

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФОСФАТОВ АКТИНИДОВ И ЦЕРИЯ

Плахова Т.В.,^а Романчук А.Ю.,^а Тетерин Ю.А.,^{а,б} Тригуб А.Л.,^{а,б} Светогоров Р.Д.,^б Калмыков С.Н.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

e-mail: plakhova.tv@radio.chem.msu.ru

Фосфат-анионы широко распространены в окружающей среде, а также используются в различных технологических процессах. Соединения фосфатов обычно являются малорастворимыми и легко образуются в широком диапазоне условий. Помимо образования собственной фазы, фосфат-анионы могут вызывать фазовые превращения и структурную трансформацию оксидных наночастиц. При миграции радионуклидов в условиях окружающей среды взаимодействие актинид-содержащих частиц и фосфат-анионов может стать решающим для оценки экологической безопасности. Несмотря на относительно долгую историю исследований фосфатов актинидов (An) все еще существует много пробелов в понимании структуры данных соединений и ее взаимосвязи с условиями синтеза. Известно, что Се является химическим нерадиоактивным аналогом An ввиду близости ионных радиусов. Таким образом целью данной работы стало установление взаимосвязи между условиями синтеза фосфатов церия и актинидов (Th, Pu, Np) и их структурой.

В рамках работы образцы фосфатов An и Се получали двумя различными способами. В первой методике фосфаты синтезировали путем химического осаждения из растворов Се(III), Се(IV), Th(IV), Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Np(IV) и Np(V), Np(VI). Синтез проводили в растворе 0,1М NaH₂PO₄, взятом в избытке при pH=0,1 – 3 при температуре не выше 80°C. Во второй методике фосфаты были получены путем гидротермальной обработки (ГТ) предварительно синтезированных наночастиц диоксидов в 1М растворе фосфатного буфера при pH=4,5 и pH=7,5. Для исследования морфологических характеристик полученных фосфатов использовали сканирующую электронную микроскопию. Для расшифровки структуры полученных фосфатов использовался набор взаимодополняющих современных синхротронных методов: синхротронная рентгеновская дифракция (РФА), XANES спектроскопия высокого разрешения (HERFD), EXAFS спектроскопия, а также анализ функции распределения пар (HEXS/PDF).

По данным РФА установлено, что в результате химического осаждения из растворов Се(IV) и An(IV) в присутствии фосфат-анионов образуются рентгеноаморфные гели. Сушка таких гелеобразных осадков на воздухе приводит к их значительной кристаллизации. В случае осаждения из раствора Се(III) происходит образование нанокристаллического Се(III)PO₄ со структурой рабдофана. По данным HERFD при синтезе из раствора Се(IV) в продуктах осаждения наблюдается смесь Се(IV) и Се(III). При этом в процессе осаждения из раствора Pu(III) в при pH = 0,1 образуется фосфат Pu(IV). При повышении значения pH осаждения до 1,7 в продуктах осаждения по данным HERFD присутствует смесь Pu(III) и Pu(IV). При синтезе частиц из растворов Np(IV), Np(V) и Np(VI) в присутствии NaH₂PO₄ окислительно-восстановительных процессов не наблюдается и формируются фосфаты соответствующих валентностей. В условиях ГТ-обработки в 1М фосфатной буферной среде наночастицы СеО₂ и ThO₂ преобразуются в нанокристаллические фосфаты, при чем их структура и состав зависят от значения pH среды обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1353