ликвидусов систем $\text{NaBr-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{KBr-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 850–854. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060278>
12. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95.

- № 6. С. 955–957.
<https://doi.org/10.1134/S003602442106008X>
13. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446–1452.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>
14. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670–676.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16050056>
15. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927–930.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16070035>
16. Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. и др. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 10. С. 148–151.
17. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А. и др. Исследование стабильных треугольников $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ и $\text{LiF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, бромидов и хроматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 112.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15010043>
18. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Cl, Br на симплексы и изучение взаимодействия компонентов стабильного треугольника LiF-KCl-KBr // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 678–683
19. Воронина Е.Ю., Демина М.А. Экспериментальное исследование секущих элементов KCl-KBr-LiK-CrO_4 и $\text{KCl-KBr-Li}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||Cl, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 81–85.
20. Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М. Исследование фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах $\text{Li||F, Cl, Br, CrO}_4$ и $\text{Li||F, Cl, Br, WO}_4$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1579.
21. Гаркушин И.К., Демина М.А., Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. 135 с.
22. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
23. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
24. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.

УДК 546.6

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2023 г. О. П. Лазукина¹, *, Е. Н. Волкова¹, К. К. Малышев¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

В статье рассмотрен уровень чистоты и примесный состав редкоземельных металлов, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрен примесный состав массива редкоземельных металлов и вклад отдельных групп примесей.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые редкоземельные металлы, скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций

DOI: 10.31857/S0002337X23080109, EDN: BHTTNI

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает серию статей, посвященных современному уровню чистоты простых веществ и их соединений и его отражению в материалах Выставки-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. В работах [1, 2] были рассмотрены 2-я и 1-я группы Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева. Настоящая статья посвящена элементам 3-й группы — редкоземельным металлам (РЗМ). Состояние вопроса на конец XX века детально представлено в монографии [3]. За 20 лет произошло заметное повышение уровня чистоты РЗМ, производимых за рубежом, — на порядок по содержанию примесей металлов [3, 4].

В статье рассмотрен примесный элементный состав имеющегося массива РЗМ Выставки-коллекции. Для установления статистических характеристик примесного состава образцов по неполным данным анализа применен метод, использованный в работах [1, 2] с разбиением примесей на классы [5]:

- газообразующие и легкие *p*-элементы (класс “ГО и легкие”) — H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;
- 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (класс “*p*-элементы”) — Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;
- переходные металлы (класс ПМ) — 26 элементов 4–12-й групп ПС;

— щелочные и щелочноземельные металлы (класс ЩМ и ЩЗМ) — 10 элементов 1-й и 2-й группы ПС;

— редкоземельные металлы (класс РЗМ) — 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом к настоящему времени уровне чистоты РЗМ в России и за рубежом. Уровень чистоты представлен числом девяток ($6N = 99.9999$ мас. % основы, $5N5 = 99.9995$ мас. % основы и т.д.) [1, 2].

РЗМ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Выставка-коллекция располагает 31 образцом всех РЗМ, кроме Pm и Eu. Они поступили в 1976–1993 годах из ИФТТ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИМЕТ РАН (Москва), ИПТМ РАН (Черноголовка), АО “Гиредмет” (Москва), ИХТРЭМС КНЦ РАН (Апатиты, Мурманская обл.) и ряда промышленных организаций (ОХМЗ Гиредмета, Кыргызского горно-металлургического комбината (КГМК) и др.).

Характеристики примесного состава 15 образцов отдельных РЗМ без разбиения примесей на классы приведены в [3]. Метод разбиения примесей на классы, применяемый в настоящей работе, позволяет получить уточненную информацию о наиболее вероятном ожидаемом среднем и сум-

марном содержании примесей каждого класса и всех примесей в массиве образцов [5].

В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов РЗМ Выставки-коллекции. Большинство из них прошли глубокую очистку методом вакуумной дистилляции, для образцов Sc и Y применялась также зонная плавка с наложением электрического поля [3].

В образцах La, Ce, Dy, Er, Lu, Tm, Ho, Tb оценка суммарного содержания примесей превышает 10^{-1} ат. % (3×10^{-1} – 3×10^{-2} мас. %). Основной вклад в суммарное содержание для всех РЗМ данной группы вносит класс примесей “ГО и легкие”.

В образцах Gd, Pr, Sm, Sc, Nd, Yb оценка суммарного содержания всех примесей составляет $(1-9) \times 10^{-2}$ ат. % (5×10^{-3} – 5×10^{-2} мас. %). Суммарное содержание примесей классов “ГО и легкие”, РЗМ и ПМ для большинства данных образцов сопоставимо по величине.

Оценка суммарного содержания всех примесей металлов в образцах Nd, Sm, и Yb соответствует уровню чистоты 4N4–4N8; в остальных образцах – уровню 3N–4N.

В лучшем образце Y (ИМЕТ РАН, 1984) оценка суммарного содержания всех примесей как суммы классов составляет 7.3×10^{-4} ат. % (6.5×10^{-4} мас. %). Оценка суммарного содержания всех примесей металлов – 4×10^{-4} ат. % (5×10^{-4} мас. %), это соответствует уровню чистоты образца 5N5 и превышает достигнутый в конце XX века за рубежом уровень чистоты РЗМ 4N [3].

На рис. 1 и 2 приведены примесный состав и распределение примесей по концентрации в образцах диспрозия и иттрия. Очистка диспрозия осуществлялась методом вакуумной дистилляции, иттрия – многоступенчатым методом, включающим дистилляцию хлорида иттрия, его восстановление литием в паровой фазе, индукционную плавку конденсата в вакууме и зонную плавку с наложением электрического поля [3]. Вклад ГО-примесей в образце диспрозия составляет 9×10^{-1} ат. %, примесей ПМ и РЗМ – 9×10^{-2} ат. %, что на 2–3 порядка выше, чем в образце иттрия.

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений РЗМ (оксидов, хлоридов, циклопентадиенильных соединений). Образцы поступили из АО “Гиредмет”, ООО “Ланхит” (Москва), ИХВВ РАН, НИИХ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), ООО “ЛИТ” ГК “Скайград” (Королев, Московская обл.) в 1999–2018 годах. Особенности их примесного состава детально описаны в [3, 6, 7]. Уровень чистоты выставочных образцов соединений РЗМ составляет 3N5–4N5.

Характеристики примесного состава массива наиболее чистых образцов РЗМ. Обследованность данного массива на примеси составляет 77% (об-

щая) и 34% для примесей с измеренной концентрацией. В массиве образцов определялись все примеси, за исключением инертных газов.

На рис. 3 приведена оценка среднего содержания 57 примесей с измеренной концентрацией для массива наиболее чистых образцов РЗМ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 5×10^{-7} – 9×10^{-2} ат. %; наиболее высокое значение концентрации на уровне 10^{-1} – 10^{-2} ат. % установлено для примесей водорода, кислорода и углерода. Для 9 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие 8×10^{-6} – 5×10^{-5} ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов РЗМ. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет 0.62 ± 0.16 и значительно ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы: 0.21 ± 0.16 .

Вклад в среднее суммарное содержание примесей класса “ГО и легкие” составляет 1.8×10^{-1} ат. % (2.3×10^{-2} мас. %); суммарное содержание примесей ПМ близко к содержанию примесей РЗМ, являющихся элементами-аналогами ($\sim 3 \times 10^{-2}$ ат. % или $(1.2-2.3) \times 10^{-2}$ мас. %); примеси класса ЩМ и ЩЗМ и класса *p*-элементов находятся на уровне $(1-3) \times 10^{-4}$ ат. (мас.) %. Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей в “типичном” образце высокочистого вещества из массива РЗМ составляет 2.4×10^{-1} ат. % (6×10^{-2} мас. %).

Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве наиболее чистых образцов РЗМ составляет 3.7×10^{-2} мас. % (62% от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты по металлам 3N6.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ РЗМ В РОССИИ И МИРЕ

Разработка методов получения и глубокой очистки РЗМ. Разработка методов получения особо чистых РЗМ и их соединений проводилась большим числом научных организаций СССР. Массив РЗМ на Выставке-коллекции представляет отражает достигнутый в конце XX века уровень разработок отечественных научно-исследовательских институтов.

Были созданы технологии переработки рудных концентратов РЗМ, их разделения на индивидуальные компоненты, развиты методы глубокой очистки РЗМ (экстракция, вакуумная дистилляция, электрперенос, зонная плавка, электроли-

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов РЗМ, ат. %

Образец	N_x	N_y	$-\lg \text{Sum}_x$	$-\lg \text{Sum}_p$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
La	25	33	-0.65	-0.27	0.67	“ГО и легкие” ПМ	-0.17 ± 0.82 0.66 ± 1.01
Dy	35	8	-0.02	-0.03	0.01	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.02^* 1.26^* 1.41 ± 0.28
Er	36	5	0.10	0.09	0.04	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.29^{**} 0.68^{**} 1.09 ± 0.41
Lu	34	25	0.35	0.31	0.12	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.46^{**} 1.07 ± 0.62 1.25 ± 0.48
Ce	24	41	0.34	0.33	0.86	ПМ РЗМ “ГО и легкие”	0.71 ± 0.89 0.84 ± 2.51 0.90 ± 0.48
Tm	41	30	0.38	0.38	0.02	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.40^{**} 1.99 ± 0.80 2.49 ± 0.62
Ho	32	34	0.72	0.55	0.56	“ГО и легкие” РЗМ ПМ	0.69 ± 0.74 1.24 ± 0.51 1.76 ± 0.71
Tb	39	34	0.64	0.65	0.05	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	0.69^{**} 1.95 ± 0.89 2.09 ± 0.64
Gd	28	46	1.03	1.05	0.49	“ГО и легкие” РЗМ ПМ	1.35 ± 0.91 1.52 ± 0.42 1.88 ± 0.82
Pr	32	33	1.26	1.39	0.37	ПМ РЗМ “ГО и легкие”	1.86 ± 0.56 1.87 ± 0.86 1.90 ± 0.47
Sm	18	20	1.44	1.43	0.07	“ГО и легкие” ПМ РЗМ	1.49^{**} 2.62 ± 1.02 3.91 ± 0.20
Sc	20	50	1.77	1.60	0.57	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	1.69 ± 0.70 2.34 ± 0.47 3.57^*
Yb	2	65	2.18	1,82 ¹⁾		РЗМ ПМ “ГО и легкие”	2.19^{**} 2.45^* 2.49^*
Nd	37	33	1.89	1.86	0.47	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	2.05 ± 0.71 2.56 ± 0.47 2.71 ± 0.43
Y	14	57	3.22	3.14	0.20	ПМ “ГО и легкие” РЗМ	3.45 ± 0.38 3.66 ± 0.30 3.82 ± 0.44

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией;

N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа;

$-\lg \text{Sum}_x$ – $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_p, \pm \Delta \lg \text{Sum}_p$ – оценка $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$ – оценка $(-\lg)$ суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность;

* Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей в классе (по сумме пределов обнаружения).

** Оценка по величине суммарного содержания примесей в классе с измеренной концентрацией.

(а)

Примесь	Содер- жание, ат. %	Примесь	Содер- жание, ат. %
Cl	3×10^{-1}	Zn	2×10^{-3}
F	3×10^{-1}	Ba	1×10^{-3}
O	2×10^{-1}	La	1×10^{-3}
H	8×10^{-2}	Mn	1×10^{-3}
C	4×10^{-2}	Pr	6×10^{-4}
Fe	2×10^{-2}	Pb	4×10^{-4}
Al	1×10^{-2}	Te	2×10^{-4}
Co	1×10^{-2}	Ge	1×10^{-4}
Cu	1×10^{-2}	Ni	1×10^{-4}
Ho	1×10^{-2}	Ga	5×10^{-5}
N	1×10^{-2}	P	5×10^{-5}
S	1×10^{-2}	V	1×10^{-5}
Si	1×10^{-2}	As	5×10^{-6}
Ti	1×10^{-2}	Tb	$<3 \times 10^{-2}$
Mg	8×10^{-3}	Ca	$<2 \times 10^{-2}$
Gd	6×10^{-3}	Sm	$<4 \times 10^{-3}$
Tm	3×10^{-3}	Er	$<1 \times 10^{-4}$
B	2×10^{-3}	Eu	$<1 \times 10^{-4}$
Ce	2×10^{-3}	Yb	$<1 \times 10^{-4}$
Cr	2×10^{-3}	Lu	$<5 \times 10^{-5}$
Nd	2×10^{-3}	Sc	$<1 \times 10^{-6}$
Y	2×10^{-3}		

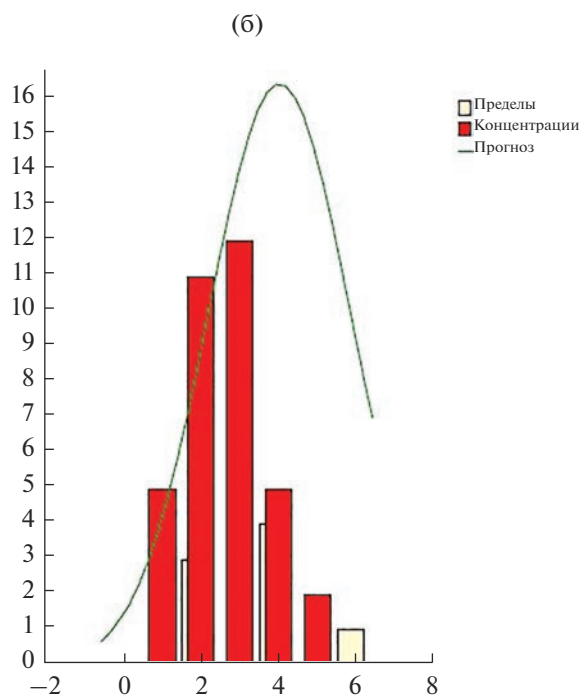


Рис. 1. Примесный состав образца диспрозия (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

тическое рафинирование и др.), позволившие получить продукт чистотой до 4N–5N [3, 8–19].

В XXI веке продолжена разработка технологий получения РЗМ и методов их глубокой очистки. Предлагаются технологии выделения и разделения РЗМ при комплексной переработке российского редкоземельного сырья (лопарит, апатитовый, монацитовый концентрат, фосфогипс и др.) [17, 20–26]. Развиваются методы получения высокочистых тугоплавких и редких металлов и сплавов, в т.ч. редкоземельных, исследование их физических и физико-химических свойств и создание высокочистых и монокристаллических металлических материалов с заданными свойствами [15, 16, 27].

Развиваются экстракционные методы выделения РЗМ из концентратов, предлагаются новые экстрагенты [25, 26, 28]. В [29] предложена комплексная технология разделения самария, евро-

пия и гадолиния, предусматривающая первоначальное выделение методом экстракции концентрата европия, что позволяет получить чистые соединения самария и гадолиния на последующих стадиях; содержание основного вещества в получаемых оксидах — 99.9–99.99 мас. %.

Разработана уникальная технология разделения редкоземельных концентратов различных типов с получением концентратов среднетяжелой группы РЗМ и высокочистых соединений церия, лантана, неодима, празеодима, включающая процессы электрохимического окисления церия и экстракции в автоматизированных каскадах центробежных экстракторов собственной конструкции и изготовления (чистота продуктов: CeO_2 — до 4N5, La_2O_3 — до 5N7, Nd_2O_3 — до 5N4) [30].

Развитие методов получения особо чистых РЗМ происходит путем совершенствования аппа-

(a)

Примесь	Содержание, ат. %	Примесь	Содержание, ат. %
Gd	3.5×10^{-4}	Zr	$<3 \times 10^{-5}$
Fe	6×10^{-5}	Sr	$<3 \times 10^{-5}$
W	4×10^{-5}	Rb	$<3 \times 10^{-5}$
Ni	4×10^{-5}	Br	$<3 \times 10^{-5}$
Cr	3.5×10^{-5}	Se	$<3 \times 10^{-5}$
Si	3×10^{-5}	As	$<2.5 \times 10^{-5}$
Ce	2×10^{-5}	Ge	$<2.5 \times 10^{-5}$
La	2×10^{-5}	Ga	$<2 \times 10^{-5}$
Zn	7×10^{-6}	Pb	$<2 \times 10^{-5}$
Tb	7×10^{-6}	Au	$<2 \times 10^{-5}$
Cu	7×10^{-6}	Lu	$<2 \times 10^{-5}$
P	2×10^{-6}	Yb	$<2 \times 10^{-5}$
B	1×10^{-6}	Er	$<2 \times 10^{-5}$
F	1×10^{-6}	Sm	$<2 \times 10^{-5}$
C	$<1 \times 10^{-2}$	Nd	$<2 \times 10^{-5}$
O	$<5 \times 10^{-3}$	Se	$<1.5 \times 10^{-5}$
N	$<2 \times 10^{-4}$	Eu	$<1 \times 10^{-5}$
Tl	$<7 \times 10^{-5}$	In	$<1 \times 10^{-5}$
Hg	$<7 \times 10^{-5}$	Bi	$<1 \times 10^{-5}$
Pt	$<7 \times 10^{-5}$	Nb	$<1 \times 10^{-5}$
Ir	$<6 \times 10^{-5}$	Te	$<1 \times 10^{-5}$
Os	$<6 \times 10^{-5}$	Tm	$<9.5 \times 10^{-6}$
Ta	$<6 \times 10^{-5}$	Ho	$<9 \times 10^{-6}$
Ba	$<5 \times 10^{-5}$	Pr	$<6 \times 10^{-6}$
Cs	$<4.5 \times 10^{-5}$	Mn	$<6 \times 10^{-6}$
I	$<4 \times 10^{-5}$	V	$<6 \times 10^{-6}$
Sb	$<4 \times 10^{-5}$	S	$<4 \times 10^{-6}$
Sn	$<4 \times 10^{-5}$	Mg	$<3 \times 10^{-6}$
Cl	$<4 \times 10^{-5}$	Ca	$<3 \times 10^{-6}$
Cd	$<4 \times 10^{-5}$	K	$<3 \times 10^{-6}$
Dy	$<4 \times 10^{-5}$	Co	$<2 \times 10^{-6}$
Ag	$<4 \times 10^{-5}$	Be	$<4 \times 10^{-5}$
Pd	$<4 \times 10^{-5}$	Al	$<9 \times 10^{-7}$
Rh	$<3.5 \times 10^{-5}$	Li	$<8 \times 10^{-7}$
Ru	$<3 \times 10^{-5}$	Na	$<8 \times 10^{-7}$
Mo	$<3 \times 10^{-5}$		

(б)

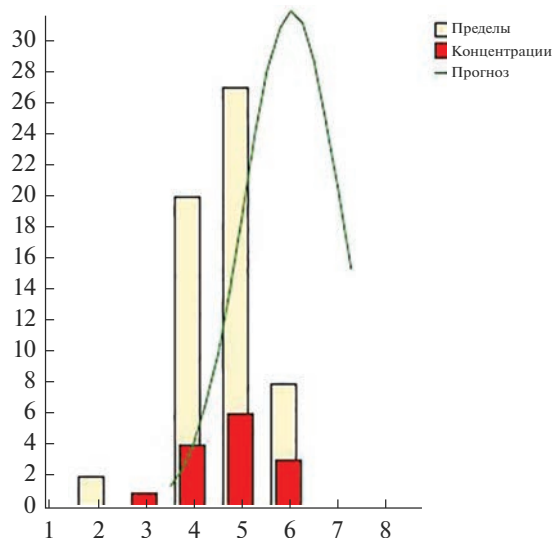


Рис. 2. Примесный состав образца иттрия (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg x$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

ратуры и условий проведения процесса, использования высокочистых реагентов и мало загрязняющих конструкционных материалов [19, 31].

Методом вакуумной дистилляции в настоящее время большинство РЗМ получают чисто-

той 3N5–4N8 по примесям металлов; суммарное содержание ГО-примесей на 1–2 порядка выше [16, 31–38].

Метод зонной плавки позволяет получить РЗМ чистотой $>3N$ по примесям металлов [19].

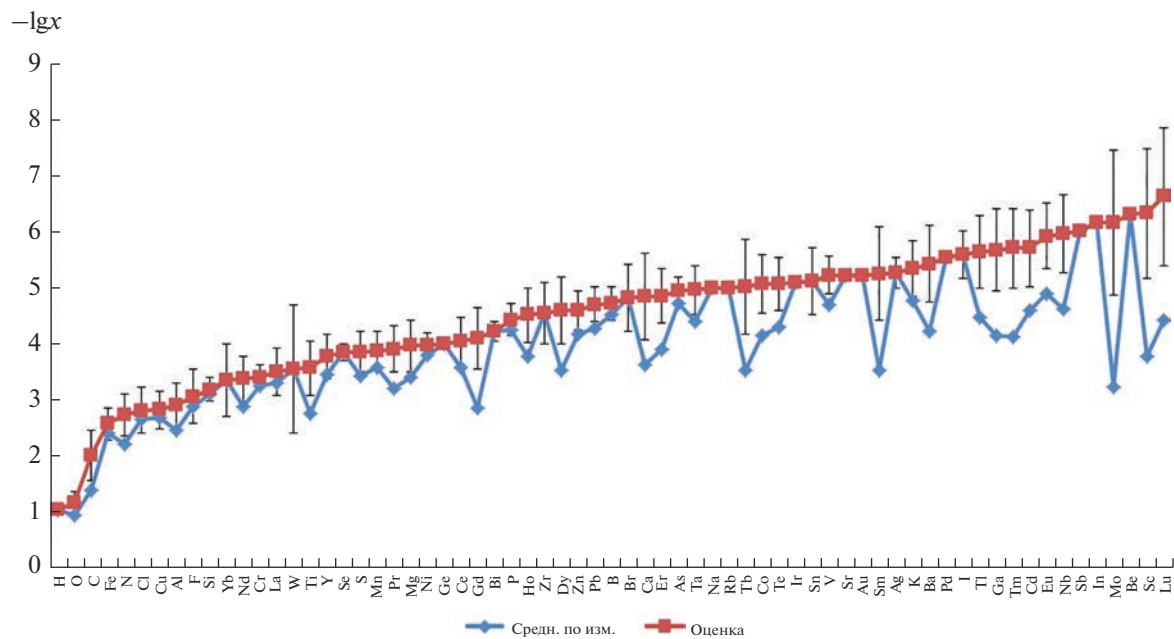


Рис. 3. Среднее содержание примесей в образцах РЗМ, для которых есть измеренные значения концентрации, оценки приведены с доверительными интервалами.

Зонной плавкой с наложением электрического поля [39] получены Се 3N2 и La 3N [38].

Методом электролитического рафинирования в солевых расплавах получают порошки металлов чистотой >4N по примесям металлов [19, 40].

Метод электропереноса эффективен для большинства РЗМ при доведении металлов хорошего

качества до уровня высокой чистоты и в сочетании с предшествующей очисткой позволяет получать РЗМ чистотой >4N [31, 41]. При очистке диспрозия методом электропереноса чистота металла возросла до 99.996% [42].

Для очистки РЗМ от примесей углерода, азота и кислорода используется высокотемпературная

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 15 наиболее чистых образцов РЗМ; разложение на классы примесей; (–lg) концентрации, ат. %

Примеси	$\bar{X}$	S_X	$\bar{Y}$	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_Y$	$-\lg Sum$	$\pm \Delta \lg Sum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.52	1.31	4.56	0.97	417	514	0.98	1.64	0.21	0.16
“ГО и легкие”	2.96	1.48	2.76	1.66	109	33	1.21	1.03	0.75	0.21
ПМ	3.60	1.21	4.69	0.72	130	192	1.91	3.42	1.48	0.22
РЗМ	3.49	1.15	4.65	0.78	112	101	2.26	3.62	1.55	0.22
ЩМ и ЩЗМ	4.03	1.22	4.56	0.96	26	80	3.25	3.53	3.50	0.29
p-элементы	4.53	0.82	4.78	0.68	40	108	3.71	3.68	3.73	0.17
Сумма классов примесей									0.62	0.16

Примечание.

$\bar{X}$, S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

$\bar{Y}$, S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg Sum_X$ – значение (–lg) среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg Sum_Y$ – значение (–lg) средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg Sum$, $\pm \Delta \lg Sum$ – оценка (–lg) среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

Таблица 3. Производители РЗМ-продукции в России

ОАО “Соликамский магниевый завод”, Пермский край	Суммарные карбонаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, дидима
ООО “ЛИТ” (входит в структуру ГК “Скайград”), Королев Московской обл.	Концентрат среднетяжелой группы РЗЭ, CeO ₂ 2N8–4N5, La ₂ O ₃ 3N–5N7, Nd ₂ O ₃ 3N–5N4 (образец Nd ₂ O ₃ Выставки-коллекции 2018 г. – 4N) Pr ₆ O ₁₁ (образец Выставки-коллекции 2015 г. – 3N5) Sm 2N8, Nd 2N
ПАО “Акрон”, Великий Новгород	Концентрат карбонатов РЗЭ среднетяжелой группы (Sm, Eu, Gd и другие тяжелые РЗЭ); концентрат карбонатов РЗМ легкой группы (Pr, Nd, La и Ce); CeO ₂ 3N5, La ₂ (CO ₃) ₃ , Nd ₂ O ₃
АО “Далур”, Далматовский район Курганской обл.	ScF ₃ (сумма примесей 2–6%) Sc ₂ O ₃ 3N
АО “РУСАЛ УРАЛ”, Каменск-Уральский Свердловской обл.	Sc ₂ O ₃ 2N
ООО “Ланхит”, Москва	Соединения всех РЗМ (оксиды, галогениды и др.) чистотой до 4N–5N
ООО “ДАЛХИМ”, Нижний Новгород	Неорганические и металлоорганические соединения РЗМ чистотой до 3N–4N
Новосибирский завод редких металлов	Соединения РЗМ “ч.”, “х. ч.”, “ч. д. а.” (2N–3N)
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург	CeO ₂ CeO-Ж по ТУ 48-4-523-90 (4N)
ООО “Компонент-реактив”, Москва	CeO ₂ “ч. д. а.” (2N5) La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O “х. ч.” (2N)

плазма (2000–5000°C), источником плазмы является смесь водорода и аргона [43–45]. Использование высокочистых (>5N) водорода и аргона позволило эффективно удалить примесь кислорода из гадолиния [43].

Применение комплексных многоступенчатых методов рафинирования позволяет получать особо чистые РЗМ, в т.ч. максимально достижимого на сегодня уровня чистоты [3, 31, 46, 47].

Комбинация вакуумной плавки и зонной перекристаллизации позволила снизить суммарное содержание примесей в Ce и La технической чистоты до $n \times 10^{-2}$ мас. % [48].

Сочетание методов электролитического рафинирования в солевых расплавах как предварительной стадии и электропереноса позволяет получать РЗМ чистотой до 5N по примесям металлов и 3N–4N по сумме всех примесей [19, 49].

Глубокая очистка иттрия, сочетающая дистилляцию и зонную плавку с наложением электрического поля, позволила еще в 1987 г. получить образец чистотой 5N3 по сумме всех примесей [3].

Реализация оптимальных схем получения и глубокой очистки РЗМ позволяет в настоящее время

выпускать металлы чистотой 5N и ряд соединений РЗМ чистотой 6N по примесям металлов [50].

Современный уровень чистоты редкоземельной продукции в России и за рубежом. Максимальный уровень чистоты РЗМ по каталогам зарубежных фирм в настоящее время составляет 5N, для соединений РЗМ – 5N–6N; для РЗМ чистотой 5N, производимых American Elements, общее максимальное содержание примесей металлов составляет 0.001%, для соединений РЗМ чистотой 6N – 0.0001% [50]. Значительное число зарубежных фирм производит РЗМ-продукцию чистотой 3N–4N [51–56].

В СССР промышленность РЗМ полного производственного цикла [57, 58] производила индивидуальные РЗМ и их соединения чистотой 3N–5N из отечественного сырья. После 1992 г. ряд редкоземельных производств остался за границами России. Внутреннее потребление РЗМ в России в настоящее время формируется в основном за счет импорта. Последние годы реализуются проекты по воссозданию всей технологической последовательности редкоземельных производств из отечественного, в т.ч. вторичного, сырья [59–61].

Основным действующим предприятием по производству РЗМ-продукции в РФ является ОАО “Соликамский магниевый завод”, осуществляющий переработку лопаритового концентрата, производимого ООО “Ловозерский ГОК” (Мурманская обл.) [62]. РЗМ-продукцией ОАО “СМЗ” являются суммарные карбонаты La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, дидама [63]. Содержание суммы оксидов РЗМ в карбонатах составляет 40–50%.

Российские предприятия (ООО “ЛИТ” ГК “Скайград”, ПАО “Акрон”, АО “Далур” и др.) последние годы совместно с научно-исследовательскими институтами разрабатывают технологии и производят РЗМ-продукцию из апатита, фосфогипса, отработанных урановых растворов, отходов красных шламов, получаемых при переработке глинозема [59–61, 64, 65].

Ряд научно-производственных организаций и предприятий России (ООО “Ланхит”, ООО “ДАЛ-ХИМ”, Новосибирский завод редких металлов и др.) выпускает широкую номенклатуру соединений РЗМ чистотой 3N–5N [66–71].

Производители РЗМ-продукции в России приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР были разработаны методы получения и глубокой очистки РЗМ в форме простого вещества и соединений РЗМ чистотой 4N–5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N.

В настоящее время в России выпускаются соединения РЗМ чистотой 3N–5N. Разрабатываются проекты восстановления полного цикла РЗМ-производства из отечественного сырья.

Чистота образцов РЗМ Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, соответствует достигнутому тогда мировому уровню и для отдельных образцов превосходит его. Структура примесного состава образцов свидетельствует о преобладающем вкладе примесей класса “ГО и легкие” в суммарное содержание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857/X22030101>
3. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
4. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances – Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>
5. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.1134/S0002168516030092>
6. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
7. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110095>
8. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. Историко-технический очерк / Под общ. ред. Стригина И.А., 1967 // Гиредмет вчера, сегодня, завтра. 2021. 224 с. <https://drive.google.com/file/d/1KQgD2YIk2itR2IR-fUQBm48daVRUaoIJ/view>
9. Михайличенко А.И., Краузе И.Э. Успехи в технологии редкоземельных металлов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. 325 с.
10. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
11. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
12. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
13. Шаталов В.В., Никонов В.И., Соловьева Л.Г., Паршин А.П. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сборник трудов. 2001. С. 307–311. http://elbib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,308/
14. Косынкин В.Д., Макаров В.И. Исследования по выделению, очистке и применению редкоземельных элементов и тория // ВНИИХТ – 50 лет. Юбилейный сборник трудов. 2001. С. 296–306. http://elbib.biblioatom.ru/text/vniiht-50-let_2001/go,296/
15. Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика Солнцева К.А. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 408–412.
16. Бурханов Г.С., Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов как один из подходов к улучшению свойств магнитотвердых материалов на основе соединения Nd₂Fe₁₄B // Институт металлургии и

- материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика Солнцева К.А. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 422–426.
17. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // <https://esa-conference.ru/wp-content/uploads/files/pdf/Kosynkin-Valerij-Dmitrievich.pdf>. 2014
 18. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. 135 с.
 19. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. 2-е изд., стер. М.: Юрайт, 2021. 501 с. https://studme.org/398705/stroitelstvo/metallurgiya_redkozemelnyh_metallov
 20. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из фосфополугидрата // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Сб. статей. Апатиты: Изд. Кольского науч. центра РАН, 2005. 511 с. <https://www.yumpu.com/pt/document/read/28989426/->
 21. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса: Патент РФ № 2458999. 2011.
 22. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 75–80.
 23. Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 31–34.
 24. Башлыкова Т.В., Вальков А.В., Петров В.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 40–42.
 25. Вальков А.В., Сергеевский В.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Красноуфимский монацит как сырье для производства редкоземельных элементов и удобрений // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 21–23.
 26. Вальков А.В. Техничко-экономические особенности редкоземельного производства // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 13–15.
 27. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Кореньковский Н.Л., Рошан Н.Р., Словецкий Д.И., Чистов Е.М. Сплавы палладия с редкоземельными металлами — перспективные материалы для водородной энергетики // Тяжелое машиностроение. 2007. № 11. С. 17–20.
 28. Вальков А.В., Месяц Е.А. Извлечение редкоземельных элементов из фосфатного концентрата переработки апатита // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 4. С. 180–186. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-4-180-186>
 29. Вальков А.В., Игумнов С.Н., Овчинников К.В. Разделение самария, европия и гадолиния фосфорорганическими кислотами // Хим. технология. 2020. Т. 21. № 2. С. 82–90. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-2-82-90>
 30. <http://rzm.sky-grad.ru/factory/tekhnologiya/>
 31. Колобов Г.А., Карпенко А.В. Рафинирование легких редких, редкоземельных и радиоактивных металлов // Вопросы атомной науки и техники. 2016. № 1(101). С. 3–9.
 32. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Сутубалов И.В., Кулагина Г.С. Направления развития производственных технологий в области редкоземельных металлов // ТРУДЫ ВИАМ. 2018. № 1. http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1199
 33. Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов. Ч. II. Дистилляционная перекристаллизация // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 12–18.
 34. Cheng W., Li Z., Chen D. et al. Preparation of High Purity Lanthanum by Combined Method of Lithium-Thermal Reduction and Vacuum Distillation // Chin. J. Rare Met. 2011. V. 35. № 5. P. 781–785.
 35. Pang S., Chen D., Li Z. et al. Theory and Technology of Vacuum Distillation Method for Preparing High-Purity Metal Neodymium // J. Chin. Rare Earth Soci. 2013. V. 1. P. 14–19.
 36. Zhang Z., Wang Z., Chen D. et al. Purification of Praseodymium to 4N5 + Purity // Vacuum. 2014. V. 102. P. 67–71.
 37. Zhang Z., Jia Q., Liao W. Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2015. V. 48. P. 287–376.
 38. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород, 2007. С. 15–19.
 39. Kovtun G.P. Electrotransport as a Way of Metals Deep Purification // East Eur. J. Phys. 2014. V. 1. № 1. P. 37–46.
 40. Елизарова И.Р., Макарова О.В. Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков // Редкие металлы и порошковая металлургия. М.: Альтекс, 2001. с. 18.
 41. Fort D. The Purification and Crystal Growth of Rare Earth Metals Using Solid State Electrotransport // J. Less-Common Met. 1987. V. 134. № 1. P. 45–65.
 42. Fort D., Pecharsky V.K., Gschneider K.A. Solid State Electrotransport Purification of Dysprosium // J. Alloys Compd. 1995. V. 226. P. 190–196.
 43. Novel Method for Utilizing Hydrogen Plasma Electric Arc Melting Technology to Prepare High-Purity Rare Earth Gadolinium Elementary Substance: Pat. CN10340650B; publ. 12.11.14.
 44. Li G., Guo H., Li L. et al. Purification of Terbium by Means of Argon and Hydrogen Plasma Arc Melting // J. Alloys Compd. 2016. V. 659. P. 1–7.
 45. Li G., Li L., Yang C. et al. Removal of Gaseous Impurities from Terbium by Hydrogen Plasma Arc Melting // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 25. P. 7943–7948.

46. Маслов В.П., Поляков Е.Г., Полякова Л.П., Стангрит П.Т. Электролитическое нанесение покрытий и электрорафинирование редких металлов в солевых расплавах // Цв. металлы. 2000. № 10. С. 66–70.
47. Кононов А.И., Поляков Е.Г. Сравнение физических методов получения высокочистого скандия и электрорафинирования в галогенидных расплавах // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1173–1180.
48. Кольчугина Н.Б. Очистка РЗМ цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 5–8.
49. Сайт Ames National Laboratory <https://www.ameslab.gov/dmse/materials-preparation-center/materials-preparation-center-services-and-capabilities>
50. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
51. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
52. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
53. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
54. Сайт Materion Advanced Materials Germany GmbH <https://materion.com/>
55. Сайт Chemical cloud database <http://www.chemcd.com/search#>
56. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
57. Сарычев Г.А., Косынкин В.Д., Глебов В.А. Ключевые элементы модернизации // Цв. металлы. 2011. № 4. С. 38–44.
58. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М. Элементы будущего сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2011. № 5. С. 40–44.
59. Подпрограмма 4 “Развитие производства традиционных и новых материалов” Государственной программы РФ “Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности” <http://static.government.ru/media/files/6zAAARARdSssqfgIL8Z3h5atduAt3KR.pdf>
60. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года. 2019 г.
61. https://minpromt-org.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda
62. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
63. <https://ловозерский-гок.рф/продукция/концентрат/>
64. <https://smw.ru/product/redkometalnaya/soedineniya-redkozemelnykh-elementov-rze/karbonaty-rze/>
65. <http://rzm.sky-grad.ru/our-products/>
66. <https://dalur.armz.ru/ru/kupit-oksid-skandiya>
67. <https://lanhit.ru/>
68. <https://dalchem.com/ru/prodlist/element>
69. <http://cesium.ru/product>
70. <http://unichim.su/index.php/produksiya-zao-unikhim>
71. <http://www.component-reaktiv.ru/>

УДК 54.058

О ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПАРЕНИЯ И СТЕПЕНИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

© 2023 г. А. И. Кравченко¹, *, А. И. Жуков¹¹Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

*e-mail: krwchnko@gmail.com

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Установлена принципиальная возможность пошагового вычисления зависимостей эффективного коэффициента разделения β при дистилляции и сублимации от температуры испарения T и степени дистилляции g . Существование зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ рассматривается как следствие изменения распределения примеси в испаряющемся материале при изменении T и g . Расчеты зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ основаны на использовании уравнения Бартон–Прима–Слихтера и на расчетах распределения примеси в испаряющемся материале при заданных параметрах вещества и материала. Приведены результаты расчетов названных зависимостей на примере модельного материала на основе бериллия.

Ключевые слова: дистилляция, сублимация, рафинирование, коэффициент разделения, диффузионный слой, уравнение Бартон–Прима–Слихтера, число Пекле

DOI: 10.31857/S0002337X23080080, **EDN:** SHNYFM

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и сублимация (как и кристаллизация) входят в перечень основных методов получения высокочистых веществ, в связи с чем проявляется интерес к теории испарительного рафинирования [1–9].

В общем случае рафинирование двухкомпонентного вещества в процессе испарения описывается системой уравнений с двумя параметрами: равновесным коэффициентом разделения β_0 и числом Пекле

$$Pe = wX/\rho D,$$

где w – скорость испарения вещества с единицы поверхности, ρ – плотность вещества, D – коэффициент диффузии примеси, X – начальный размерный фактор испаряемого материала (начальная толщина слоя жидкости в тигле при дистилляции; начальная толщина испаряемой пластины, плотно вложенной в тигель; начальный радиус шара при сублимации) [5, 6, 9]. Если контейнер, содержащий испаряемый материал, имеет простую форму (например, цилиндрическую), то линейная скорость движения поверхности испарения $v = w/\rho$, а $Pe = vX/D$. В силу сложности уравнений испарительного рафинирования нахождение их решений возможно только численными методами. Результатом вычислений могут быть распределения примесей и усредненные concentra-

ции примесей в конденсате и в остатке. По мере уменьшения Pe (с приближением β к β_0) все более обоснованным становится применение простого уравнения

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g},$$

где β – эффективный коэффициент разделения (отношение концентрации примеси в паре, покидающей поверхность испарения, к ее концентрации в веществе вблизи поверхности испарения), C – концентрация примеси в конденсате, C_0 – начальная концентрация, g – степень дистилляции [6, 9].

При разработке названной теории была рассмотрена температурная зависимость $Pe(T)$ как следствие температурных зависимостей $v(T)$ и $D(T)$ [7, 8]. Скорость w может быть найдена с помощью уравнения Ленгмюра в виде формулы для численных расчетов [10]:

$$w = 0.058p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где p – давление пара (мм рт. ст.) при температуре T (К), M – атомная (или молярная) масса пара вещества (а. е. м. или г/моль). Для простых веществ данные о давлении p могут быть взяты из монографии [11].

Установлена температурная зависимость $D(T)$ [7, 8]

$$D(T) = D_m \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (2)$$

где T — температура процесса, T_m — температура плавления вещества, D_m — коэффициент диффузии примеси при температуре T_m , Q/R — отношение энергии активации диффузии примеси к универсальной газовой постоянной. (Для большинства примесей в простых веществах значения $Q/R = (0.5-3) \times 10^4$ К.)

Отмечено подобие уравнений дистилляции и направленной кристаллизации [3, 5]. В работах [5, 9] была отмечена возможность использования в расчетах испарительных процессов рафинирования уравнения Бартон–Прима–Слихтера (изначально выведенного при рассмотрении кристаллизации), которое связывает эффективный (β) и равновесный (β_0) коэффициенты разделения:

$$\beta = \beta_0 / [\beta_0 + (1 - \beta_0) \exp(-v\delta/D)], \quad (3)$$

где v — линейная скорость движения поверхности раздела фаз, δ — толщина пограничного слоя в кристаллизующем или испаряемом материале у поверхности раздела фаз (примесно обогащенного, если $\beta_0 < 1$ или примесно обедненного, если $\beta_0 > 1$), D — коэффициент диффузии примеси [12–14]. Уравнение Бартон–Прима–Слихтера дорабатывалось после его появления для учета конвекции в кристаллизующей жидкости [15–17].

Было отмечено, что экспериментально установлены порядки значений δ и D для процессов кристаллизации, т.е. при температуре плавления T_m ($\delta_m \sim 10^{-3}-10^{-2}$ см, $D_m \sim 10^{-5}$ см²/с в жидкости и $D_m \sim 10^{-6}$ см²/с в твердом теле [2, 3, 9, 12–14, 18]), однако неизвестна температурная зависимость $\delta(T)$ для процессов испарения [9]. Уравнение Бартон–Прима–Слихтера использовалось для рассмотрения процессов испарения при температурах, близких T_m — при $\delta \approx \delta_m$ и $D \approx D_m$ [9].

Пограничный слой в материалах был предметом рассмотрения в связи с изучением других фазовых превращений: толщина $\delta \sim 10^{-3}-10^{-2}$ см в процессах электролиза [19, 20]; $\delta < 2 \times 10^{-3}$ см в процессе сублимации магния при $T = T_m - (150 \pm 50)$ К [21].

Изменение распределения примеси в материале в процессе испарения может изучаться расчетными методами [6]. Существуют экспериментальные свидетельства зависимости $\beta(T)$, но без обсуждения причин. Коэффициент β приближается к единице при росте T [22]. (Такой же является и температурная зависимость идеального коэффициента разделения β_i как отношения давления пара чистых компонентов [11], причем если $0.1 < \beta_i < 10$, то расхождение между β и β_i невелико [22].) В отдельных случаях зависимость $\beta(T)$ имеет более

сложный характер — с максимумом [23]. Также отмечалась возможность существования зависимости $\beta(g)$ [24], но без учета числа Пекле в качестве фактора испарительного процесса.

Целью работы было рассмотрение причин существования зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ и изучение возможности вычисления этих зависимостей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ $\beta(T, g)$

Технологический процесс испарительного рафинирования вещества можно считать состоящим из двух этапов: быстрого нагрева вещества от низкой (например, комнатной) температуры (при которой скорость испарения вещества незначительна) до температуры T_e при степени дистилляции g вблизи нуля и длительного испарения вещества при постоянной температуре T_e . Каждый этап может рассматриваться пошагово.

На первом этапе толщина диффузионного слоя в испаряющемся материале растет от нуля до значения δ_e , которое достигается в момент достижения температуры T_e . (Если $T_e > T_m$, то $\delta_e > \delta_m$.) При этом изменяются величины v , D и $v\delta/D$ и, как следствие, коэффициент β в уравнении (3). Величина v/D в уравнении (3) обычно увеличивается с ростом T , но иногда уменьшается — при различных значениях энергии активации диффузии примеси Q [7, 8].

На втором этапе (при постоянной температуре T_e) δ растет при постоянном значении v/D и, как следствие, β приближается к единице.

Существует принципиальная возможность вычисления зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ в процессе дистилляции вещества с известными значениями ρ и M при заданных значениях β_0 , D_m , Q , T и X и вычисленном, например с помощью формулы (1), значении v .

Процесс нагрева вещества от T_m до T_e может рассматриваться состоящим из N шагов, каждый n -й из которых характеризуется своими значениями температуры T_n , скорости испарения v_n , толщины диффузионного слоя δ_n , коэффициента диффузии примеси D_n , числа Пекле

$$Pe_n = v_n X / D_n$$

и эффективного коэффициента разделения β_n . При этом для каждого следующего шага с номером $n > 1$ при значениях Pe_n и β_{n-1} могут быть найдены распределение примеси в испаряющейся жидкости (например, с помощью методики, представленной в работе [6]) и значение δ_n .

В связи с тем, что концентрация примеси в материале изменяется монотонно с удалением от поверхности раздела фаз, величина δ должна опреде-

ляться условно — например, как расстояние, на котором концентрация примеси в веществе

$$C_\delta = \eta C_S, \quad (4)$$

где C_S — концентрация примеси на поверхности раздела фаз, а η — условно выбранное положительное число меньше единицы (например, 0.1 или 0.01).

После нахождения δ_n для шага с номером n значения v_n и D_n вместе с найденным значением δ_n должны быть подставлены в уравнение (3) для вычисления β_n . Для простоты расчетов на этапе нагрева вещества (первый этап рассмотрения) начальный размерный фактор X может считаться постоянным при всех значениях n .

Подобным образом могут вычисляться и значения β при различных g на этапе испарения при постоянной температуре T_e (т.е. на основном этапе). В простом случае может рассматриваться материал в форме плоского слоя, который испаряется с поверхности. В момент достижения температуры T_e (при $g \approx 0$) материал характеризуется начальной толщиной H_1 , толщиной пограничного слоя δ_e , коэффициентом диффузии примеси D_e , эффективным коэффициентом разделения β_e и числом Пекле

$$Pe_1 = v_e H_1 / D_e.$$

Значения δ_e , β_e , D_e и v_e находятся в расчетах на первом этапе рафинирования. С этого момента рассмотрение испарения материала при постоянной температуре может быть разбито на K шагов с толщиной материала

$$H_k = [(K - k + 1)/K] H_1$$

в начале каждого шага (k — номер шага) и с коэффициентом разделения β_k .

Вычисление коэффициента β_k в зависимости от g на шаге с номером k может быть выполнено путем нахождения распределения примеси в материале толщиной H_k — например, с помощью названной методики расчета [6] с параметрами β_{k-1} и

$$Pe_k = v_e [(K - k + 1)/K] H_1 / D_e.$$

Так, для вычисления β_2 находится распределение примеси в материале толщиной

$$H_2 = [(K - 2 + 1)/K] H_1$$

при

$$Pe_2 = v_e [(K - 2 + 1)/K] H_1 / D_e.$$

С помощью найденного распределения примеси на шаге с номером k находится толщина δ_k диффузионного слоя на этом шаге при условно заданном значении η . Для вычисления β_k найденное значение δ_k может быть подставлено в уравнение (3) вместо δ при заданном β_0 и найденных значениях v_k и D_k вместо v и D соответственно. Таким

образом, для испарения материала с постоянной температурой T_e может быть выполнен расчет значений β при различных значениях доли остатка

$$g_r = H_n / H_1$$

или при различных значениях степени дистилляции $g = 1 - g_r = 1 - H_n / H_1$.

Полезно отметить, что уравнение Бартона—Прима—Слихтера (3) может быть приведено к виду, который дает лучшее представление о взаимосвязи β и β_0 :

$$\beta^{-1} - 1 = (\beta_0^{-1} - 1) \exp(-v\delta/D).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием уравнения Бартона—Прима—Слихтера выполнен анализ зависимости эффективного коэффициента разделения β в процессе дистилляции от температуры испарения T и степени дистилляции g . Отмечено, что существование этой зависимости является следствием зависимости параметров уравнения Бартона—Прима—Слихтера (v , δ и D) от T и g .

Показана принципиальная возможность пошагового вычисления зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$, основанная на использовании уравнения Бартона—Прима—Слихтера и расчетах распределения примеси в материале, при заданных параметрах вещества (β_0 , δ_m , D_m , Q , M , ρ), значениях давления пара основного компонента при выбранных значениях температуры на каждом шаге вычислений и начальной толщине H_1 испаряемого материала. Метод расчета применим и к сублимации.

В качестве примера применения разработанного метода вычисления зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ были выполнены расчеты этих зависимостей для модельного материала “бериллий—примесь” при $\beta_0 = 0.1$ и начальном значении размерного фактора $X = 10$ см. Значения D_m и Q/R выбраны характерными для примесей в веществах с простой основой на основе данных [7, 8]. Толщина δ определялась с помощью формулы (4) при $\eta = 0.1$.

Исходные данные для расчетов зависимости $\beta(T)$ приведены в табл. 1, а результаты этих расчетов даны в табл. 2. Изменение числа Pe в табл. 2 отражает изменение коэффициента D и скорости w (или v) почти без изменения размерного фактора X (при малых значениях $g \leq 1\%$).

Расчеты зависимости $\beta(g)$ выполнены при двух указанных температурах и начальном значении $X = 10$ см. Исходные данные для этих расчетов приведены в табл. 3, а результаты расчетов — в табл. 4. Изменение значения числа Pe в табл. 4 отражает изменение размерного фактора X без изменения коэффициента D и скорости w (или v).

Таблица 1. Исходные данные для расчета зависимости $\beta(T)$

Величина	Символ	Размерность	Значение
Молекулярная масса основы	M	а. е. м.	9
Плотность	ρ	г/см ³	1.8
Температура плавления	T_m	К	1551
Равновесный коэффициент разделения	β_0	—	0.1
Начальная толщина материала	H_1	см	10
Коэффициент диффузии примеси при T_m	D_m	см ² /с	1×10^{-5}
Энергия активации диффузии примеси, отнесенная к газовой постоянной	Q/R	К	1×10^4
Константа в формуле (4)	η	—	0.1
Число этапов, на которое разбито рассмотрение процесса	N	—	5

Таблица 2. Расчеты коэффициента разделения β_n на разных этапах нагрева материала при расчетных данных, указанных в табл. 1 ($\beta_0 = 0.1$, $\eta = 0.1$, $H_1 = 10$ см; p_n — давление пара [11], w_n — скорость испарения с единицы поверхности, v_n — линейная скорость испарения, g — степень дистилляции, n — номер шага)

n	T_n , К	g	p_n , мм рт. ст.	$w_n \times 10^4$, г/(см ² с)	$v_n \times 10^4$, см/с	$D_n \times 10^5$, см ² /с	Pe_n	δ_n , см	$v_n \delta_n / D_n$	β_n
1	1551	0.002	0.03	1.3	0.7	1	70	0.0906	0.634	0.17
2	1600	0.004	0.06	2.6	1.5	1.22	120	0.0875	1.076	0.25
3	1700	0.006	0.24	10	6.0	1.77	340	0.0486	2.024	0.37
4	1800	0.008	0.80	33	18	2.44	740	0.0274	2.170	0.46
5	1900	0.010	2.32	93	51	3.29	1550	0.0142	2.206	0.49

Таблица 3. Исходные данные для расчета зависимости $\beta(g)$

Величина	Символ	Размерность	Значение
Молекулярная масса основы	M	а. е. м.	9
Плотность	ρ	г/см ³	1.8
Температура плавления	T_m	К	1551
Скорость испарения при T_m	v_m	см/с	7×10^{-5}
Коэффициент диффузии примеси при T_m	D_m	см ² /с	1×10^{-5}
Температура испарения	T_e	К	1700
Скорость испарения при T_e	v_e	см/с	6×10^{-4}
Коэффициент диффузии примеси при T_e	D_e	см ² /с	1.77×10^{-5}
Равновесный коэффициент разделения	β_0	—	0.1
Начальная толщина материала	H_1	см	10
Энергия активации диффузии примеси, отнесенная к газовой постоянной	Q/R	К	1×10^4
Константа в формуле (4)	η	—	0.1
Число этапов, на которое разбито рассмотрение процесса	K	—	10

Таблица 4. Расчеты эффективного коэффициента разделения β_k на k -м этапе рассмотрения в зависимости от степени дистилляции g в процессе испарения материала при $T_m = 1551$ К и $T_e = 1700$ К при расчетных данных, указанных в табл. 3 ($\beta_0 = 0.1$, $\eta = 0.1$, $H_1 = 10$ см, $v_m/D_m = 7.0$ см⁻¹, $v_e/D_e = 33.9$ см⁻¹); H_k , Pe_k , δ_k и β_k — толщина материала, число Пекле, толщина приграничного слоя и эффективный коэффициент разделения в начале шага с номером k соответственно, g_r — доля остатка

k	H_k , см	g_r	g	Pe_k	δ_k , см	$v_m \delta_k/D_m$	β_k	Pe_k	δ_k , см	$v_e \delta_k/D_e$	β_k
				при $T_m = 1551$ К				при $T_e = 1700$ К			
1	10	1	0	70	0	0	0.1	340	0	0	0.1
2	9	0.9	0.1	63	0.296	2.075	0.47	310	0.0673	2.281	0.52
3	8	0.8	0.2	56	0.317	2.216	0.51	270	0.0676	2.292	0.52
4	7	0.7	0.3	49	0.323	2.262	0.52	240	0.0677	2.295	0.52
5	6	0.6	0.4	42	0.326	2.283	0.52	200	0.0677	2.295	0.52
6	5	0.5	0.5	35	0.327	2.292	0.52	170	0.0677	2.295	0.52
7	4	0.4	0.6	28	0.328	2.297	0.53	140	0.0677	2.295	0.52
8	3	0.3	0.7	21	0.329	2.300	0.53	100	0.0677	2.295	0.53
9	2	0.2	0.8	14	0.329	2.301	0.53	70	0.0677	2.296	0.53
10	1	0.1	0.9	7	0.329	2.302	0.53	34	0.0677	2.296	0.53

Табл. 2 и 4 дают представление о характере зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ для рассматриваемого материала с заданными расчетными данными. Коэффициент β заметно изменяется с температурой. Расчеты зависимости $\beta(g)$ выполнялись не только при $H_1 = 10$ см (табл. 4), но и при $H_1 = 1$ см (не представлены). Коэффициент β очень быстро изменяется с ростом g от нуля и уже при $g \approx 0.1$ достигает постоянного значения почти вне зависимости от выбора T и H_1 .

Полезно сделать следующее замечание. Можно ожидать, что результаты вычисления зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ будут другими численно, (но не по характеру), если вычисления будут проводиться с другими методами — например, с использованием усовершенствованных уравнений, предложенных вместо уравнения Бартон—Прима—Слихтера [15–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена принципиальная возможность пошагового вычисления зависимостей эффективного коэффициента разделения β при дистилляции и сублимации от температуры испарения T и степени дистилляции g . Существование зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ рассматривается как следствие изменения распределения примеси в испаряющемся материале при изменении T и g . Расчеты зависимостей $\beta(T)$ и $\beta(g)$ основаны на использовании уравнения Бартон—Прима—Слихтера и на расчетах распределения примеси в испаряющемся материале при заданных параметрах вещества и материала. Приведены примеры расчетов названных зависимостей для модельного материала на

основе бериллия со значением равновесного коэффициента разделения $\beta_0 = 0.1$. Установлен характер названных зависимостей.

Результаты выполненной работы способствуют лучшему пониманию особенностей испарительных процессов рафинирования веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. King C.J. Separation processes. Second edition. N.Y.: Dover Publication, 2013.
2. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистки веществ. М.: Высшая школа, 1990. 192 с.
3. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Изд. 2. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
4. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г. Межфазовые коэффициенты распределения. Равновесия кристалл — жидкость и жидкость — пар. М.: Наука, 1992. 399 с.
5. Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Шапошников В.А., Чурбанов М.Ф. Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1177–1182. <https://doi.org/10.7868/S002337X15100085>
6. Жуков А.И., Кравченко А.И. Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668. <https://doi.org/10.1134/S0020168517060161>
7. Кравченко А.И., Жуков А.И. Температурная зависимость диффузионного числа Пекле в процессах сублимации некоторых простых веществ // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 789–795. <https://doi.org/10.1134/S0020168521070101>
8. Kravchenko A.I., Zhukov A.I., Datsenko O.A. Temperature Dependences of the Peclet Number in Sublimation

- Processes of Simple Substances // *Probl. At. Sci. Technol.* 2022. № 1. P. 13–16. <https://vant.kipt.kharkov.ua/>
9. Кравченко А.И., Жуков А.И. Коэффициенты разделения и числа Пекле в испарительных процессах рафинирования веществ с простой основой при температурах вблизи от температур плавления // *Неорганические материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 891–897. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080073>
 10. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969. 204 с.
 11. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Из-во АН СССР, 1961. 396 с.
 12. Кристаллизация из расплавов: Справочное изд. Пер. с нем. / Под ред. Бартел И., Буриг Э., Хайн К., Кухарж Л. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
 13. Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P. The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. 1. Theoretical // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 11. P. 1987–1991.
 14. Бартон Дж.А., Прим Р.К., Сликтер В.Р. Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава. Ч. 1. Теория // *Германия / Под ред. Петрова Д.А.* М.: Иностранная лит., 1955. С. 74–81.
 15. Ostrogorsky A.G. Film Thickness and Convection Coefficient Formulations of k_{eff} // *J. Serbian Soc. Comput. Mech.* 2012. V. 6. № 1. P. 97–107. http://www.ss-cm.kg.ac.rs/jsscm/downloads/Vol6No1/Vol6No1_07.pdf
 16. Ostrogorsky A.G. Empirical Correlations for Natural Convection, Δ and k_{eff} // *J. Cryst. Growth.* 2015. V. 426. P. 38–48.
 17. Voloshin A.E., Prostomolotov A.I., Verezub N.A. On the Accuracy of Analytical Models of Impurity Segregation during Directional Melt Crystallization and Their Applicability for Quantitative Calculations // *J. Cryst. Growth.* 2016. V. 453. P. 188–197.
 18. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
 19. Багоцкий В.С. Диффузионный слой // *Физический энциклопедический словарь (в 5 томах).* М.: Сов. энциклопедия, 1960. Т. 1. С. 621.
 20. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с.
 21. Papirov I.I., Kravchenko A.I., Mazin A.I., Shiyan A.V., Virich V.D. Impurity distributions in a Magnesium Sublimates // *Probl. At. Sci. Technol.* 2016. № 1. P. 21–22. <https://vant.kipt.kharkov.ua/>
 22. Кравченко А.И. Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16040096>
 23. Воротынец В.М., Мочалов Г.М., Трубянов М.М., Шабыкин Д.Н. Температурная зависимость коэффициента разделения в прерывистой дистилляции аммония в температурном интервале между нормальной температурой кипения и критической температурой // *ТОХТ.* 2014. Т. 48. № 1. С. 60–65. <https://doi.org/10.7868/S0040357114010151>
 24. Кравченко А.И. Зависимость эффективного коэффициента разделения в некоторых металлических системах основа–примесь от степени перегонки // *Неорганические материалы.* 2015. Т. 51. № 2. С. 146–147. <https://doi.org/10.1134/S0020168515010091>

УДК 666.1.535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SrF}_2\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—ZnO—Y}_2\text{O}_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ Er_2O_3 И Yb_2O_3

© 2023 г. Н. М. Кожевникова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 16.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла в системе $\text{SrF}_2\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—ZnO—Y}_2\text{O}_3$ при различном соотношении исходных компонентов. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 . По данным рентгенофазового анализа все образцы стекол рентгеноаморфны, определена температура стеклования (t_g). Изучение локальной структуры методом ИК-спектроскопии показало, что стекла, независимо от состава, содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ группами, также происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием Bi—O—Si связей и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]$ групп.

Ключевые слова: стекла, ИК-спектроскопия, редкоземельные ионы, ап-конверсионные люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X23080079, **EDN:** ISANEI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется развитию физико-химической базы направленного рационального поиска и разработке новых материалов на основе стекол с необходимыми спектрально-люминесцентными свойствами, которые обладают относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных активаторов [1–7]. За последние годы стекла, особенно оксидные и оксифторидные, вызывают повышенный интерес из-за нелинейных оптических свойств, которые важны для создания широкополосных инфракрасных лазеров, устройств оптической памяти, для записи и сохранения информации. Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие возбуждающее инфракрасное излучение в видимое, на основе оксидных и оксифторидных стекол нашли практическое применение в солнечных батареях, для получения люминесцирующих покрытий светодиодов и трехмерных многоцветных дисплеев, активных элементов лазеров, для биомедицинской визуализации. Для этих целей используются фториды, оксифториды, оксидные матрицы, легированные редкоземельными ионами [1–5]. Система $\text{SrF}_2\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3\text{—ZnO—Y}_2\text{O}_3$ позволяет получать стекла с широким диапазоном составов.

Успешное развитие современной техники и технологии во многом обусловлено разработками новых высокоэффективных функциональных материалов, значительная часть которых относится к стеклам, которые играют двойную роль нелинейной и усилительной среды и обладают однородностью размеров и технологическими преимуществами синтеза [1–15]. Особый интерес с точки зрения создания люминофоров представляют стекла,掺杂ированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Y_2O_3 , Bi_2O_3 [1, 8, 9, 13]. В стеклах полосы поглощения более широкие за счет неоднородного уширения. Оксифторидные стекла сочетают в себе достоинства оксидных стекол (химическую и термическую стабильность) и фторидных (высокие квантовые выходы и широкие полосы поглощения). Такие стекла обладают высокими показателями преломления, высокой плотностью, протяженной областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах [2–6]. Стекла, содержащие B_2O_3 и ZnO , характеризуются значительными областями стеклообразования, что позволяет варьировать их состав и свойства. Соактивирование стекол ионами Bi^{3+} и РЗЭ приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет перехода энергии с возбужденных уровней Bi^{3+} на R^{3+} [1, 6, 8, 9, 12]. Изучение вис-

Таблица 1. Состав образцов стекол и температура стеклования

Обозначение	Состав, мас. %	t_g , °C
Ст-1	30SrF ₂ –10SiO ₂ –15B ₂ O ₃ –15Bi ₂ O ₃ –10ZnO–8Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –4Er ₂ O ₃	529
Ст-2	32SrF ₂ –12SiO ₂ –12B ₂ O ₃ –16Bi ₂ O ₃ –8ZnO–10Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –2Er ₂ O ₃	537
Ст-3	33SrF ₂ –12SiO ₂ –10B ₂ O ₃ –17Bi ₂ O ₃ –8ZnO–10Y ₂ O ₃ –9Yb ₂ O ₃ –1Er ₂ O ₃	541

мутсодержащих стекол с оксидами РЗЭ перспективно для создания эффективных ап-конверсионных люминофоров.

Оксифторидные боросиликатные стекла имеют каркасную структуру с большим размером пустот, что облегчает зародышеобразование кристаллической фазы и в то же время ограничивает размеры образующихся частиц, что позволяет влиять на свойства люминофора посредством варьирования состава стекол и термообработки [2–6]. Оксифторидные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования, уникальными оптическими свойствами и возможностями практического применения в таких областях, как оптика, квантовая электроника, лазерные технологии [2–7, 12–17].

Целью данной работы является получение оксифторидных стекол системы SrF₂–SiO₂–B₂O₃–Bi₂O₃–ZnO–Y₂O₃ с различным соотношением компонентов, легированных оксидами Er₂O₃ и Yb₂O₃, изучение их физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств для использования в качестве ап-конверсионных люминофоров. Сведения об изучении люминесцентных свойств в этой системе в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали Bi₂O₃ квалификации “ос. ч.”, а также H₃BO₃, SiO₂, ZnO и SrF₂ квалификаций “х. ч.” и “ч. д. а.”, Y₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃ “ос. ч.” с содержанием основного компонента 99.999%. Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали со спиртом в агатовой ступке до получения однородной гомогенной смеси, просушивали при 100–150°C и плавляли в керамическом тигле при 850–950°C. Плавление проводили в течение 6–8 ч, до полной гомогенизации расплава. Охлаждение проводилось инерционно вместе с печью. Синтезированы три состава стекол в системе SrF₂–SiO₂–B₂O₃–Bi₂O₃–ZnO–Y₂O₃, представленные в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK_α-излучения в области углов $2\theta = 10^\circ$ – 40° . Точность определения углов составляла 0.021° . Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Температуру стеклования

(t_g) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронных термоаналитических комплексах NETZSCH STA 449F1. Навеску (15–20 мг) измельченного образца помещали в специальные платиновые тигли. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев образцов проводили со скоростью 10°C/мин до температуры 1200°C с точностью определения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Изучение структурных особенностей полученных стекол выполнено методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см^{–1}, на приставке НПВО (кристалл ZnSe) в области 400–2000 см^{–1}, исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с KBr. Отнесение полос в ИК-спектрах к тем или иным структурным элементам кристаллической решетки и локальной структуры стекол осуществляли в соответствии с известными данными [2, 8–11].

Люминесцентные характеристики образцов люминофоров с различной концентрацией оксидов эрбия и иттербия измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм (0.5 Вт/см²). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb³⁺–Er³⁺ представлена в работе [16]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна 1 см²). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась с помощью как с помощью сферы, так и термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность излучения (ватты) осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр HC13 с измеренной мощностью. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции (B_{en}) определялся как отношение излученной мощности к поглощенной ($P_{\text{em}}/P_{\text{abs}}$). Поглощен-

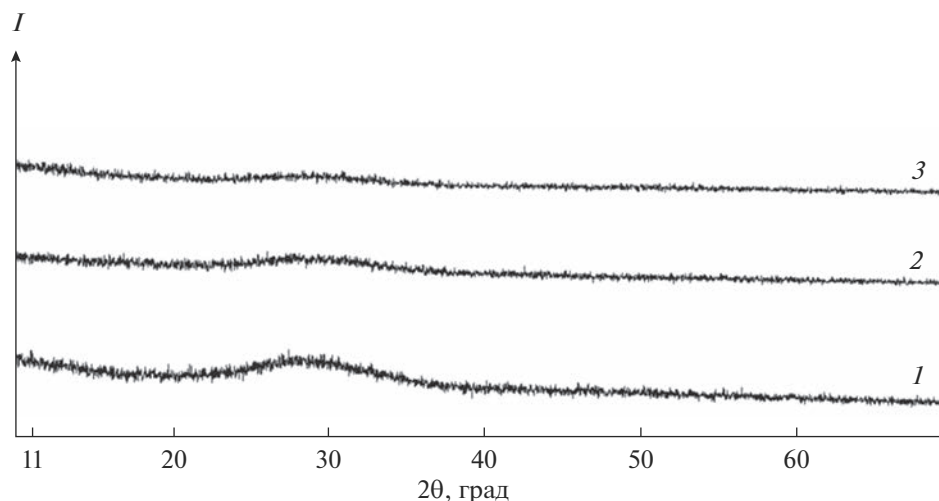


Рис. 1. Рентгенограммы стекол: Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

ную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного рассеивающего образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} определены в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.39\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы синтезированных стекол: $30\text{SrF}_2-10\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-8\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-4\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-1), $32\text{SrF}_2-12\text{SiO}_2-12\text{B}_2\text{O}_3-16\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-2\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-2), $33\text{SrF}_2-12\text{SiO}_2-10\text{B}_2\text{O}_3-17\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-9\text{Yb}_2\text{O}_3-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-3), в которых оксид Y_2O_3 был частично замещен на лазерно-активные оксиды Er_2O_3 и Yb_2O_3 , рентгеноаморфны, о чем свидетельствуют отсутствие дифракционных пиков и наличие широкой линии (гало) с угловой шириной $10^\circ-20^\circ$ (рис. 1). Температура стеклования стекол указана в табл. 1, с увеличением содержания Bi_2O_3 и SrF_2 параметр t_g возрастает.

В ИК-спектрах стекол Ст-1, Ст-2, Ст-3, снятых в диапазоне $400-2000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), доминирует интенсивная полоса поглощения в области $800-1100\text{ см}^{-1}$ с максимумом 896 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ в $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах [9]. Кроме того, в спектрах можно выделить еще три менее интенсивные полосы с максимумами около 673 , 1239 , 1353 см^{-1} . Полоса в области $620-720\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, при-

сутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами 932 и 976 см^{-1} . Полоса около 766 см^{-1} относится к связи $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=$, в которой кислородный мостик находится между тригональным и тетрагональным атомами бора [4–6]. Полоса в области $1200-1500\text{ см}^{-1}$ имеет сложную форму и является суперпозицией двух компонент: полосы поглощения с максимумом 1239 см^{-1} и линии вблизи 1320 см^{-1} , первая компонента соответствует асимметричным бор-кислородным колебаниям в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, вторая — $\text{Bi}-\text{O}$ -валентным колебаниям в BiO_3 . Полоса с максимумом 867 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям в $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок $\text{Si}-\text{O}$ -связаны с полосой около 818 см^{-1} , колебания связей $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в островных группах $[\text{SiO}_4]$ соответствуют области с максимумом при 932 см^{-1} [9], к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах $[\text{BO}_4]$. Полосы в области $450-460\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ мостиков и колебаниями $\text{Zn}-\text{O}$ -связей [5–7]. Полосы с максимумами 668 и 689 могут быть отнесены к колебаниям $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{O}$ в BiO_3 -пирамидах, полосы около 545 см^{-1} принадлежат колебаниям $\text{Ca}-\text{F}$ -связей [8–11]. Анализ ИК-спектров полученных стекол показал, что основное состояние ионов висмута в системах — октаэдрическое с образованием групп $[\text{BiO}_6]$, заряд ионов висмута — Bi^{3+} . Это позволяет предположить, что Bi_2O_3 выступает в качестве стеклообразующего оксида с формированием висмутатной структурной сетки из деформированных октаэдрических групп $[\text{BiO}_6]$ и происходит образование $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ -связей. Также стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]$ - и $[\text{BO}_4]$ -груп-

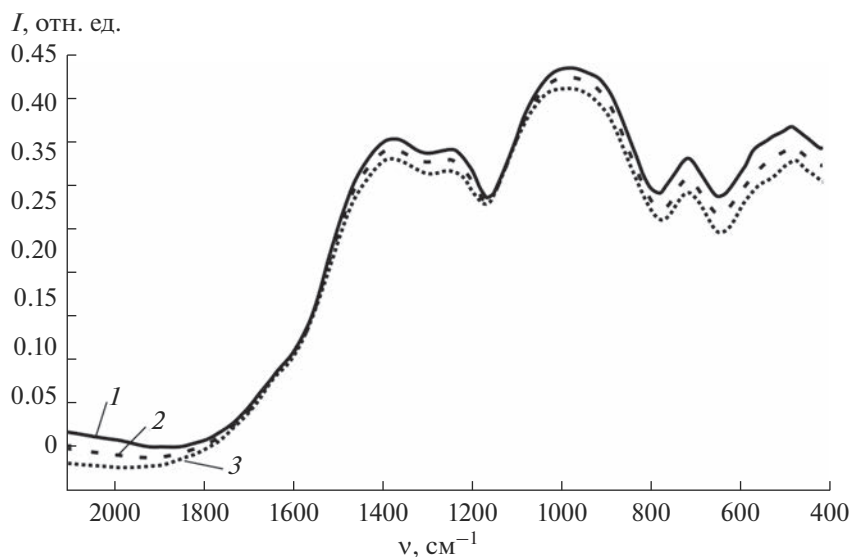


Рис. 2. ИК-спектры стекол: Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

пами, при этом происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей Bi–O–Si и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]$ -групп [5].

В [18, 19] ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения. Ап-конверсионная люминесценция в ионах РЗЭ возникает в результате процессов, протекающих как внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии. Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$) в спектрах ап-конверсионной люминесценции могут быть объяснены следующим образом (рис. 3). После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 500–700 нм [2, 3, 18–21]. Спектры люминесценции обладают средней полосой излучения при 525 нм, полосой сильной интенсивности при 550 нм в зеленой области и средней полосой излучения при 663 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550

нм в зеленой области спектра соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , а излучение при 663 нм в красной области спектра связано с переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции люминофора, а сенсibiliзирующее действие ионов Yb^{3+} увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Вследствие низкой заселенности уровня $^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного $^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в $^2H_{9/2}$ [13, 14]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Экспериментальные значения для энергетического выхода (B_{en}) составляют для активированных стекол: Ст-1 – 0.19%, Ст-2 – 0.23%, Ст-3 – 0.43%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{\text{en}} = 0.43\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (красная об-

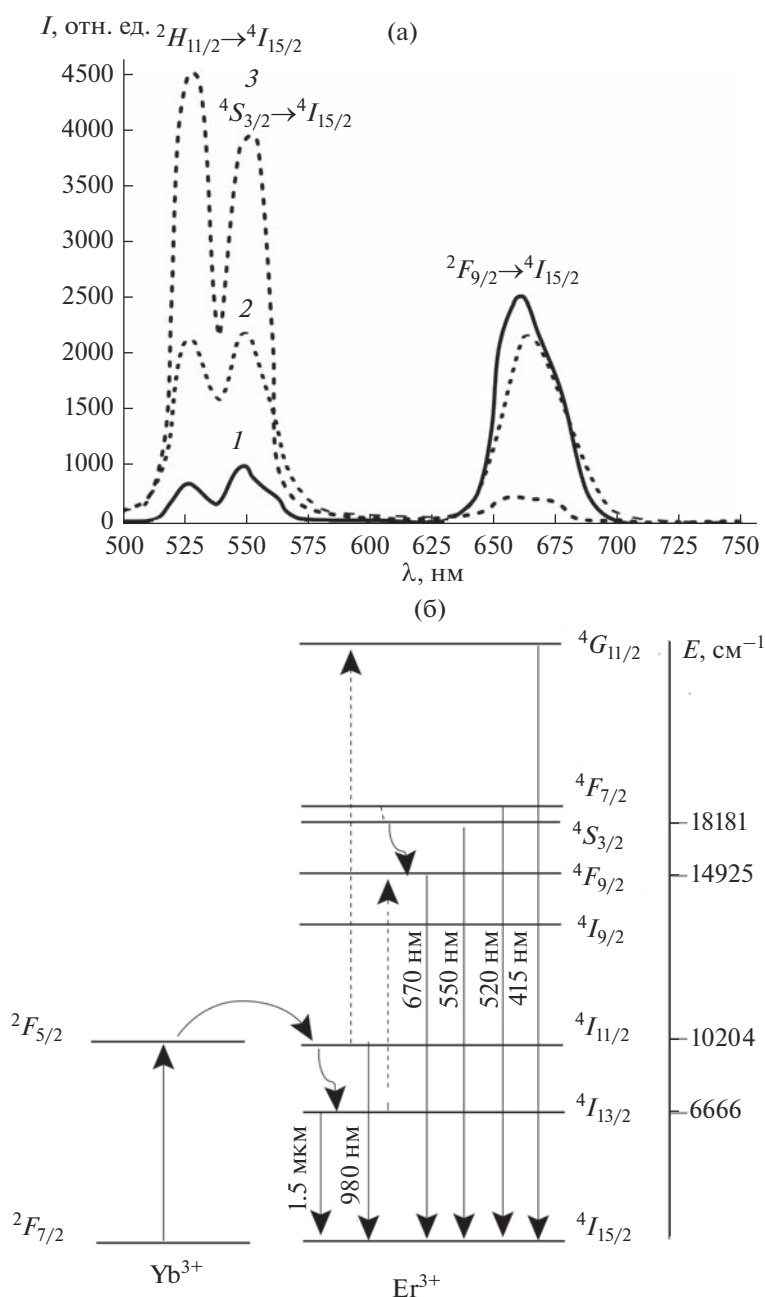


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе оксифторидных стекол: Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3) с разной концентрацией ионов активаторов (а) и схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb^{3+} — Er^{3+} по данным [16] (б).

ласть спектра) составили 53 ± 5 и 23 ± 3 мкс. На рис. 4 [21] приведена схема энергетических уровней ионов Yb^{3+} — Er^{3+} и указаны основные процессы кооперативного межионного взаимодействия с суммированием энергии, которые могут приводить к заселению уровней $^2H_{11/2}$ + $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

Наиболее эффективными механизмами заселения вышележащих электронных уровней $^2H_{11/2}$ + $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} в исследуемых материа-

лах могут быть нелинейные ап-конверсионные механизмы 1 (рис. 4), в результате которых энергия двух возбужденных ионов Yb^{3+} передается одному иону Er^{3+} , находящемуся в основном состоянии $^4I_{15/2}$, и процесс 2, в результате которого два иона Er^{3+} в возбужденном состоянии $^4I_{11/2}$ разменивают свою энергию и один из них переходит в вышележащее состояние $^4F_{7/2}$ [21]. Однако в результате конкурирующего безызлучательного ме-

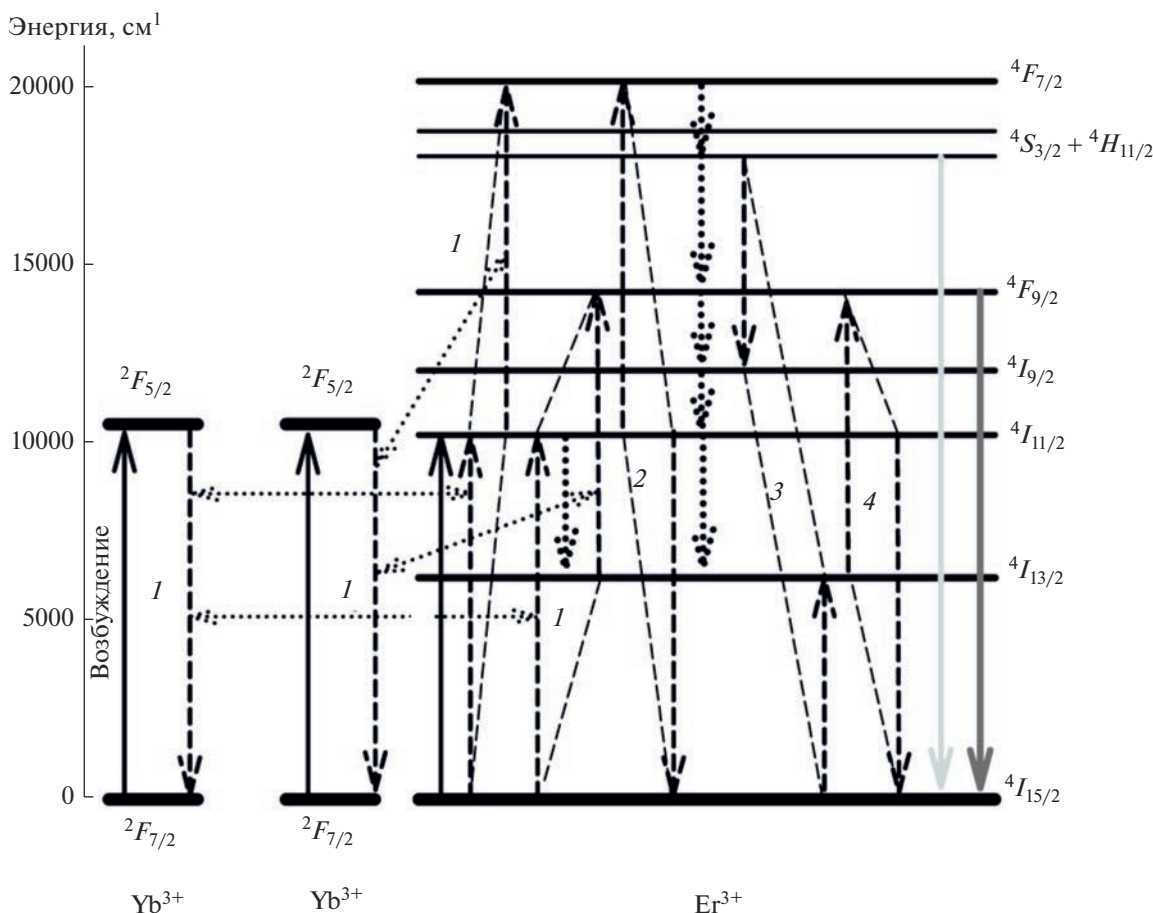


Рис. 4. Схема энергетических уровней и основные безызлучательные кооперативные процессы между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} по данным [21]: 1 – $2(^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + (^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}, ^4I_{11/2} - ^4F_{7/2}) / (^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2} - ^4F_{9/2})(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия; 2 – $^4I_{11/2} - ^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} - ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия; 3 – $^4S_{3/2} - ^4I_{9/2} + ^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$, кросс-релаксация; 4 – $^4I_{13/2} - ^4I_{9/2} + ^4I_{11/2} - ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия.

ханизма кросс-релаксации 3 (рис. 4) происходит эффективная разгрузка состояний $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$. Электронный уровень $^4F_{9/2}$ может эффективно заселяться за счет как спонтанного распада ионов Er^{3+} с уровней $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$, так и нелинейного ап-конверсионного взаимодействия 4 (рис. 4) [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована видимая люминесценция Er^{3+} и Yb^{3+} (525–550 и 663 нм) в стеклах, легированных Er^{3+} и Yb^{3+} , при возбуждении светом с длиной волны 977 нм. Образцы стекол Ст-1, Ст-2, Ст-3 обладают высокой интенсивностью переходов $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} и широкими полосами люминесценции. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия

не являются оптимальными. Экспериментальные значения для энергетического выхода (B_{en}) для активированных стекол составляют: 0.17% – Ст-1, 0.21% – Ст-2, 0.39% – Ст-3. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.39\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ составили 53 ± 5 и 23 ± 3 мкс.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaewako J., Boonin K., Yasaka P. et al.* Optical and Luminescence Characteristics of Eu^{3+} Doped Zinc Bismuth Borate (ZBB) Glasses for Red Emitting Device // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 71. P. 37–41.
2. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics // *J. Fluorine Chem.* 2015. V. 172. P. 22–50.
3. *Gugov I., Mueller M., Ruessel C.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Co-Doped with Er^{3+} and Yb^{3+} – Crystallization and Upconversion Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1001–1007.
4. *Rault G., Adam J.L., Smektala F., Lucas J.* Fluoride Glass Compositions for Waveguide Applications // *J. Fluorine Chem.* 2001. V. 110. № 2. P. 165–173.
5. *Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Yu.A. et al.* Oxyfluoride Glasses for Red Phosphors // *Mater. Phys. Mech.* 2013. V. 17. P. 135–141.
6. *Polishchuk S.A., Ignateva L.N., Marchenco Yu.V. et al.* Oxyfluoride Glasses // *Glass Phys. Chem.* 2011. V. 37. № 3. P. 1–20.
7. *Лойко П.А., Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б. и др.* Новые люминесцирующие оксифторидные стекла с ионами европия и иттербия // *Стекло и керамика.* 2014. № 2. С. 3–6.
8. *Laczka M., Stoch L., Gorecki J.* Bismuth-Containing Glasses as Materials for Optoelectronics // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 186. P. 279–291.
9. *Oprea I., Hesse H., Betler K.* Optical Properties of Bismuth Borate Glasses // *Opt. Mater.* 2004. V. 26. P. 235–237.
10. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
11. *Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др.* Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
12. *Bale S., Rahman S., Awasthi A.M., Sathe V.* Role of Bi_2O_3 content on physical, optical and vibrational studies in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 699–703.
13. *Yasaka P., Boonin K., Limsuwan P. et al.* Physical, Structural and Luminescence Properties of $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ Glass System // *Appl. Mech. Mater.* 2013. V. 431. P. 8–13.
14. *Левицкий И.А., Дяденко М.В., Папко Л.Ф.* Получение оптических стекол на основе системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ // *Стекло и керамика.* 2011. № 10. С. 3–6.
15. *Князян Н.Б.* Оксифторидные боросиликатные стекла // *Сер. Химические и экологические технологии.* 2012. Вып. 15. № 2. С. 1–23.
16. *Кузнецова Ю.О.* Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // *Изв. Самарского науч. центра РАН.* 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
17. *Жукова Е.В., Сиротина В.А., Севостьянова Т.С. и др.* Свинцовые оксифторидные боросиликатные стекла, активированные редкоземельными элементами // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2016. Т. 30. № 3. С. 108–110.
18. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // *Письма в ЖЭТФ.* 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
19. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
20. *Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В.* Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // *Тр. ФИАН.* 1986. Т. 175. С. 4–65.
21. *Крутько В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Лощенов В.Б.* Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$, $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , для диагностики рака // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>

УДК 666.3-136621.762.34621.762.52

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ Si_3N_4 С ДОБАВКОЙ 3 МАС. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ (2 : 1, 1 : 1, 3 : 5) ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

© 2023 г. П. В. Андреев^{1, 2, *}, П. Д. Дрожилкин², Л. С. Алексеева², К. Е. Сметанина²,
Е. Е. Ростоккина¹, С. С. Балабанов¹, М. С. Болдин², А. А. Мурашов², Г. В. Щербак²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Бокс-75, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: andreev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

Методами Печини и распылительной сушки были изготовлены порошковые смеси на основе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с 3 мас. % спекающей добавки состава $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ в стехиометрии 2 : 1, 1 : 1 и 3 : 5. Изучены четыре образца керамики, изготовленных методом электроимпульсного плазменного спекания порошковых смесей. Спекание проводилось до температуры окончания усадки порошковых смесей со скоростью нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ и при нагрузке 70 МПа. Проведен анализ усадки порошковых смесей в процессе спекания, рассчитана энергия активации спекания, измерены плотность, микротвердость и трещиностойкость (вязкость разрушения) образцов керамики. Наибольшая твердость $H_V = 16.5$ ГПа при трещиностойкости $K_{Ic} = 3.8$ МПа $\text{м}^{1/2}$ была достигнута для образца с мольным соотношением оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 5$, спеченного при 1860°C , уплотнение образца при этом составило 99.0%. Шихта для данного образца была синтезирована методом распылительной сушки.

Ключевые слова: нитрид кремния, керамика, электроимпульсное плазменное спекание, порошковая смесь, твердость, трещиностойкость

DOI: 10.31857/S0002337X2308002X, **EDN:** BFNMEE

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе нитрида кремния (Si_3N_4) характеризуется сочетанием высокой прочности, твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и тугоплавкости. Эти свойства также сохраняются при высоких температурах и в агрессивных внешних условиях. Это делает керамику на основе Si_3N_4 одним из перспективных конструкционных материалов [1]. В настоящее время керамические изделия из Si_3N_4 используются в роли критических узлов сложных механизмов во многих отраслях тяжелой промышленности, в нефтехимической промышленности, в энергетическом машиностроении и др. [2].

Ковалентная природа связей в Si_3N_4 является причиной низкой интенсивности протекания диффузионно-контролируемых процессов при спекании (реорганизация, растворение—осаждение—кристаллизация, коалесценция). По этой причине керамика на основе Si_3N_4 традиционно изго-

тавляется в виде композита со спекающей добавкой, облегчающей процесс компактирования [1]. При нагреве спекающая добавка образует на границах зерен Si_3N_4 тонкие слои жидкой фазы, способствующей ускорению диффузионных процессов и уплотнению материала. Особенностью керамики на основе нитрида кремния является растворение исходного порошка, состоящего преимущественно из фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в расплаве спекающей добавки с дальнейшей кристаллизацией в более стабильной и плотной фазе — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Зерна фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в керамике, как правило, имеют форму игл, что положительно сказывается на механических свойствах.

К настоящему времени в технологиях изготовления керамики особый интерес представляют методы скоростного спекания, например, электроимпульсное (искровое) плазменное спекание (ЭИПС). Это связано с возможностью сокращения времени спекания и сохранения в спеченных образцах размера зерен, близкого к размеру ча-

стиц исходного порошка. В последние годы возрастает интерес исследователей к изучению возможностей метода ЭИПС для спекания керамики на основе Si_3N_4 [3, 4].

Также повышаются требования к шихте как фактору, определяющему однородность и физико-механические свойства образцов керамики. Помимо традиционных методов помола и смешения для подготовки шихтовых смесей, возрастает популярность методов “мокрой” химии, обеспечивающих более высокую однородность смешивания [5–7]. При этом остается актуальной задача поиска оптимального состава спекающей добавки с целью получения плотной керамики на основе Si_3N_4 с улучшенными физико-механическими свойствами [8, 9].

Результаты недавних исследований продемонстрировали, что методы “мокрой” химии в сочетании с ЭИПС позволяют получать образцы керамики с плотной и однородной микроструктурой, в т.ч. с небольшим количеством спекающей добавки (вплоть до 3 мас. %) при обеспечении достаточной равномерности ее распределения в шихте [10, 11].

Цель работы заключалась в проведении синтеза шихтовых смесей на основе Si_3N_4 с 3 мас. % спекающей добавки состава $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ и получении из нее образцов керамики методом ЭИПС, а также исследовании их механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись порошковые смеси на основе промышленного порошка Si_3N_4 с добавкой Y_2O_3 и Al_2O_3 в количестве 3 мас. % в стехиометрических соотношениях, соответствующих иттрий-алюминиевому перовскиту YAlO_3 (YAP), иттрий-алюминиевому оксиду в моноклинной модификации $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) и иттрий-алюминиевому гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). В качестве исходного материала использовался порошок Si_3N_4 (производитель ABCR GmbH, Германия) с размером частиц <5 мкм и содержанием не менее 90 мас. % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Синтез порошковых смесей проводился методами “мокрой” химии [7].

Порошковая смесь I-G была изготовлена методом распылительной сушки с использованием смеси зольей $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12}$ и $\text{Y}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ с порошком Si_3N_4 . Золь $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12}$ получали растворением в азотной кислоте предварительно гидролизованного изопропилата алюминия. Золь $\text{Y}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ получали диспергированием в уксусной кислоте нанопорошка оксида иттрия,

полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Водная суспензия содержала 52.5 мас. % в пересчете на твердую фазу Si_3N_4 и YAG. Для стабилизации дополнительно вводили 1.5 мас. % полиакрилата аммония. После перемешивания в планетарной мельнице Pulverisette 6 шарами из оксида иттрия суспензия была высушена методом распылительной сушки при температуре 150°C.

Три порошковых смеси были изготовлены методом Печини с добавлением лимонной кислоты (II). К смеси растворов нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “ч.”), взятых в стехиометрических соотношениях, соответствующих соединениям YAG (для смеси II-G), YAP (II-P) и YAM (II-M), добавляли раствор лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”) и перемешивали при 80°C. Количество лимонной кислоты выбиралось равным суммарному количеству нитрат-ионов. К полученной смеси добавляли 97 мас. % порошка Si_3N_4 (в пересчете на состав $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$) и высушивали при постоянном перемешивании при температуре 120°C до состояния густого геля. Полученный гель отжигали при температуре 300°C в течение 1 ч.

Образцы керамики получали методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model SPS-625 в вакууме. Порошковые смеси помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 10.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока (до 3 кА). ЭИПС проводили при механической нагрузке 70 МПа до окончания процесса усадки порошковых смесей. Нагрузка к пресс-форме прикладывалась одновременно с началом нагрева. Скорость нагрева составляла 50°C/мин. Изотермическая выдержка при температуре спекания не применялась. Температуру в процессе спекания измеряли оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности пресс-формы. Охлаждение образцов проводилось в свободном режиме. Для удаления с поверхности образцов остатков графитовой фольги их отжигали в воздушной печи ЭКПС-10 при температуре 750°C (2 ч).

В процессе ЭИПС с помощью dilatометра установки Dr. Sinter model SPS-625 фиксировалась зависимость усадки порошков от температуры нагрева $L(t)$, которая пересчитывалась в температурную зависимость уплотнения $\rho/\rho_{th}(t)$ в соответствии с процедурой, описанной в работе [12].

Плотность полученных образцов керамики (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Теоретическая плотность композитов

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ оценивалась с учетом содержания в системе 3 мас. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ с использованием теоретических значений плотностей, полученных из банка данных PDF-2. При расчете теоретической плотности (ρ_{th}) образцов плотность Si_3N_4 принималась равной 3.190 г/см^3 (PDF № 01-071-6479, ICSD № 16752), YAlO_3 — 5.351 г/см^3 (PDF № 00-033-0041), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ — 4.525 г/см^3 (PDF № 04-013-3313), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ — 4.553 г/см^3 (PDF № 00-033-0040). Таким образом, теоретические плотности принимались равными 3.219 , 3.218 и 3.229 г/см^3 для образцов I-G и II-G, II-P и II-M соответственно.

Для последующих исследований поверхность образцов подвергалась шлифовке алмазными дисками на станке Struers Secotom-10.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Качественный фазовый анализ проводился с использованием банка данных ICDD PDF-2 (2012). Микроструктуру образцов изучали с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ) JEOL JSM-6490 и TESCAN Vega 2.

Твердость по Виккерсу (H_V) определяли с помощью микротвердомера Qness 60A+ при нагрузке 20 Н . Минимальный коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) определяли методом Палмквиста на основе измерения максимальных длин трещин от углов отпечатка индентора. При расчетах использовался модуль Юнга, равный 300 ГПа для Si_3N_4 :

$$K_{Ic} = 0.016P \sqrt{\frac{E}{c^3 H_V}}, \quad (1)$$

где c — длина трещины (м), E — модуль Юнга (ГПа), H_V — микротвердость по Виккерсу (ГПа), P — нагрузка (Н).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведена информация о составах и методах синтеза порошковых смесей на основе Si_3N_4 .

Результаты исследований с использованием РЭМ свидетельствуют о высокой степени однородности порошковых смесей и об отсутствии крупных агломератов спекающей добавки (рис. 1).

Дифрактограммы порошковых смесей незначительно отличаются от дифрактограммы исходного порошка Si_3N_4 : в образцах присутствуют кристаллические фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Дифракционные рефлексы, соответствующие оксидным фазам,

Таблица 1. Состав порошковых смесей

Образец	Соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3$ в спекающей добавке
I-G	5 : 3
II-G	
II-P	1 : 1
II-M	1 : 2

Примечание. Доля спекающей добавки в шихте 3 мас. %.

отсутствуют, что позволяет сделать вывод об их аморфном строении. Содержание кристаллической фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ во всех порошковых смесях составляет $10 \pm 1 \text{ мас. \%}$.

Кривые усадки и скорости усадки, а также зависимости уплотнения от температуры для всех образцов приведены на рис. 2. Кривые усадки и скорости усадки, приведенные на рис. 2а, демонстрируют схожую кинетику спекания для всех образцов. Большие абсолютные значения усадки и скорости усадки для образцов II-M и II-P связаны с большим объемом засыпки. Для всех образцов характерная температура начала интенсивной усадки составляет около 1500°C . При температуре около 1700°C скорость усадки начинает снижаться, однако не достигает нулевых значений. При температурах $1730\text{--}1880^\circ\text{C}$ усадка и скорость усадки вновь начинают резко расти, что, по нашему мнению, соответствует началу разложения Si_3N_4 [11]. Исходя из этого предположения за температуру спекания (окончания усадки) принимались точки минимума скорости усадки (отмечены черными треугольниками на рис. 2а). Измеренные значения относительной плотности свидетельствуют о том, что образцы I-G и II-G, температура спекания которых превысила 1910°C , уплотняются до 99% теоретической плотности, а II-P и II-M имеют температуру спекания $1760\text{--}1820^\circ\text{C}$ и относительную плотность около 89 и 95% соответственно (рис. 2б).

Результаты РФА образцов свидетельствуют о том, что они на 100% состоят из фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (PDF 01-071-0623) (см. рис. 3), т.е. о завершившемся фазовом превращении $\alpha \rightarrow \beta$.

На рис. 4 представлены снимки РЭМ образцов керамики. На полированной поверхности образцов II-P и II-M заметны поры размером более 1 мкм .

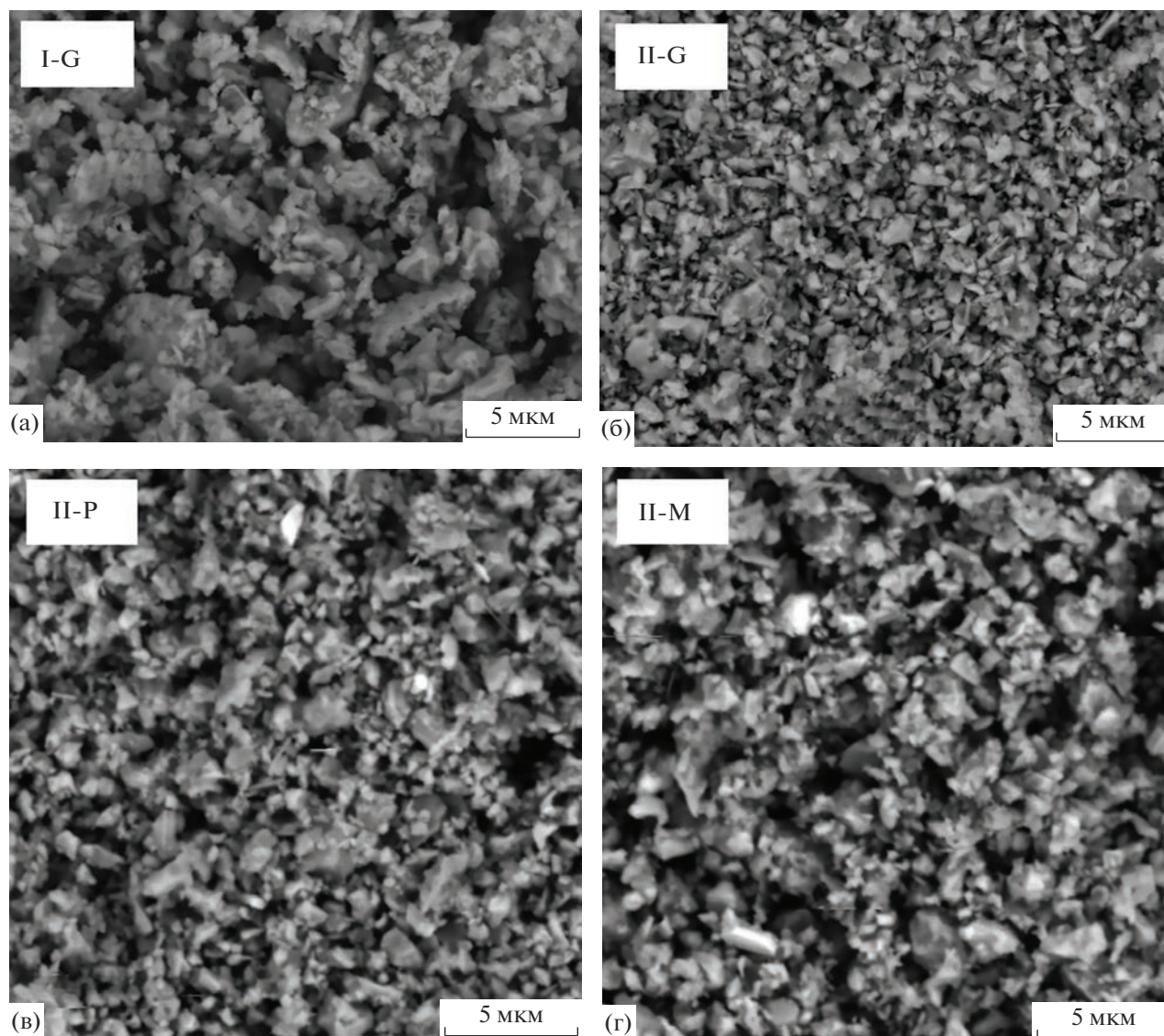


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошковых шихт.

Образец II-G, несмотря на высокое измеренное значение плотности, имеет достаточно заметные поры размером менее 1 мкм в тройных стыках границ зерен. Из рассмотренных образцов только I-G не имеет видимых пор. При этом на границах зерен, особенно в тройных стыках, распределяется стеклообразная (согласно результатам фазового анализа) фаза спекающей добавки. На снимках образцов I-G и II-G ярко выражена неравноосность зерен Si_3N_4 , что характерно для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Температура спекания, значения абсолютной и относительной плотности образцов, а также результаты их механических испытаний приведены в табл. 2.

Результаты измерения механических свойств демонстрируют корреляцию между плотностью и твердостью образцов. Образцы I-G и II-G, обладающие меньшей пористостью, закономерно проявляют сравнимые величины твердости. Трещиностойкость образца I-G заметно выше, чем остальных.

Ранее на основе анализа кинетики спекания шихт на основе Si_3N_4 с 8.5 мас. % оксидной спекающей добавки в стехиометрии YAG было показано, что процесс интенсивной усадки при ЭИПС контролируется вязким (пластическим) течением оксидной фазы [10].

Для анализа кинетики высокоскоростного спекания порошков на стадии интенсивной усадки ($t > 1200^\circ\text{C}$) система рассматривалась в рамках

Таблица 2. Результаты механических испытаний керамических образцов

Образец	$t_s, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\rho/\rho_{th}, \%$	$K_{Ic}, \text{МПа м}^{1/2}$	$H_V, \text{ГПа}$
I-G	1880	3.18 ± 0.02	98.9 ± 0.4	5.1 ± 0.4	15.6 ± 0.3
II-G	1860	3.19 ± 0.01	99.0 ± 0.4	3.8 ± 0.4	16.5 ± 0.5
II-P	1730	2.87 ± 0.02	88.9 ± 0.4	3.7 ± 0.3	9.6 ± 0.6
II-M	1780	3.04 ± 0.02	94.5 ± 0.4	3.5 ± 0.3	13.2 ± 0.5

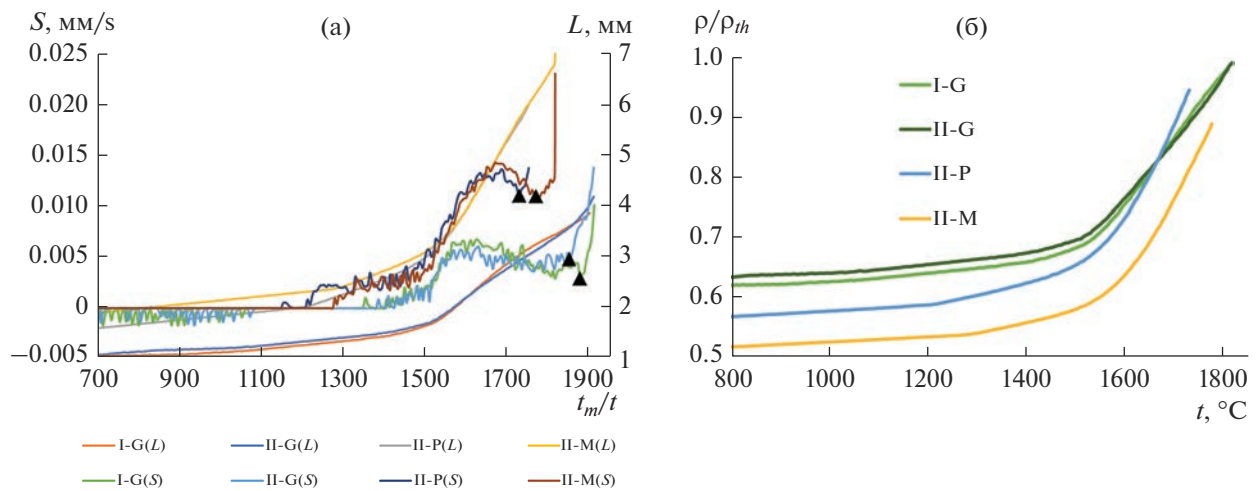


Рис. 2. Графики спекания (а) и уплотнения (б) образцов I-G, II-G, II-P, II-M.

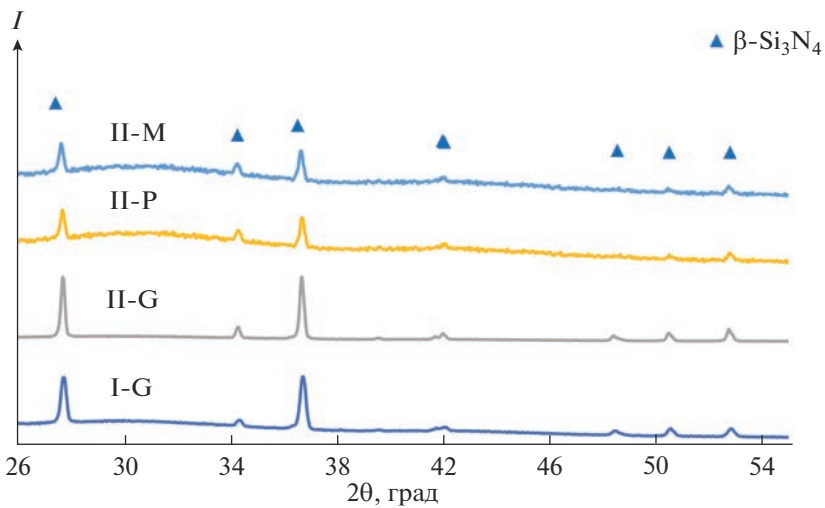


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов I-G, II-G, II-P, II-M.

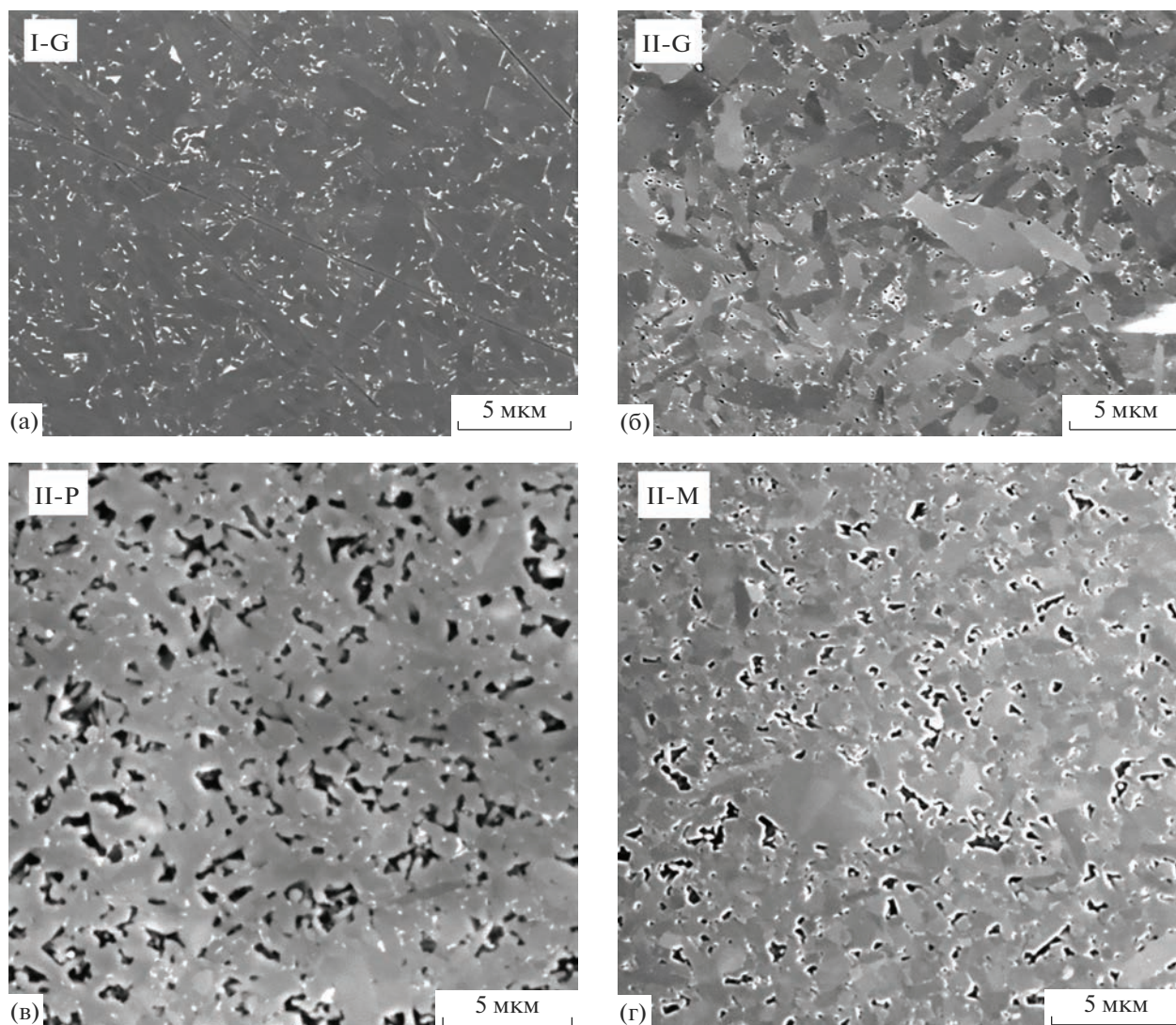


Рис. 4. РЭМ-изображения керамических образцов.

модели диффузионного растворения пор. В этом случае величина энергии активации ЭИПС Q_{S_2} может быть определена по углу наклона зависимости вида [12]:

$$BD \equiv \left(\ln \left(\ln \left(\alpha \frac{\rho}{(\rho - 1)} \right) \right) \right) = f \left(\frac{t_m}{t} \right), \quad (2)$$

где $\alpha = 0.5$ — коэффициент уплотнения прессовки, ρ — относительная плотность, t_m — температура плавления, принимаемая (в зависимости от состава образца) равной температуре плавления YAG, YAM или YAP — 1930, 2020 или 1900°C соответственно.

Зависимости (2) для расчета энергии активации в рамках модели растворения пор для образцов II-G, II-P и II-M представлены на рис. 5.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективная энергия активации ЭИПС (mQ_{S_2}) на стадии интенсивной усадки для образцов I-G и II-G составляет $18 \pm 4kT_m$, а для образцов II-P и II-M — $17 \pm 4kT_m$ и $21 \pm 4kT_m$ соответственно (рис. 5). Несмотря на пересечение доверительных интервалов рассчитанных энергий активации спекания для образцов с добавками YAG, YAM и YAP, средние значения несколько различаются. О различии также свидетельствует явно более крутой вид кривой уплотнения (рис. 2б) для образцов II-M (YAM) и II-P (YAP). Можно предположить, что вязкость расплавов в случае стехиометрии спекающей добавки, соответствующей YAM и YAP, ниже, чем для YAG, что снижает энергию активации спекания. Количественные оценки предложить сложно, т.к. необходимо учитывать вклад окис-

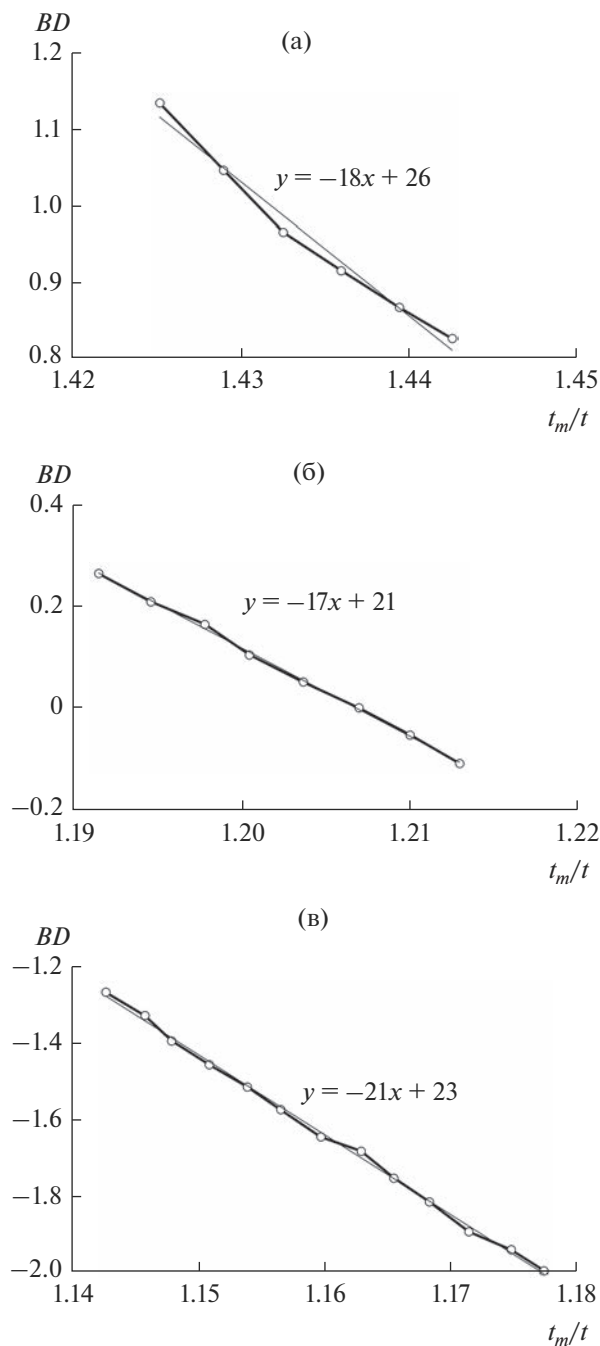


Рис. 5. К анализу энергии активации спекания в рамках модели растворения пор на примере образцов II-G (а), II-P (б), II-M (в).

ленного слоя SiO_2 на поверхности частиц Si_3N_4 исходного порошка [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами Печини и распылительной сушки получены порошковые смеси на основе нанесенной на поверхность частиц Si_3N_4 спекающей до-

бавки состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ в количестве 3 мас. % (в пересчете на оксидную фазу). Соотношение ионов Y^{3+} и Al^{3+} выбрано из расчета существующих стехиометрических фаз иттрий-алюминиевого перовскита YAlO_3 , иттрий-алюминиевого оксида в моноклинной модификации $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Методом ЭИПС получены образцы керамики, состоящие из кристаллических частиц $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Наибольшая твердость ($H_V = 16.5 \pm 0.5$ ГПа) достигнута для образца, спеченного при температуре 1860°C , а наибольшая трещиностойкость ($K_{Ic} = 5.1 \pm 0.4$ Мпа $\text{м}^{1/2}$) при твердости $H_V = 15.6 \pm 0.3$ ГПа достигнута для образца, спеченного при температуре 1880°C . Порошковые смеси для данных образцов содержали 3 мас. % спекающей добавки в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

С использованием модели диффузионного растворения пор показано, что образцы, содержащие спекающую добавку, соответствующую YAlO_3 и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, имеют меньшую энергию активации спекания, чем образцы, содержащие спекающую добавку в стехиометрии $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60084.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tatarkova M., Tatarko P., Sajgalik P. Si_3N_4 Ceramics, Structure and Properties // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. V. 2. P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00021-7>
2. Klemm H. Silicon Nitride for High-Temperature Applications // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 6. P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
3. Zamula M.V., Kolesnichenko V.G., Stepanenko A.V., Tyshchenko N.I., Shyrokov O.V., Borodianska H.Yu., Ragulya A.V. Phase Transformations and Consolidation of Si_3N_4 Ceramics Activated with Yttrium and Silicon Oxides in Spark Plasma Sintering // Powder Metall. Met. Ceram. 2022. V. 60. P. 672–684. <https://doi.org/10.1007/s11106-022-00288-8>
4. Yu J.-J., Sun S.-K., Wei W.-X., Guo W.-M., Plucknett K., Lin H.-T. Continuous and Symmetric Graded Si_3N_4 Ceramics Designed by Spark Plasma Sintering at 15 MPa // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 13. P. 16703–16706. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.05.148>
5. Ye C., Yue X., Zong H., Liao G., Ru H. In-situ Synthesis of $\text{YAG@Si}_3\text{N}_4$ Powders with Enhanced Mechanical Properties // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 813–821. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.064>

6. *Ceja-Cardenas L., Lemus-Ruiz J., Jaramillo-Vigueras D., de la Torre S.D.* Spark Plasma Sintering of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ Ceramics with Al_2O_3 and Y_2O_3 as Additives and Its Morphology Transformation // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 501. № 2. P. 345–351.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.102>
7. *Андреев П.В., Алексеева Л.С., Ростоккина Е.Е., Дрожжилкин П.Д., Балабанов С.С., Мурашов А.А., Каразанов К.О.* Синтез порошковых композитов на основе Si_3N_4 для электроимпульсного плазменного спекания керамики // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 10. С. 1134–1140.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100013>
8. *Ким К.А., Лысенков А.С., Федоров С.В., Петракова Н.В., Фролова М.Г., Перевислов С.Н., Каргин Ю.Ф.* Изучение влияния спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (48 : 52 мас. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе Si_3N_4 // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 908–916.
<https://doi.org/10.1134/s0020168522080040>
9. *Perevislov S.N.* Investigation of the Phase Composition and Analysis of the Properties of Sintered and Hot-Pressed Materials Based on Silicon Nitride // *Refract. Ind. Ceram.* 2022. V. 63. P. 66–73.
<https://doi.org/10.1007/S11148-022-00682-0>
10. *Андреев П.В., Дрожжилкин П.Д., Ростоккина Е.Е., Балабанов С.С., Алексеева Л.С., Болдин М.С., Мурашов А.А., Щербак Г.В., Гребенев В.В., Каразанов К.О.* Изготовление керамических композитов на основе порошка нитрида кремния с осажденной спекающей добавкой // *Перспективные материалы.* 2022. № 8. С. 76–88.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-8-76-88>
11. *Andreev P.V., Drozhilkin P.D., Alekseeva L.S., Smetanina K.E., Rostokina E.E., Balabanov S.S., Boldin M.S., Murashov A.A., Shcherbak G.V.* Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 Ceramics with $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (3–10 wt. %) as Sintering Additive // *Coatings.* 2023. № 13. P. 240.
<https://doi.org/10.3390/coatings13020240>
12. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С.* Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1508005X>
13. *Falk L.K.L.* Microstructural Development during Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1997. V. 17. P. 983–994.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00198-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00198-7)

УДК 546.06,620.193

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2023 г. Л. С. Алексеева¹, *, А. В. Нохрин¹, А. И. Орлова¹, М. С. Болдин¹,
А. В. Воронин¹, А. А. Мурашов¹, В. Н. Чувильдеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 08.07.2023 г.

Принята к публикации 15.08.2023 г.

Оксид $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой минерала граната получен методом соосаждения после отжига при 1000°C. На его основе методом электроимпульсного плазменного спекания получена мелкозернистая керамика. Относительная плотность керамики составила 99.1%. Изучена химическая устойчивость полученных керамических образцов в статическом режиме при 90°C в дистиллированной и минеральной воде, а также в слабокислой и слабощелочной средах. Достигнутые минимальные скорости выщелачивания Y и Nd составили $\sim 10^{-6}$ – 10^{-10} г/(см² сут). Изучено влияние контактной среды на скорость и механизм выщелачивания неодима и иттрия из керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ в течение 42 сут.

Ключевые слова: минералоподобные матрицы, гранат, керамика, гидролитические испытания, механизм выщелачивания

DOI: 10.31857/S0002337X23080018, EDN: XNKEQQ

ВВЕДЕНИЕ

Иммобилизация актиноидной и редкоземельной фракций высокоактивных компонентов радиоактивных отходов (РАО) является одной из важных задач современной радиохимии. В настоящее время основной концепцией обращения с РАО является их остекловывание. Однако содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в стекле (в пересчете на оксиды) может достигать всего ~10 мас. % [1], а дальнейшее увеличение концентрации приводит к выделению кристаллических фаз, способствуя девитрификации [2, 3].

Альтернативным подходом обращения с актиноидной и редкоземельной фракциями РАО является их иммобилизация в неорганические соединения со структурами природных минералов, характеризующиеся высокой термической, термомеханической, радиационной и химической устойчивостью. Для решения этой задачи активно исследуются полифазный композит Синрок [4–6], однофазные соединения со структурами граната [7–18], цирконолита [5, 19–21], муратаита [22–24], пироклора [7, 25–27], коснарита [28–31], монацита [8, 29, 32, 33] и др. Выбор керамической матрицы основан на структурных свойствах и принципах

изоморфного включения элементов, различных по заряду, размеру, химической природе.

Структура граната является одной из перспективных матриц для иммобилизации актиноидной и редкоземельной фракций РАО. Гранаты представляют собой группу минералов с общей формулой $B_3^{2+}R_2^{3+}(XO_4)_3$. Структура граната устойчива в широком диапазоне катионных замещений во всех кристаллографических позициях. Позиция катиона B^{2+} может быть занята катионами Mg, Fe, Mn, Ca, актиноидов (в т.ч. Pu(IV)), 4–16 мас. % [10, 11]) и РЗЭ; позиция катиона R^{3+} – катионами Al, Fe, Cr, Ga; позиция катиона X – катионами Al, Fe, Ga, Si [8, 11]. Таким образом, структура граната может служить матрицей для иммобилизации актиноидной и редкоземельной фракций РАО сложного состава, включая катионы актиноидов и лантаноидов различного радиуса и степени окисления. Кроме того, соединения со структурой граната имеют высокую гидролитическую и радиационную стабильность [8, 9, 12–15, 18].

В работе [9] изучена гидролитическая устойчивость соединения $Y_{2.8853}Sm_{0.1024}Pu_{0.0092}Al_5O_{12}$ в бидистиллированной воде при 90°C в течение 14 сут

непосредственно после синтеза и после аморфизации. Скорости выщелачивания Y и ^{244}Cm увеличивались на порядок после аморфизации и составляли 10^{-5} – 10^{-6} г/(см² сут). В работе [15] исследована гидролитическая устойчивость соединения $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в гидротермальных условиях (при 100, 200, 300°C) в дистиллированной воде. Скорости выщелачивания Y и Nd составили 10^{-7} – 10^{-8} г/(см² сут). При повышении температуры эксперимента скорости выщелачивания катионов растут примерно на 2–2.5 порядка при 100°C и еще на 1 порядок при 200 и 300°C. В работе [18] изучалась химическая устойчивость соединений $(\text{Ca}_{2.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Zr}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ и $(\text{Ca}_{1.5}\text{GdTh}_{0.5})(\text{ZrFe})\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ при 150°C в дистиллированной воде и 0.01 М HCl. Показано, что достигнутые на 30 сут скорости выщелачивания в 0.01 М HCl выше на 2–3 порядка для Gd и Th и на 5 порядков для Ce, чем в дистиллированной воде.

Целью работы являлось исследование химической устойчивости в различных средах керамики на основе оксида $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Nd) со структурой граната – потенциальной керамической матрицы для иммобилизации РЗЭ и минор-актиноидов (Am, Cm), в частности. Неодим использовался в качестве химического и структурного аналога трехвалентных актиноидов (Am, Cm) и лантаноидов цериевой группы.

Для получения соединения $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ использовали метод соосаждения, а для получения керамики – метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), представляющего собой новый способ высокоскоростного горячего прессования [29]. Технология ЭИПС позволяет достигать высокой относительной плотности керамики за существенно меньшие времена процессов и при более низких температурах по сравнению с традиционными методами горячего прессования или свободного спекания [29]. Это обеспечивает условия для повышения технологичности и эффективности работы с ядерными материалами, а также позволяет минимизировать процесс диссоциации опасных компонентов с поверхности керамических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошка $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната к смеси растворов нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”), неодима ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “ч.”), взятых в стехиометрических количествах, при постоянном интенсивном перемешивании постепенно прибавляли 5%-ный водный раствор аммиака до pH 8. По-

лученный гель выпаривали при 90°C, а сухой остаток последовательно отжигали при температурах 300, 500, 800 и 1000°C в течение 6 ч на каждой стадии.

Фазовый состав порошка и керамики определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-7000 (фильтрованное CuK_α -излучение).

Для получения керамики использовали установку Dr. Sinter model SPS-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12 мм и нагревали со скоростью $v_n = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$ за счет пропуска миллисекундных импульсов постоянного электрического тока большой мощности (до 3 кА) в условиях приложения одноосного давления. Температура спекания измерялась с помощью пирометра Chino IR-АН, сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. Спекание осуществляли в вакууме (6 Па). Точность определения температуры составляла $\pm 10^\circ\text{C}$, точность поддержания давления – 1 МПа. Величина усадки (L), соответствующей изменению высоты прессовки, и величина линейной скорости усадки порошков (S) контролировали с помощью dilatометра Futaba Pulscale SMM151A, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание керамики проводили при $t = 1400^\circ\text{C}$ и $p = 70$ МПа. Изотермическая выдержка при температуре спекания отсутствовала.

Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA. Для оценки параметров микроструктуры образцов использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6490.

Химическую устойчивость керамики исследовали методом выщелачивания в статическом режиме в течение 42 сут. Испытания проводили при температуре 90°C в дистиллированной и минеральной (химический состав, мг/л: $\text{SO}_4^{2-} - <25$, $\text{HCO}_3^- - 300$ – 400 , $\text{Cl}^- - <10$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 100$ – 160 , $\text{Ca}^{2+} - <25$, $\text{Mg}^{2+} - <10$) воде, слабокислом (0.01 М HCl) и слабощелочном (0.01 М NaOH) растворах. Концентрацию Nd в пробах определяли с помощью масс-спектрометра (МС) высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) ELEMENT 2 по внешней градуировке. Градуировку проводили по растворам многоэлементного стандарта ICP-MS-68A-A High-Purity Standards и с помощью времяпролетного масс-спектрометра iDplus Performance.

В процессе эксперимента рассчитывали нормализованную потерю массы по формуле

$$NL_i = a_{ki}/(M_{0i}S), \quad (1)$$

где NL_i — нормализованная потеря массы элемента i , г/см²; a_{ki} — масса компонента i , перешедшего в раствор в процессе выщелачивания, г; M_{0i} — массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S — площадь поверхности образца, см².

Скорость выщелачивания R_i рассчитывали по формуле

$$R_i = NL_i / \tau_n, \quad (2)$$

где τ_n — промежуток времени, сут.

Для определения механизма выщелачивания катионов из керамики использовали модель де Гроота-ван дер Слоота [34], которую можно представить в виде уравнения

$$\lg B_i = A \lg \tau + \text{const}, \quad (3)$$

где B_i — общий выход элемента (Nd, Y) из образца за время контакта с водой, мг/м²; τ — время контакта, сут.

Величина B_i рассчитывалась по формуле

$$B_i = C_i(L/S) \sqrt{\tau_n} / (\sqrt{\tau_n} - \sqrt{\tau_{n-1}}), \quad (4)$$

где C_i — концентрация элемента в растворе к концу n -го периода, мг/л; L/S — отношение объема раствора к площади поверхности образца, л/м²; τ_n — суммарное время контакта на период n , сут; и τ_{n-1} — время контакта до начала периода n , сут.

Значениям коэффициента A в уравнении (3) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: <0.35 — вымывание с поверхности компаунда; 0.35–0.65 — диффузия из внутрен-

них слоев; >0.65 — растворение поверхностного слоя компаунда [35, 36].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1), после отжига при 1000°C полученное соединение кристаллизовалось в ожидаемой структуре граната и относилось к пр. гр. $Ia\bar{3}d$ (PDF 00-0033-0040). Примесные фазы в синтезированных порошках не выявлены. Теоретическая рентгенографическая плотность соединения составляет $\rho_{th} = 4.76$ г/см³.

Температурные зависимости усадки и скорости усадки порошков $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_3O_{12}$ представлены на рис. 2. Температурные зависимости $L(t)$ имеют обычный трехстадийный характер. Как видно из рис. 2, стадия интенсивной усадки порошков лежит в интервале температур от 1020 до 1360°C. Максимальная линейная скорость усадки наблюдается при $t = 1270$ – 1310 °C и составляет $S_{max} = 0.009$ мм/с.

После спекания в составе керамических образцов наблюдали появление примесной фазы (не более 3 об. %), изоструктурной фазе перовскита $YAlO_3$ (PDF 00-0033-0041) (рис. 1). Спеченные образцы имели мелкозернистую микроструктуру (рис. 3) со средним размером зерна граната (темно-серые области) ~1–10 мкм, размер частиц примесной фазы перовскита (светло-серые частицы) составлял ~1–2 мкм. Также в структуре наблюдается остаточная пористость — черные области разме-

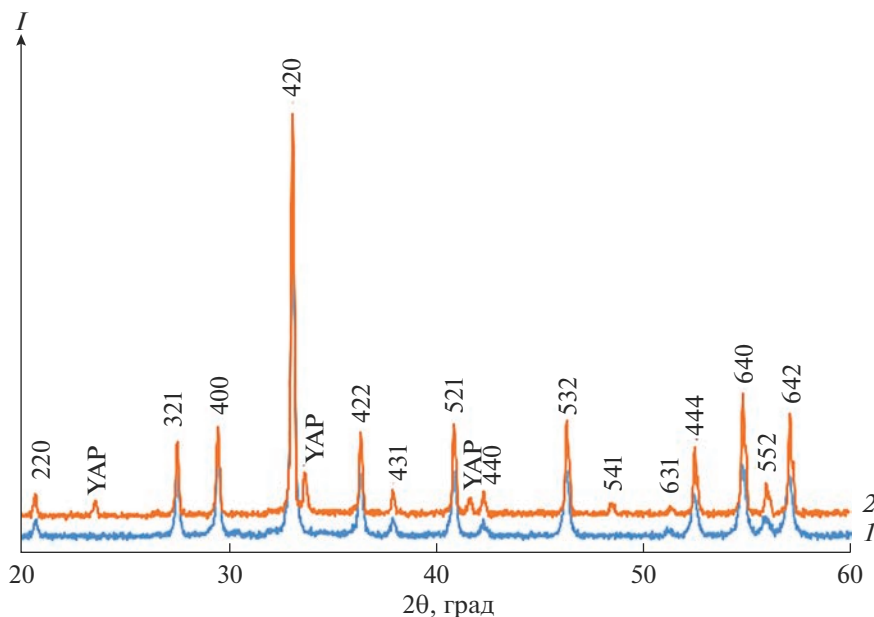


Рис. 1. Дифрактограммы порошка (1) и керамики (2) $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_3O_{12}$.

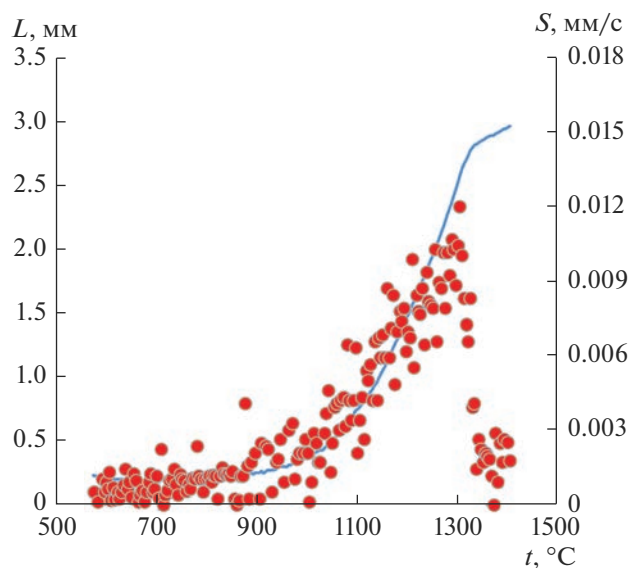


Рис. 2. Зависимости усадки и скорости усадки порошков $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ от температуры нагрева.

ром $\sim 0.5\text{--}1$ мкм. Относительная плотность спеченных образцов составляет $\sim 99.1\%$.

Керамические образцы $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ исследовали на химическую устойчивость в дистиллированной и минеральной воде, слабокислом (0.01 M HCl) и слабощелочном (0.01 M NaOH) растворах. Минимальные достигнутые на 42 сут скорости выщелачивания неодима и иттрия из образцов $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ представлены в табл. 1. Зависимости нормализованной потери массы NL_i и скорости выщелачивания R_i от времени испытания τ приведены на рис. 4. Проведенные исследования показывают, что содержание иттрия и неодима в водных пробах после выщелачивания в слабощелочной среде было ниже предела обнаружения методом ИСП-МС. Важно также подчеркнуть, что достигнутые скорости выщелачивания характеризуют исследуемые керамические образцы как обладающие высокой гидролитической устой-

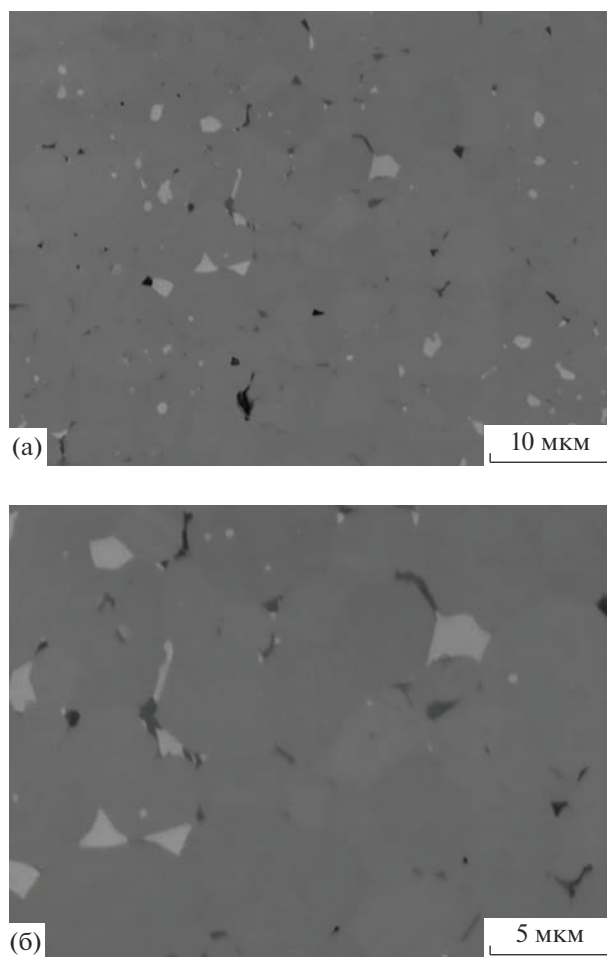


Рис. 3. Микроструктура керамики YAG:Nd при различных увеличениях.

чивостью. Наименьшая скорость выщелачивания достигается при испытаниях в слабощелочной среде и минеральной воде (табл. 1), что косвенно может свидетельствовать о высокой устойчивости исследуемых соединений в условиях реального захоронения. Сравнение полученных значений R с известными данными [18, 26, 37, 38] позволяет ха-

Таблица 1. Нормализованные потери массы NL и скорости выщелачивания R иттрия и неодима из керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$, достигнутые на 42 сут

Контактная среда	NL , г/см ²		R , г/(см ² сут)	
	Y	Nd	Y	Nd
Дистиллированная вода	4.23×10^{-7}	2.04×10^{-7}	1.01×10^{-8}	6.48×10^{-9}
Минеральная вода	3.37×10^{-8}	1.19×10^{-8}	7.36×10^{-10}	2.67×10^{-10}
0.01 M HCl	2.88×10^{-4}	3.43×10^{-4}	8.33×10^{-6}	6.2×10^{-6}
0.01 M NaOH	$<8.95 \times 10^{-9}$	$<8.84 \times 10^{-9}$	$<2.13 \times 10^{-10}$	$<2.1 \times 10^{-10}$

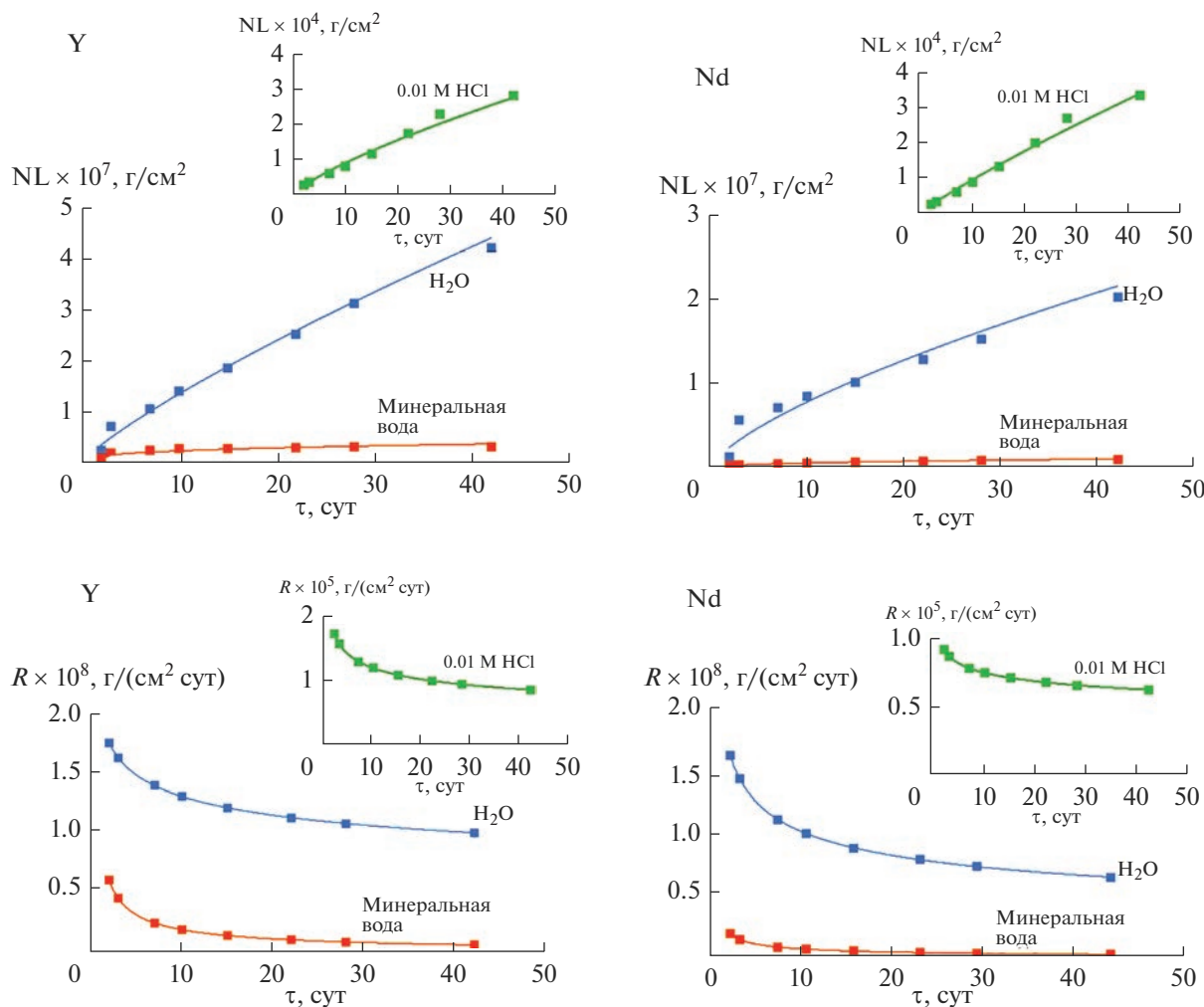


Рис. 4. Зависимости нормализованной потери массы NL_i и скорости выщелачивания R_i иттрия и неодима от времени τ после выдержки в дистиллированной воде, минеральной воде, слабокислой среде.

рактизовать исследуемые образцы как обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Следует отметить, что из-за наличия пор реальная площадь поверхности S исследуемых керамических образцов больше, чем теоретическая величина, которая рассчитана исходя из данных о геометрических размерах образцов (рис. 3). Поэтому, по нашему мнению, представленные на рис. 4 и в табл. 1 результаты испытаний на выщелачивание характеризуют предельную величину R для данного соединения. Фазовый состав после испытаний не изменился (рис. 5), однако наблюдалось незначительное снижение содержания примесной фазы $YAlO_3$ (до 2 об. %).

Представленные на рис. 6 микрофотографии свидетельствуют об отсутствии изменений микроструктуры поверхности керамики после испытаний в дистиллированной и минеральной воде, а

также в слабощелочной среде. После испытаний в 0.01 М HCl наблюдалось практически полное исчезновение частиц примесной фазы $YAlO_3$ (светло-серые зерна), а также образование микропор преимущественно по границам зерен.

Исходя из данных РФА и РЭМ одной из причин резкого увеличения скорости выщелачивания в кислой среде является растворение фазы перовскита в поверхностном слое керамики. Тем не менее, наличие бентонитового буфера в хранилище, дающего щелочную реакцию, обеспечит наибольшую устойчивость исследуемых матриц к выщелачиванию.

В соответствии с формулой (3), для определения механизма выщелачивания неодима из керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ построили зависимость коэффициента B от времени эксперимента τ в логарифмических координатах (рис. 7). По углу наклона

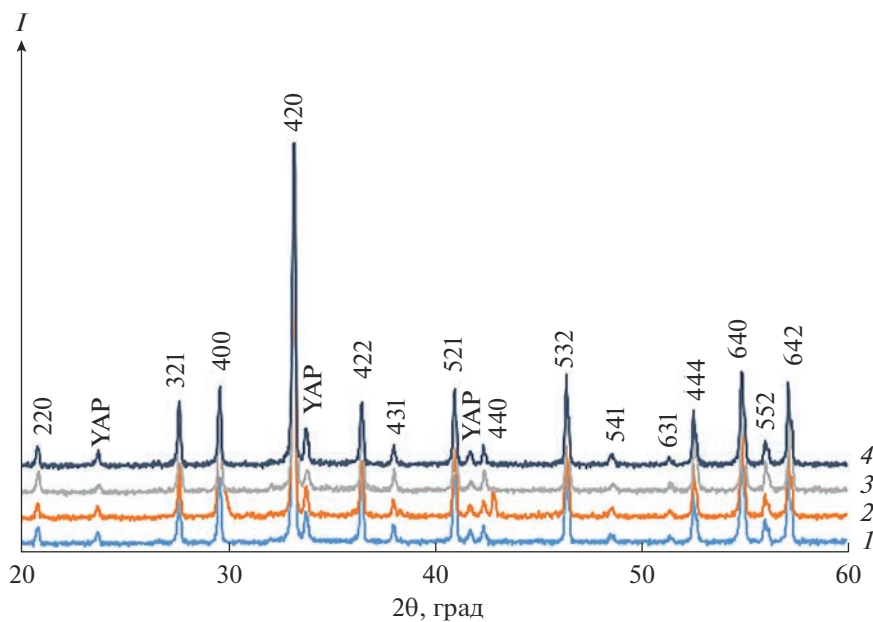


Рис. 5. Дифрактограммы керамики YAG:Nd после испытаний в дистиллированной воде (1), минеральной воде (2), слабокислом (3) и слабощелочном (4) растворах.

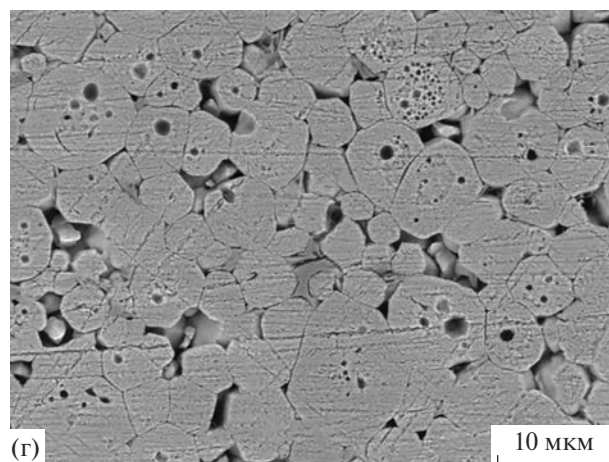
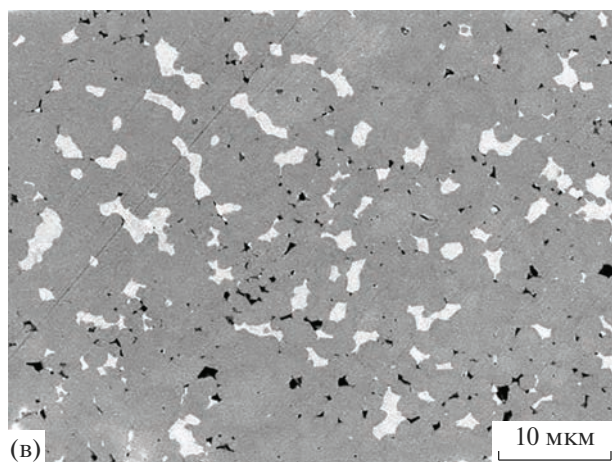
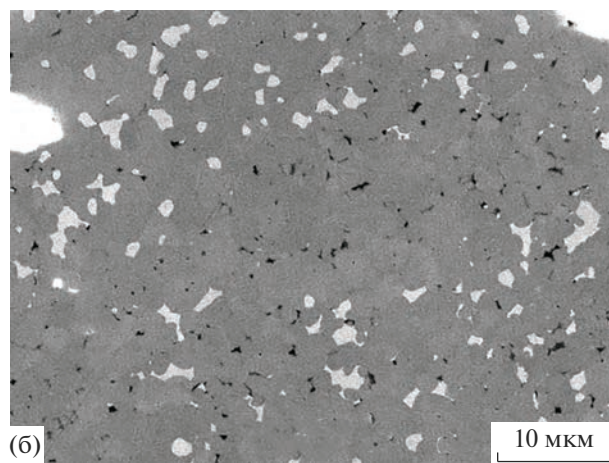
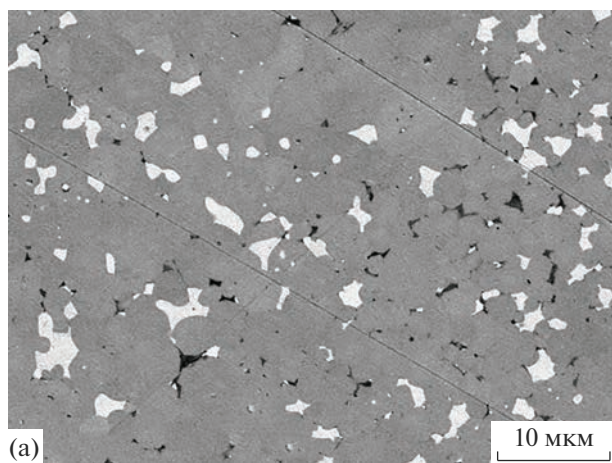


Рис. 6. Микроструктура керамики YAG:Nd после испытаний в дистиллированной (а) и минеральной (б) воде, слабокислой (в) и слабощелочной (г) средах.

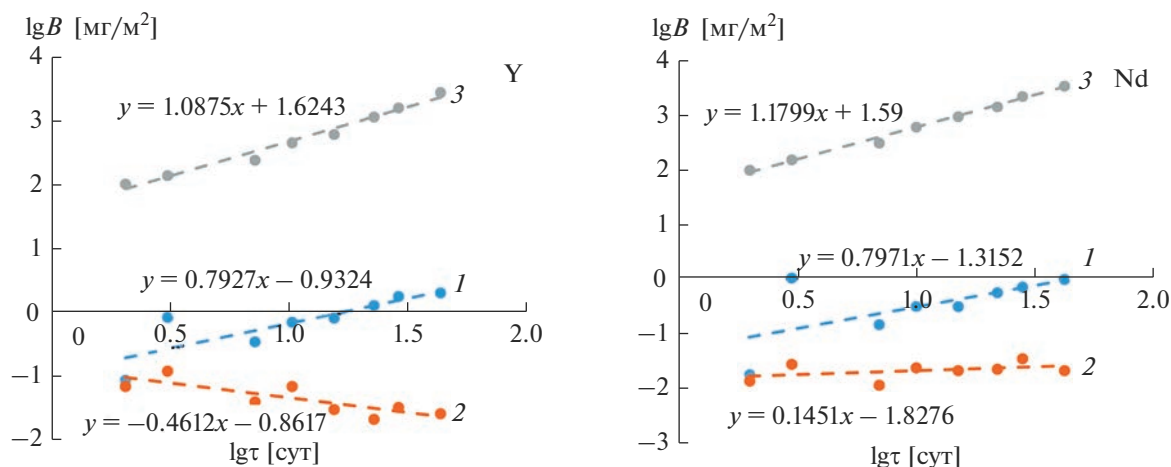


Рис. 7. Логарифмические зависимости выхода Y и Nd от времени контакта с дистиллированной (1), минеральной (2) водой и слабокислой средой (3).

зависимости $\ln B - \ln \tau$ были определены значения коэффициента A , зависящего от механизма выщелачивания. Из представленных на рис. 7 данных видно, что выщелачивание Y и Nd в слабокислой среде и дистиллированной воде происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, т.к. коэффициент A составляет ~ 0.8 (для дистиллированной воды) и $\sim 1.1-1.2$ (для слабокислой среды). Выщелачивание Y и Nd из мелкозернистой керамики YAG:Nd в минеральной воде происходит за счет вымывания с поверхности керамики (коэффициент A составляет -0.46 и ~ 0.15 соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предельная скорость выщелачивания иттрия и неодима из мелкозернистой керамики $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_3O_{12}$ на 42 сутки в минеральной воде и слабощелочной среде не превышала $\sim 7.4 \times 10^{-10}$ г/(см² сут). В слабокислой среде скорость выщелачивания Y и Nd составляет 8.33×10^{-6} и 6.2×10^{-6} г/(см² сут) соответственно. Увеличение скорости выщелачивания катионов в слабокислой среде, по-видимому, связано с растворением в поверхностном слое примесной фазы перовскита, которая образуется при спекании керамики.

Установлено, что выщелачивание Y и Nd в слабокислой среде и дистиллированной воде происходит за счет растворения поверхностного слоя керамики, а в минеральной воде — за счет вымывания элементов с поверхности керамики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-21-00145 Росатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crum J.V., Vienna J.D. Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Materials and Nuclear Industries XII // Ceram. Trans. 2008. V. 207. P. 3–8. <https://doi.org/10.1002/9780470538371.ch4>
2. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Под ред. Вашмана А.А., Полякова А.С. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
3. Стефановский С.В., Стефановская О.И., Семенова Д.В. Фазовый состав и структура стекломатериалов на натрий-алюмофосфатной основе, содержащих оксиды редкоземельных элементов // Радиоактивные отходы. 2018. № 1(2). С. 97–101.
4. Hsieh Y.-H., Humphry-Baker S.A., Horlait D., Gregg D.J., Vance E.R., Lee W.E. Durability of Hot Uniaxially Pressed Synroc Derivative Wasteform for EURO-GANEX Wastes // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 43–53. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.006>
5. Vance E.R., Jostons A., Day R.A. Excess Pu Disposition in Zirconolite-Rich Synroc // MRS Symp. Proc. Pittsburgh: MRS, 1996. V. 412. P. 41–47. <https://doi.org/10.1557/PROC-412-41>
6. Solomah A.G., Sridhar T.S., Jones S.C. Immobilization of Uranium-Rich High-Level Radioactive Waste in Synroc-FA // Adv. Ceram. 1986. V. 20. P. 259–265.
7. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Лившиц Т.С., Стефановский С.В., Лукиных А.Н., Юнг Р.Ч. Искусственные минералы со структурой пироклора и граната: матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов // Геохимия. 2010. № 1. С. 3–16.
8. Potanina E., Golovkina L., Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N. Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by “Wet” Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.014>
9. Томилин С.В., Лизин А.А., Лукиных А.Н., Лившиц Т.С. Радиационная и химическая устойчивость алюмоиттриевого граната // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 2. С. 162–165.

10. Burakov B.E., Anderson E.B. Plutonium Future – The Science // AIP Conf. Proc. Melville, NY. 2000. P. 159–160.
<https://doi.org/10.1063/1.1292241>
11. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изменение окружающей среды и климата: природные и связанные с ними техногенные катастрофы. Т. 5. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН; ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
12. Лившиц Т.С., Лизин А.А., Джанг Дж., Юинг Р.Ч. Аморфизация редкоземельных алюминатных гранатов при ионном облучении и распаде примеси ^{244}Cm // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 4. С. 297–309.
13. Лившиц Т.С. Устойчивость искусственных ферритных гранатов с актиноидами и лантаноидами в водных растворах // Геология руд. месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 535–547.
14. Лукиных А.Н., Томилин С.В., Лизин А.А., Лившиц Т.С. Радиационная и химическая устойчивость синтетической керамики на основе ферритного граната // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 4. С. 375–379.
15. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Орлова А.И., Чувильдеев В.Н. Гидролитическая устойчивость керамики на основе $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната в гидротермальных условиях // Неорганич. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 918–922.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080170>
16. Zhang S., Wang L., Xu B., Liu J., Luo S., Ji S., Ding Y., Zhang L., Ma J., Duan T. Rapid Synthesis of Nd-Doped $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Garnet Waste Forms by Microwave Sintering // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21924–21933.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.210>
17. Konovalov E.E., Lastov A.I., Nerozin N.A. On Immobilization of High-Level Waste in an Y–Al Garnet-Based Cermet Matrix in SHS Conditions // Nucl. Eng. Technol. 2015. V. 1. № 2. P. 103–106.
<https://doi.org/10.1016/j.nucet.2015.11.021>
18. Yudin S.V., Osherova A.A., Dubinin A.V., Zotov A.V., Stefanovsky S.V. Corrosion Study of Actinide Waste Forms with Garnet-Type Structure // Proc. of Symp. “Sci. Basis for Nucl. Waste Management XXVIII”. Warrendale: MRS, 2004. V. 824. P. 287–292.
19. Zhong M.-X., Walkley B., Bailey D.J. et al. Synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_7$ Zirconolite Ceramics for Plutonium Disposition // J. Nucl. Mater. 2021. V. 556. P. 153198.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153198>
20. Blackburn L.R., Sun S.-K., Lawson S.M., Blackburn L.R., Ding H., Wang S.-Q., Bao W.-C., Gardner L.J., Sun S.-K., Stennett M.C., Corkhill C.L., Hyatt N.C. Synthesis and Characterisation of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{ZrTi}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_7$: Analogue Zirconolite Wasteform for the Immobilisation of Stockpiled UK Plutonium // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 5909–5919.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.066>
21. Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C., Kozelisky A.E., Sell R.L., Elovich R.J., Buchmiller W.C. Radiation Damage Effects in Candidate Titanates for Pu Disposition: Zirconolite // J. Nucl. Mater. 2008. V. 372. P. 16–31.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.278>
22. Stefanovsky S.V., Yudin S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. Characterization of Modified Murataite Based Ceramics as a Perspective Hosts for Actinides, Fission, and Corrosion Products of HLW // J. Nucl. Mater. 2020. V. 529. P. 151958.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151958>
23. Стефановский С.В., Пташкин А.Г., Князев О.А., Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Лапина М.И. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение торий-содержащей муратаитовой керамики // ФХОМ. 2007. № 4. С. 68–77.
24. Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Степановская О.И., Калмыков С.Н., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Данилов С.С., Юдинцев С.В., Мясоедов Б.Ф. Изучение методом РФЭС керамик на основе муратаита, содержащих лантаниды // Радиохимия. 2021. Т. 63. С. 572–581.
<https://doi.org/10.31857/S0033831121060095>
25. Wang Z., Zhu C., Wang H., Wang M., Liu C., Yang D., Li Y. Preparation and Irradiation Stability of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Pyrochlore High-Entropy Ceramic for Immobilization of High-Level Nuclear Waste // J. Nucl. Mater. 2023. V. 574. P. 154212.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154212>
26. Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Perevalov S.A., Myasoedov B.F. Immobilization of Actinides in Pyrochlore-Type Matrices Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Comp. Rend. Chim. 2007. V. 10. № 10–11. P. 1128–1130.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.04.011>
27. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Величкин В.И., Лукиных А.Н., Томилин С.В., Лизин А.А., Стефановский С.В. Влияние аморфизации на изоляционные свойства пирохлоровой матрицы актинидов // Радиохимия. 2009. Т. 5. С. 462–468.
28. Куражковская В.С., Орлова А.И., Быков Д.М. Инфракрасная спектроскопия и строение тригональных ортофосфатов циркония с лантаноидами и актиноидами // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 6. С. 1013–1019.
29. Orlova A.I. Crystalline Phosphates for HLW Immobilization – Composition, Structure, Properties and Production of Ceramics. Spark Plasma Sintering as a Promising Sintering Technology // J. Nucl. Mater. 2022. V. 559. P. 153407.
30. Bykov D.M., Konings R.J.M., Apostolidis C., Hen A., Colineau E., Wissb T., Raison P. Synthesis and Investigation of Neptunium Zirconium Phosphate, a Member of the NZP Family: Crystal Structure, Thermal Behaviour and Mossbauer Spectroscopy Studies // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11626–11635.
<https://doi.org/10.1039/C7DT02110K>
31. Быков Д.М., Орлова А.И., Томилин С.В., Лизин А.А., Лукиных А.Н. Америций и плутоний в фосфатах тригонального строения (тип NZP) $\text{Am}_{1/3}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ и $\text{Pu}_{1/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ // Радиохимия. 2006. Т. 48. № 3. С. 211–216.
32. Qin D., Shelyug A., Szenknect S., Mesbah A., Clavier N., Dacheux N., Navrotsky A. Chemical and Environmental Stability of Monazite-Cheralite Solid Solutions $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ (Ln = Pr, Nd; $x = 0\text{--}0.15$): A Thermodynamic Study // Appl. Geochem. 2023. V. 148.

- P. 105504.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105504>
33. Arinicheva Y., Popa K., Scheinost A.C., Rossberg A., Dieste-Blanco O., Raison P., Cambriani A., Somers J., Bosbach D., Neumeier S. Structural Investigations of (La,Pu)PO₄ Monazite Solid Solutions: XRD and XAFS Study // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 493. P. 404–411.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.06.034>
34. De Groot G.J., Van der Sloot H.A. Determination of Leaching Characteristics of Waste Minerals Leading to Environmental Product Certification // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes* / Eds. Gilliam T.M., Wiles C.C. V. 2. Philadelphia: ASTM, 1992. P. 149–170.
35. Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J. Semi-Dynamic Leaching Tests of Nickel Containing Wastes Stabilized/Solidified with Magnesium Potassium Phosphate Cements // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. P. 1954–1960.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.093>
36. Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y. Investigation of the Leaching Behavior of Lead in Stabilized/Solidified Waste Using a Two-Year Semi-Dynamic Leaching Test // *Chemosphere*. 2017. V. 166. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.059>
37. Ding Y., Long X., Peng S., Zhang D., Tan Z., Lu X. Phase Evolution and Aqueous Durability of Zr_{1-x-y}Ce_xNd_yO_{2-y/2} Ceramics Designed to Immobilize Actinides with Multi-Valences // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 487. P. 297–304.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.02.024>
38. Gao X., Huang Y., Teng Y., Yan M., Zhang H., Tuo X., Peng S. Fabrication and Chemical Durability of Hot-Pressed Na-Bearing Fluorapatite-Type Ca₈Sm_{1-x}Na_x(PO₄)₆F₂ Ceramic for Immobilization of Trivalent Minor Actinide // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 507. P. 297–305.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.017>

УДК 546.05

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ β -СПОДУМЕНА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ НАТРИЯ

© 2023 г. Р. В. Кулумбегов¹, Л. М. Делицын^{1, *}, И. А. Беляев¹,
Н. Н. Клименко^{1, 2}, А. Б. Тарасенко¹, О. С. Попель¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,
ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 127412 Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, 125480 Россия

*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Исследование проведено с целью разработки технологии извлечения лития из сподуменового сырья. В работе показано, что одним из перспективных направлений переработки сподумена является его спекание с ацетатом натрия. Показано, что в результате реакции между компонентами кристаллическая структура сподумена не разрушается. За счет реакции ионного обмена между $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ образуется водорастворимый ацетат лития и не растворимый в воде алюмосиликат натрия ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$). Растворенный в воде ацетат лития переводится в карбонат лития добавлением раствора Na_2CO_3 . Осажденный карбонат лития практически не содержит посторонних примесей. Изучено влияние параметров процесса на степень извлечения Li^+ из сподумена.

Ключевые слова: сподумен, карбонат лития, ацетат натрия

DOI: 10.31857/S0002337X23080092, **EDN:** HZWXNU

ВВЕДЕНИЕ

В современном постоянно развивающемся мире трудно переоценить роль лития как компонента высокотехнологичных продуктов. Помимо традиционных сфер использования лития с середины XX века — электролиз алюминия, производство стекла и керамики, органический синтез [1–3], смазочные материалы и др. — наиболее динамично развивающейся областью применения лития является производство накопителей энергии — перезаряжаемых литий-ионных батарей, широко применяемых в портативной электронике и электрическом транспорте [4].

По данным [5], рост мирового рынка лития в период с 2015-го по 2024 г. составит 221 млрд долларов только за счет электрического транспорта. При этом цены на карбонат лития — наиболее распространенное сырье для производства анодных и катодных материалов литий-ионных аккумуляторов — выросли за последнее время на 40–60% [6].

Россия при значительных запасах литиевого сырья не имеет собственного его производства [7–9]. Основные запасы лития в России оцениваются в 8 млн т, в т.ч. ~7.0 млн т в пегматитовых месторождениях Кольского полуострова и ~1 млн т в Восточно-Саянском регионе. Запасы сподумена

новой руды Кольского полуострова локализованы в 3 месторождениях [9–11].

Из множества соединений лития основное практическое значение имеет карбонат лития, являющийся прекурсором для производства литий-ионных накопителей. Основными промышленными источниками лития служат рассолы термальных вод и сподумен. В целом же спектр литиевого сырья достаточно широк, основные вопросы связаны с эффективностью методов извлечения и долей содержания лития в исходном сырье. Традиционная технология извлечения лития из сподумена предполагает предварительный нагрев исходного сырья до 1000–1100°C (декрипитация) для монокрипного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, а затем обработка кислотой для окончательного разрушения структуры исходного материала. Основными методами переработки β -сподумена с получением соединений лития являются [12–14]:

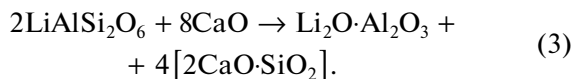
— сернокислотный метод



— метод сульфатного вскрытия, в основу которого положено спекание β -сподумена с сульфатом калия или сульфатом натрия [12]

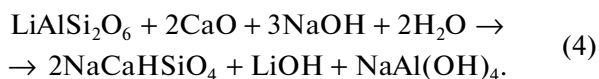


– щелочной способ переработки сподумена, основанный на спекании руды с известняком или с известью



К недостаткам сернокислотного метода можно отнести высокий расход 93%-ной кислоты для извлечения более 80% лития и требования к аппаратуре из-за агрессивной среды протекания процесса. Кроме того, из руды в раствор переходит некоторое количество алюминия, магния и железа, которые необходимо удалять, что усложняет технологию [12]. Приемлемое извлечение лития из руды щелочным и сульфатным методами возможно только при температурах 1000–1200°C, что создает осложнения с аппаратурным оформлением процесса и затратами энергии.

Тем не менее ведутся поиски низкотемпературного метода вскрытия сподумена. В работе [15] при температуре 540°C инициируется процесс вскрытия сподумена с помощью NaF, при 600°C извлечение лития достигает 90%. Авторам [16] удалось извлечь литий из сподумена с помощью NH_4HF_2 при достаточно умеренных температурах (155–160°C), однако в обоих случаях образуется нерастворимый фторид лития, который приходится выщелачивать из сподумена серной кислотой. В работе [17] сделано предположение о возможности применения модифицированного метода Байера для извлечения лития из α -сподумена на основе аналогий в структурах иллита, диаспора и α -сподумена. Проведенные эксперименты показали возможность разложения α -сподумена в щелочной среде. При этом использование CaO и оптимизация температурных режимов довели эффективность выщелачивания до 93%. Наилучшие результаты достигались при $t = 250^\circ\text{C}$, концентрации NaOH 400 г/л, продолжительности 4,5 ч, расходе щелочи на единицу массы руды 7 мл/г. Соотношение масс исходного α -сподумена и оксида кальция при этом составляло 0,5 к 1. Контроль продуктов реакции методом рентгеновской дифракции показал, что отсутствие добавки CaO приводит к формированию $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сохранению непрореагировавшего $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Суммарная реакция описывается уравнением



Модификация традиционного метода разложения в горячей серной кислоте представлена в работе [14]. Так как наиболее энергоемкими процессами являются нагрев образца для перехода α - в β -фазу и отжиг уже смешанного с серной кислотой β -сподумена, то отжиг в обычной муфельной печи при 250°C заменен на микроволновую обра-

ботку. Время обработки удалось сократить с 1 ч до 20 с, удельный расход энергии для извлечения сопоставимого количества лития составил 15,4 кДж вместо 10,4 МДж. Дополнительный размол использовался для снижения расхода серной кислоты. В работе [18] показана возможность извлечения лития из сподумена методом ликвационной плавки. Применение микроволнового излучения для перевода сподумена из α - в β -фазу предложено авторами [19]. Характерное время термообработки без снижения качества извлечения лития сократилось при этом с 1 ч до нескольких минут с соответствующим снижением энергопотребления. В [20] предлагается проводить перевод сподумена из α - в β -фазу в реакторе с кипящим слоем. Достигнуто снижение времени проведения реакции с 1 ч до 25–40 мин при температурах 1050–1070°C.

В [21] рассматривается замена серной кислоты на плавиковую в процессе переработки β -фазы. Процесс проводился в течение 20 мин при температуре 75°C, использовалась 7%-ная плавиковая кислота при постоянном перемешивании. Полученная смесь обрабатывалась натриевой щелочью с возможностью последующего выделения Na_3AlF_6 и Na_2SiF_6 в твердой фазе. При этом степень извлечения алюминия и кремния достигала 92%. Полученный раствор содержал литиевую щелочь, которая переводилась в карбонат барботированием диоксида углерода. Степень извлечения лития составила около 90%.

Снижение нагрузки на окружающую среду за счет отказа от использования серной кислоты и формирования замкнутого цикла на основе сульфата калия и/или сульфата натрия описано в [22, 23]. После перевода в β -фазу высокотемпературной обработкой сподумен обрабатывали раствором Na_2SO_4 вместо серной кислоты, т.к. именно это вещество наряду с карбонатом лития образуется в конце всей технологической цепочки. В [24] упомянуто применение ацетата натрия для производства солей лития из сподумена, однако параметры процесса использования ацетата натрия для получения карбоната лития из β -сподумена не указаны.

Среди всех методов извлечения лития из сподуменов сернокислотный является единственным, применяемым в промышленности, и наиболее распространенным направлением исследований.

Цель данной работы – поиск низкотемпературного и относительно простого способа получения карбоната лития из сподумена. При этом речь идет о продукте высокой степени чистоты, не содержащем посторонних примесей. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии переработки сподуменовых руд Кольского полуострова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований были использованы: природный минерал сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) месторождения Васин Мыльк (Кольский полуостров), формиат натрия — HCOONa “х. ч.”, оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ “х. ч.”, ацетат натрия трехводный $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ “ч. д. а.”, ацетат натрия CH_3COONa “х. ч.”, нитрат натрия NaNO_3 “ч.”, карбонат натрия Na_2CO_3 “х. ч.”.

Сподумен для активации был подвергнут декрипитации при 1050°C в течение 60 мин для перехода α - в β -фазу (рис. 1). Декрипитация вызывает изменение его кристаллической структуры, которая становится сопоставимой по текстуре с природными цеолитами. В таком кристалле возможно проведение обмена ионов лития на катионы других щелочных металлов.

После декрипитации вспученный материал просеивали на лабораторном рассеве У1-ЕРЛ-10 для разделения по классам крупности, отделения от примесей минералов, содержащих Mn и Fe, полевого шпата и др. Фракция <0.2 мм представляет собой сподуменный концентрат (рис. 1), химический состав которого приведен в табл. 1.

Шихту готовили смешением сподумена (25–66%) с солями натрия (75–33%). Термическую обработку шихты (1–10 г) осуществляли в муфельной печи ПМ-14М1П-1250Т при температуре 30 – 350°C , на воздухе, в фарфоровых тиглях и тиглях из стали 12Х18Н10Т. Полученный спек выщелачивали дистиллированной водой при постоянном перемешивании на магнитной мешалке MSH-300 BIOSAN в течение 0.5 ч при комнатной температуре. Нерастворимый остаток отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 105°C . Фильтрат упаривали до концентрации, близкой к значению растворимости применяемой соли. Из полученного концентрата осаждали Li_2CO_3 при $t = 95^\circ\text{C}$ (растворимость карбоната лития с повышением температуры уменьшается) добавлением насыщенного раствора Na_2CO_3 . Осадок отфильтровывали и промывали горячей ($t = 95^\circ\text{C}$) дистиллированной водой. Количественный анализ лития и натрия в осадке определяли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 на порошкообразных образцах дисперсностью менее 60 мкм. Сканирование выполняли в диапазоне 2θ от 10° до 60° с шагом 0.03° и скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$ ¹. Идентификацию фаз осуществляли с использованием электронного каталога JCPDS.

¹ Проведено в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

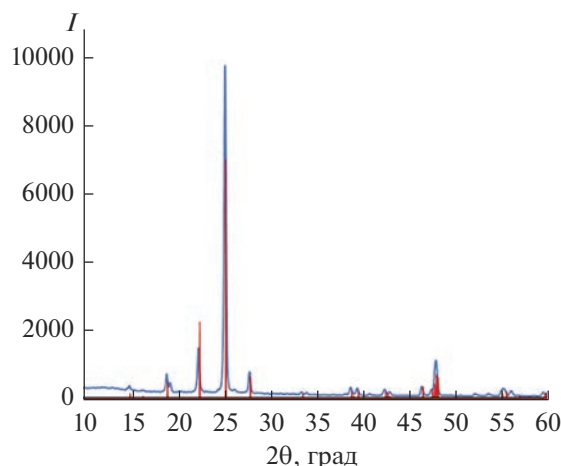


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма сподумена после декрипитации (показаны рефлексы β -сподумена стандарт, номер карточки 35-0797, база данных Pcpdwin-ICPDS).

Определение концентрации основных оксидов и некоторых микроэлементов в пробах выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (XRF) на вакуумном спектрометре последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX, по методике НСАМ ВИМС 439-РС 2010 г., обеспечивающей получение результатов III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-04, и методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой по методике НСАМ № 501-МС 2017 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спекание $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ с солями натрия осуществляли при температуре плавления соответствующей соли, которую брали в таком соотношении, при котором было бы одинаковое количество Na^+ (табл. 2). Наибольшее извлечение Li^+ из сподумена наблюдалось при использовании в качестве реагента $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в связи с чем он использовался для дальнейших исследований влияния параметров процесса на извлечение Li^+ из сподумена.

Изучение влияние параметров спекания для других солей со сподуменом, а также их взаимное влияние на извлечение Li^+ из сподумена также представляет большой интерес и в дальнейших работах будет продолжено.

Значительное влияние на извлечение Li^+ оказывает отношение количества соли к сподумену (рис. 2). Взаимодействие ацетата натрия с β -сподуменом начинается при температуре 50 – 60°C , однако извлечение Li^+ не превышает 3%. Извлечение Li^+ в оптимальном температурном диапазоне 280 – 320°C (рис. 3) составляет 94–95 мас. %, что, ве-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) сподуменового концентрата (фракция <0.2 мм)

Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
6.6	0.3	<0.05	27.9	65.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	<0.02

Таблица 2. Извлечение Li⁺ из сподумена в зависимости от природы и количества реагента (время спекания 45 мин)

Соль	Отношение соль/сподумен, мас. %	Температура, °C	Извлечение Li ⁺ , мас. %
HCOONa	0.5	260	47.3
Na ₂ C ₂ O ₄	0.495	280	4.8
CH ₃ COONa·3H ₂ O	1.0	320	70.96
CH ₃ COONa	0.6	320	65.84
NaNO ₃	0.625	310	2.1

роятно, связано с образованием расплава соли, в котором скорость ионного обмена возрастает.

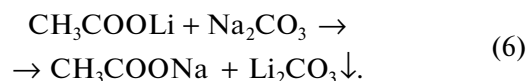
Увеличение температуры реакции выше 325°C не целесообразно вследствие разложения ацетата натрия на ацетон и карбонат натрия.

Замещение лития на натрий в сподумене происходит за счет реакции ионного обмена, которую в упрощенном виде можно представить как

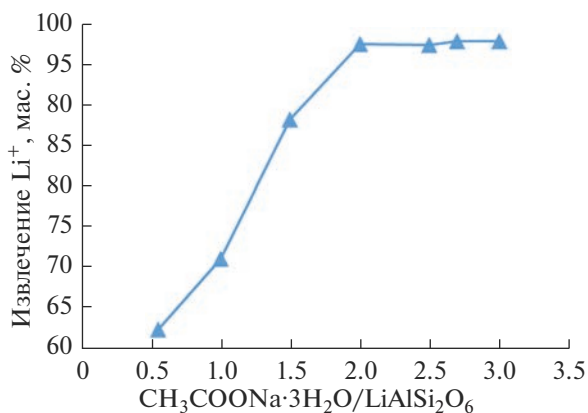
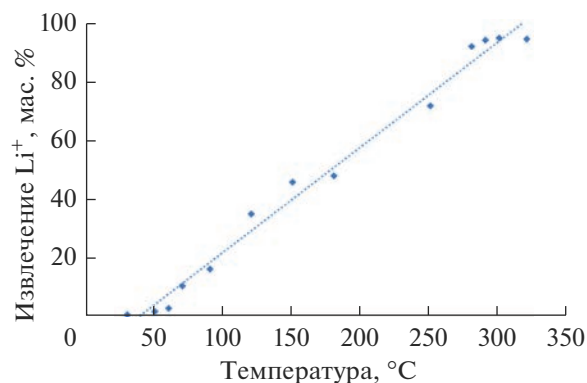


Методом РФА установлено, что промытый дистиллированной водой после реакции нерастворимый осадок представляет собой NaAlSi₂O₆ (рис. 4). Образовавшийся по реакции (5) водный раствор ацетата лития-натрия упаривали до границы начала кристаллизации ацетата натрия, после чего

обрабатывали насыщенным раствором Na₂CO₃. В осадок выпадает слабо растворимый Li₂CO₃, дифрактограмма которого приведена на рис. 5, при этом образуется ацетат натрия, который после высушивания может быть направлен на начальную стадию процесса



Фактически расходным материалом в изучаемом процессе является только Na₂CO₃, что делает процесс более выгодным по сравнению с традиционным сернокислотным методом, в котором помимо Na₂CO₃ в качестве расходных материалов используют H₂SO₄, CaCO₃, Ca(OH)₂ и сажу [13]. Таким образом удастся получить достаточно чистый карбонат лития (табл. 3).

**Рис. 2.** Зависимость извлечения Li⁺ из сподумена от количества CH₃COONa·3H₂O (*t* = 320°C, продолжительность реакции 45 мин).**Рис. 3.** Извлечение Li⁺ в зависимости от температуры реакции (продолжительность реакции 45 мин, CH₃COONa·3H₂O/LiAlSi₂O₆ = 2/1).

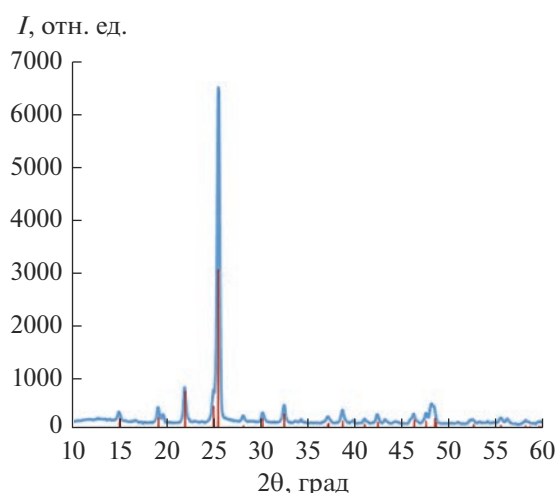


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма не растворимого в воде продукта реакции $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (показаны рефлексы $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ стандарт, номер карточки 80-1561, база данных Pcpdwin-ICPDS).

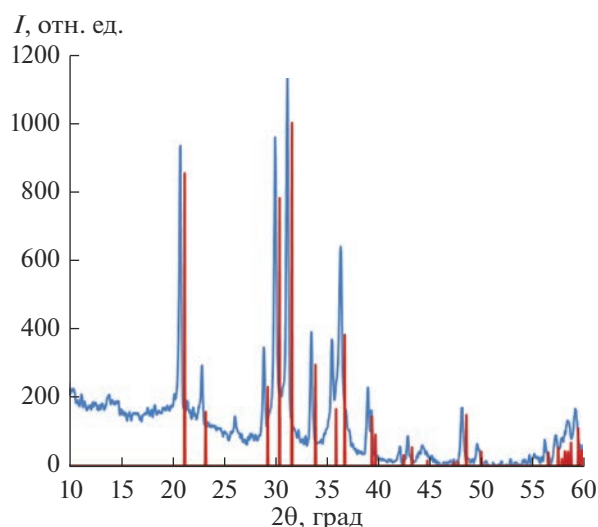


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма осажденного карбоната лития (показаны рефлексы Li_2CO_3 стандарт, номер карточки 09-0359, база данных Pcpdwin-ICPDS).

Выход сухого Li_2CO_3 составляет 65–70%, поскольку часть его остается в растворе (20–25%), часть возвращается обратно в раствор при его промывке от растворимых солей натрия. Очевидно, большое содержание ацетата натрия (примерно в 11 раз больше, чем ацетата лития) не позволяет достаточно сконцентрировать раствор, что позволило бы в большей степени осаждавать Li_2CO_3 . Возможно, применение механического перемешивания на стадии спекания позволит снизить количество ацетата натрия на стадии спекания со сподуменом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод вскрытия сподумена ацетатом натрия может быть использован для получения карбоната лития высокой чистоты. В результате реакции между компонентами не происходит образования растворимых в воде соединений алюминия и кремния. Поскольку не происходит реакции между стенками металлического реактора и шихтой, железо в состав продуктов реакции не попадает, что исключает дополнительные стадии очистки. Оптимальная температура процесса лежит в диапазоне 290–320°C. Увеличение содержания соли в шихте положительно влияет на извлечение Li^+ , которое при оптимальной температуре достигает 95%.

Большое содержание ацетата натрия в растворе по отношению к ацетату лития не позволяет добиться выхода конечного продукта более 75%. Выход Li_2CO_3 может быть увеличен при снижении расхода $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, поскольку появится возможность упаривать раствор до более высоких концентраций CH_3COOLi . Снизить концентрацию $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в шихте с сохранением высокого извлечения лития из сподумена, вероятно, поможет постоянное перемешивание шихты при ее спекании.

Таблица 3. Содержание основных металлов и кремния в Li_2CO_3 по данным атомно-эмиссионного анализа

Содержание, мас. %									
Li	Na	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Sr	прочие
96.480	1.911	0.112	0.029	0.058	1.258	0.004	0.020	0.012	0.116
95.935	2.751	0.103	0.031	0.063	1.047	0.004	0.012	0.012	0.043
96.727	1.911	0.075	0.031	0.065	1.005	0.004	0.019	0.011	0.153

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пожарский А.Ф., Рябцова О.В.* Литий и магнийорганические соединения нафталинового ряда в органическом синтезе // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 8. С. 791–819.
<https://doi.org/10.1070/rc2006v075n08abeh003611>
2. *Вагизов А.М., Хусаинова Г.Р., Ахметов И.Г., Сахатудинов А.Г.* Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола под действием Н-бутиллития в присутствии аминоксодержащего модификатора в гексане // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 1. С. 95–102.
<https://doi.org/10.47664/0022-9466-2020-79-4-174-179>
3. *Swain B.* Recovery and Recycling of Lithium: A Review // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 172. P. 388–403.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
4. *Song Y., Zha Z.* Recovery of Lithium from Spent Lithium-ion Batteries Using Precipitation and Electrodialysis Techniques // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 206. P. 335–342.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.022>
5. *Yu J., He Y., Ge Z., Li H., Xie W., Wang S.* A Promising Physical Method for Recovery of LiCoO₂ and Graphite from Spent Lithium-ion Batteries: Grinding Flotation // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 190. P. 45–52.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.049>
6. *Kuang G., Liu Y., Li H., Xing S., Li F., Guo H.* Extraction of Lithium from β -Spodumene Using Sodium Sulfate Solution // *Hydrometallurgy*. 2018. V. 177. P. 49–56.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>
7. *Наумов А.В.* Литий: Сверхвозможности суперметалла // *Редкие земли*. 2016. Вып. 2(7). С. 140–149.
8. *Юсупов Т.С., Исупов В.П. и др.* Исследование вещественного состава и разделимости минералов техногенного сырья // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2014. № 6. С. 144–150.
9. *Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М. и др.* Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. № 20. С. 3–20.
10. *Морозова Л.Н.* Колмозёрское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // *Литосфера*. 2018. Т. 18. № 1. С. 82–98.
<https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098>
11. *Морозова Л.Н., Серов П.А., Кунакузин Е.Л., Борисенко Е.С. и др.* Кольский редкометалльный пегматитовый пояс: основные черты геологического строения // *Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2020. Т. 17. С. 374–378.
<https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.071>
12. *Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И.* Литий. М.: МИСИС, 2006. С. 126–127.
13. *Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др.* Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. С. 201.
14. *Nasim Kh. Salakjani Pritam Singh, Aleksandar N. Nikolski.* Acid Roasting of Spodumene: Microwave vs. Conventional Heating // *Miner. Eng.* 2019. V. 138. P. 161–167.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.05.003>
15. *Rosales G.D., Resentera A.C., Gonzalez J.A., Wuilloud R.G., Rodriguez M.H.* Efficient Extraction of Lithium from β -Spodumene by Direct Roasting with NaF and Leaching // *Chem. Eng. Res. Design*. 2019. V. 150. P. 320–326.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>
16. *Resentera A.C., Esquivel M.R., Rodriguez M.H.* Low-Temperature Lithium Extraction from α -Spodumene with NH₄HF₂: Modeling and Optimization by Least Squares and Artificial Neural Networks // *Chem. Eng. Res. Design*. 2021. V. 167. P. 73–83.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.023>
17. *Yunfeng S., Tianyu Zh., Lihua He, Zhongwei Zh., Xuheng Li.* A Promising Approach for Directly Extracting Lithium from α -Spodumene by Alkaline Digestion and Precipitation as Phosphate // *Hydrometallurgy*. 2019. V. 189. P. 105141.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105141>
18. *Делицын Л.М., Кулумбегов Р.В., Синельщиков В.А., Попель О.С., Сульман М.Г.* Ликвационная плавка системы LiAlSi₂O₆–Na₂SO₄–NaF как метод получения фторида лития // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 10. С. 1101–1110.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22100062>
19. *Mohammad R., Shihua H., Sagzhanov D., Behzad Vaziri Hassa, Tania M. Slawewski, Dinesh Agrawal, Hamid Akbari, Robert Mensah-Biney.* Microwave-Assisted Calcination of Spodumene for Efficient, Low-Cost and Environmentally Friendly Extraction of Lithium // *Powder Technol.* 2022. V. 397. P. 116992.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.11.036>
20. *Gasafi E., Pardemann R.* Processing of Spodumene Concentrates in Fluidized-Bed Systems // *Miner. Eng.* 2020. V. 148. P. 106205.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106205>
21. *Rosales G.D., María del Carmen Ruiz, Rodriguez M.H.* Novel Process for the Extraction of Lithium from β -Spodumene by Leaching with HF // *Hydrometallurgy*. 2014. V. 147–148. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009>
22. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. С. 407.
23. *Плющев В.Е.* Исследование взаимодействия минералов, содержащих редкие щелочные элементы, с солями и окислами в процессах спекания и сплавления. О взаимодействии сподумена с сульфатом натрия // *Химия и хим. технология*. 1961. № 3. С. 463–470.
24. *Большаков К.А.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 1. Изд. 2-е. М.: Высш. школа, 1976. С. 58.