

УДК 546.185:546.65

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

© 2023 г. А. К. Корытцева<sup>1</sup>, \*, А. И. Орлова<sup>1</sup>, А. А. Атопшев<sup>1</sup>, В. А. Турченко<sup>2</sup>, А. И. Бескровный<sup>2</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, А. В. Нохрин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Объединенный 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 –  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$ , 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  $\text{YbPO}_4$ , 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  $\text{YbPO}_4$  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 ионизирующего 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,  $\text{NdPO}_4$  и  $\text{GdPO}_4$  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 течение 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 рН 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  $\text{YbPO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), оксид гадолия  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), оксид иттербия  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (“х. ч.”), азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  (“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  $\text{YbPO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  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  $120^\circ\text{C}$ . Высушенную шихту прокаливали для разложения азотнокислых соединений. Далее высушенный продукт последовательно нагревали при 600, 900,  $1200^\circ\text{C}$  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-

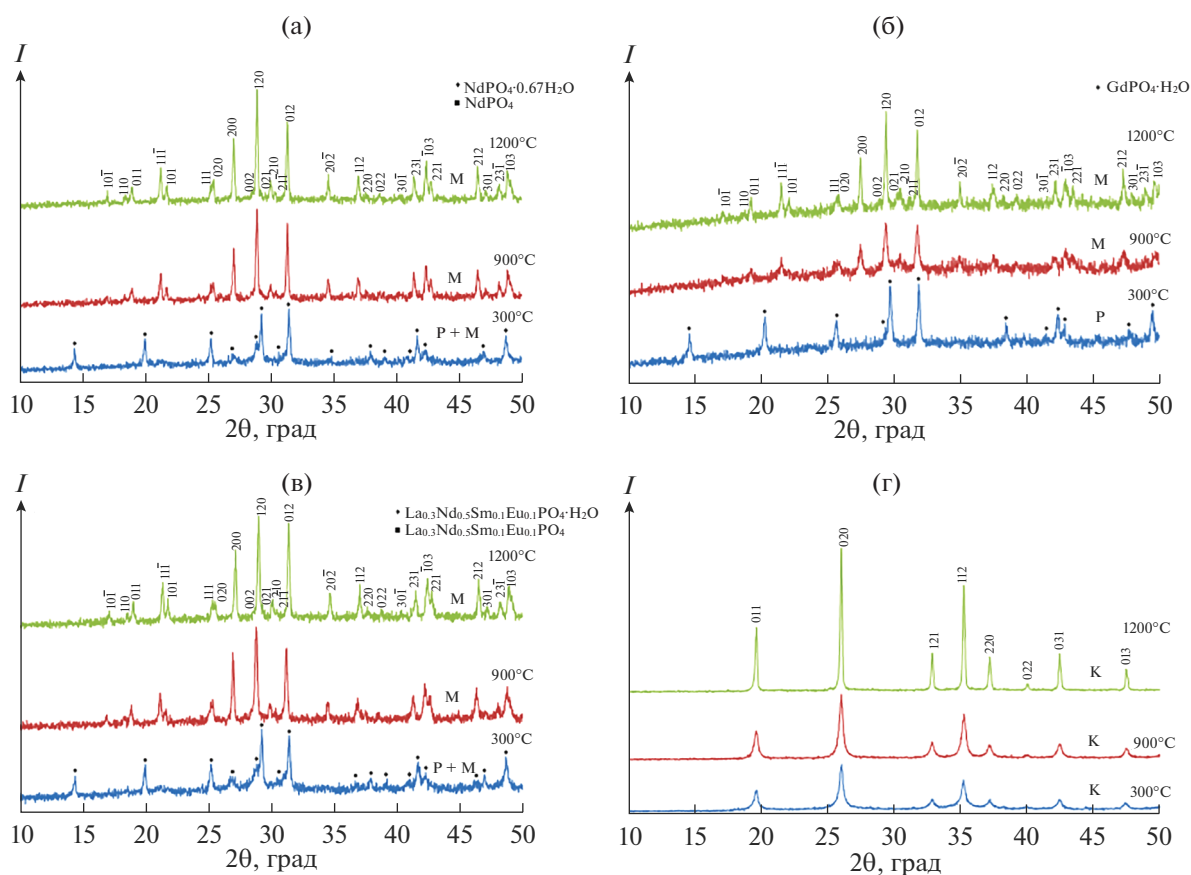
вергали термической обработке в автоклавах из нержавеющей стали в течение заданного промежутка времени. Степень заполнения ампул составляла около 40%, температура синтеза –  $180^\circ\text{C}$  при автоматически достигаемом давлении насыщенных паров компонентов при данной степени заполнения автоклава 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  $80^\circ\text{C}$ .

Рентгенограммы порошков при комнатной температуре регистрировали на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в фильтрованном излучении  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) 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 К проводились в стандартной рентгеновской высокотемпературной камере Anton Paar НТК 1200N, установленной на дифрактометре Empyrean PANalytical, с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -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  $1200^\circ\text{C}$ , хотя процесс кристаллизации уже начинается при  $300^\circ\text{C}$  (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  $6.024 \text{ г/см}^3$ , 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 –  $\text{NdPO}_4$ , б –  $\text{GdPO}_4$ , в –  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$ , г –  $\text{YbPO}_4$  (М – монацит, Р – рабдофан, К – ксенотим).

ки наблюдаются у фосфата  $\text{YbPO}_4$ , 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 ( $\text{NdPO}_4$  – карточка ICDD № 25-1065) (до 2% в зависимости от условий синтеза). Проведение гидротермального синтеза при более низкой температуре (120 и  $140^\circ\text{C}$ ) не приводило к выпадению осадка фосфата.

Анализ представленных на рис. 3 дифрактограмм показывает, что фосфат иттербия при гидротермальном синтезе кристаллизуется в тетрагональной модификации ксенотима ( $\text{YbPO}_4$  –

**Таблица 1.** Характеристики структуры фосфатов, синтезированных методом прямого осаждения

Фосфат	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Размер ОКР, нм	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$\text{NdPO}_4$	5.55	52	6.74	6.95	6.40	291.4
$\text{GdPO}_4$	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
$\text{YbPO}_4$	6.02	54	6.81	6.81	5.97	276.5

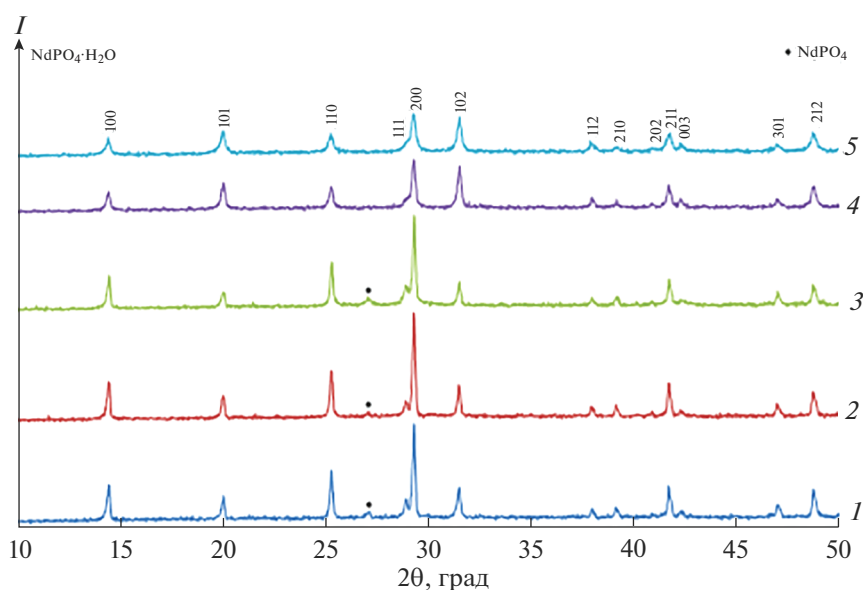
**Таблица 2.** Экспериментальные условия, параметры элементарных ячеек, плотность и размеры ОКР фосфатов, синтезированных гидротермальным методом при 180°C и продолжительности 6 ч

Мольное соотношение лантаноида и мочевины	pH	Размер ОКР, нм	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
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

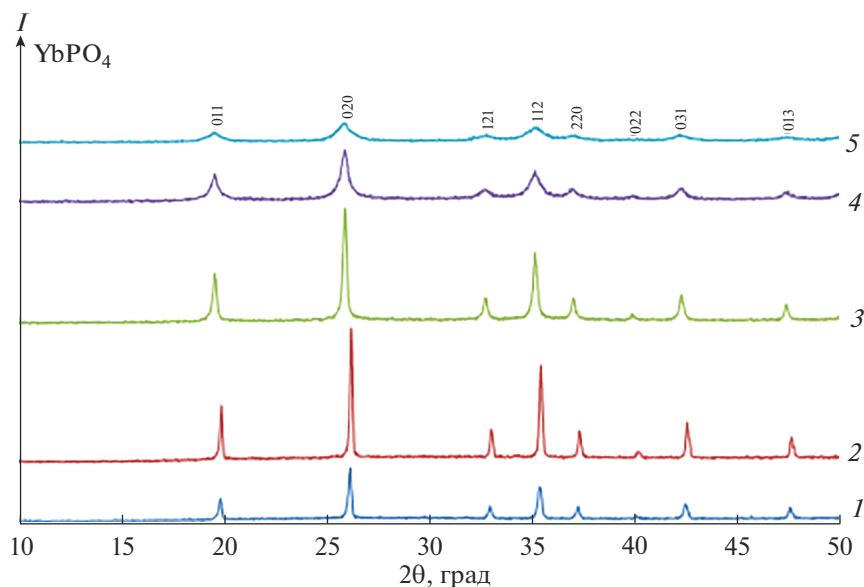
карточка ICDD № 53-0860), как и в методе прямого осаждения. Но при этом использование гидротермального метода позволяет сократить время и снизить температуру получения фосфата иттербия.

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 мольного соотношения мочевины и соли церия от 0 : 1 до 720 : 1 они наблюдали уменьшение размеров кристаллитов CePO<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>, полученных гидротермальным синтезом при температуре 180°C и продолжительности 6 ч, при разном мольном соотношении Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O: 1 – без мочевины, 2 – 1 : 10, 3 – 1 : 20, 4 – 1 : 50 и 5 – 1 : 100.



**Рис. 3.** Рентгенограммы порошков  $\text{YbPO}_4$ , полученных гидротермальным синтезом при температуре  $180^\circ\text{C}$  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  $1170\text{ K}$  позволили определить стабильность структур  $\text{YbPO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  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  $\text{YbPO}_4$ : средние значения КТР при температурах  $900$  и  $1100^\circ\text{C}$  ( $\alpha_{\text{cp}}$ ) составляют  $5.55 \times 10^{-6}$  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  $\text{NdPO}_4$ : при  $t = 900$  и  $1100^\circ\text{C}$   $\alpha_{\text{cp}}$  для фосфата  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$  составляет  $9.36 \times 10^{-6}$  и  $9.64 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  соответственно. Полученные данные соответствуют литературным: средние КТР при  $1000^\circ\text{C}$  составляют  $10.6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  для  $\text{NdPO}_4$  [15],  $11.4 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  для  $\text{GdPO}_4$  [15],  $6.0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  для  $\text{YbPO}_4$  [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	$T, \text{ K}$	$\alpha_a \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_b \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{\text{cp}} \times 10^6, \text{ K}^{-1}$
$\text{NdPO}_4$	900	9.10	7.54	11.07	9.23
	1100	9.40	7.74	11.23	9.46
$\text{GdPO}_4$	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
$\text{YbPO}_4$	900	5.13	5.13	6.79	5.55
	1100	5.46	5.46	6.95	5.88

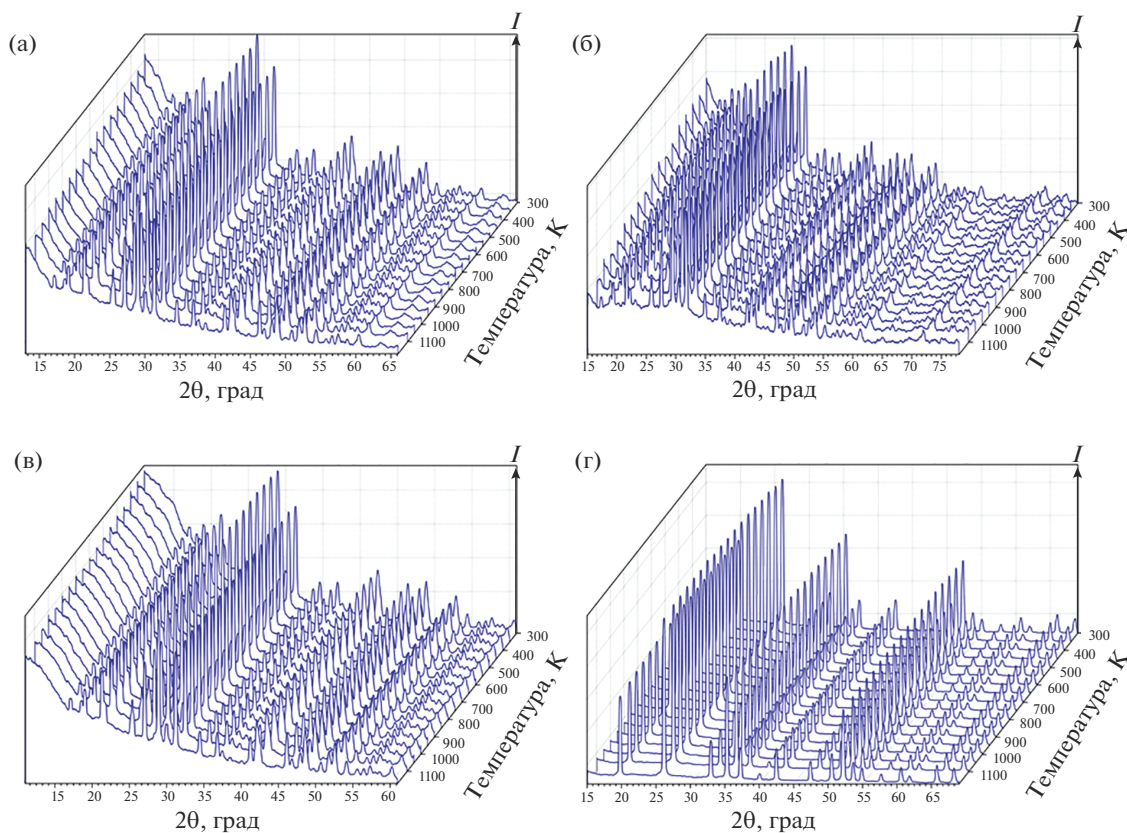


Рис. 4. *In-situ* рентгенограммы порошков фосфатов при нагревании от комнатной температуры до 1170 К:  $\text{NdPO}_4$  (а),  $\text{GdPO}_4$  (б),  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$  (в),  $\text{YbPO}_4$  (г).

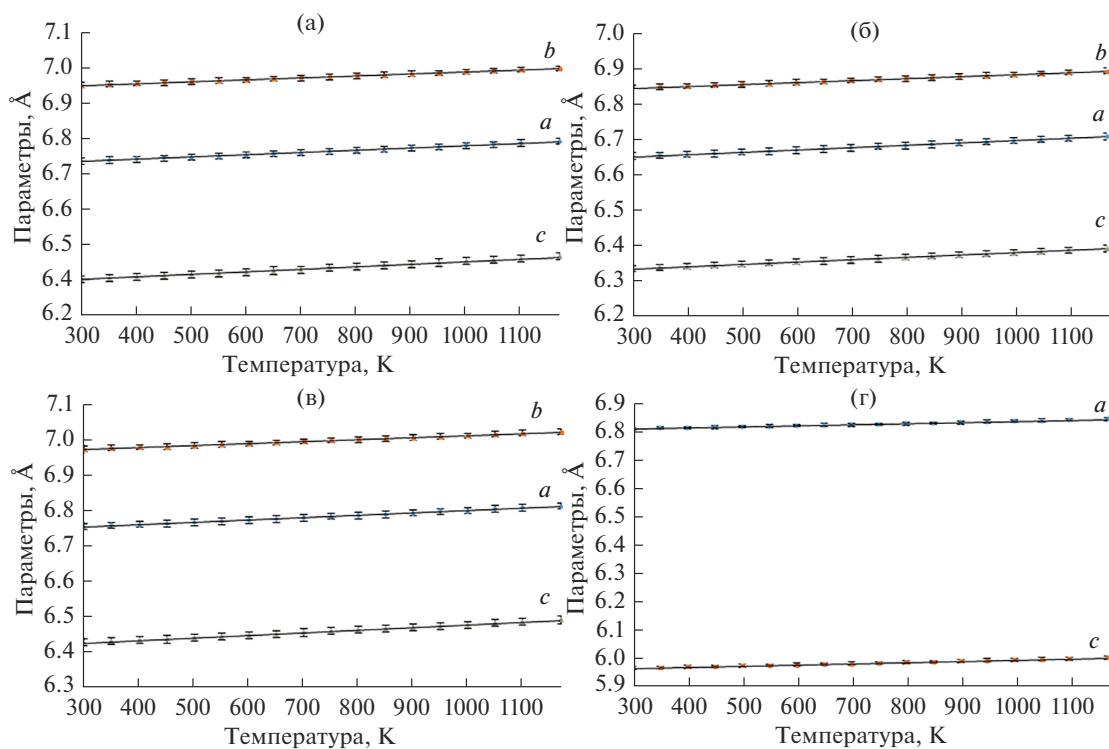
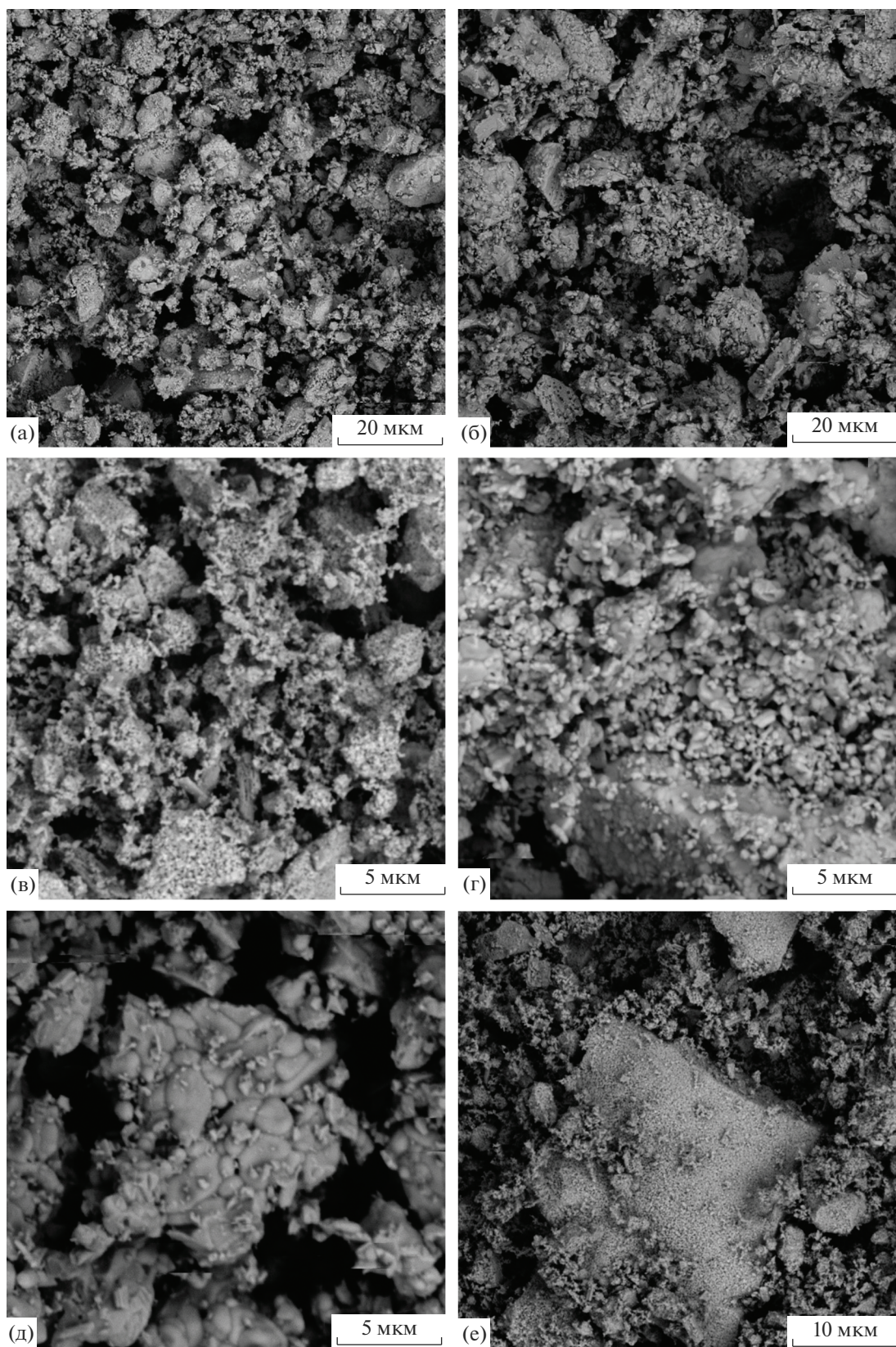
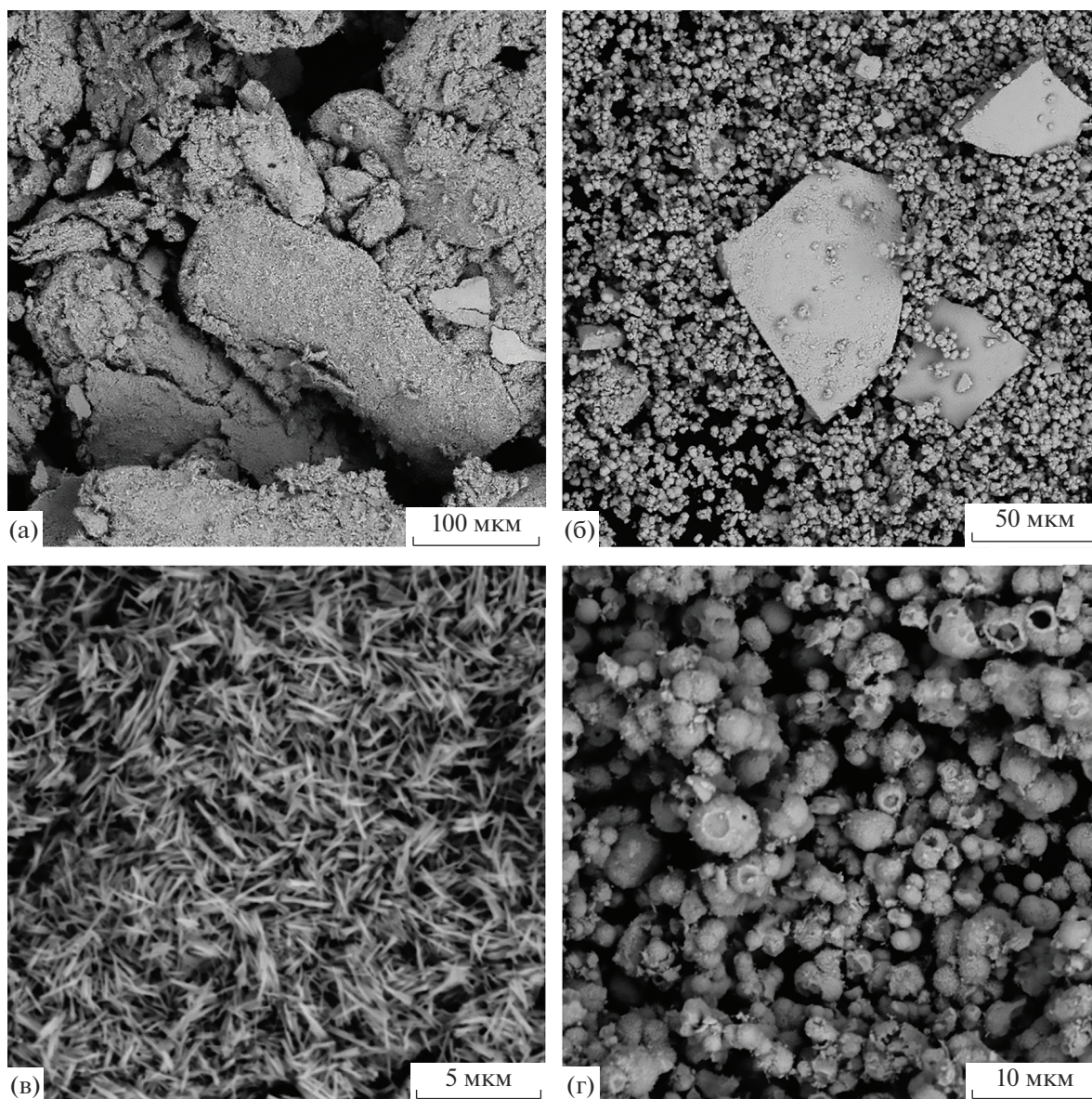


Рис. 5. Зависимости параметров элементарных ячеек от температуры для  $\text{NdPO}_4$  (а),  $\text{GdPO}_4$  (б),  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$  (в),  $\text{YbPO}_4$  (г).



**Рис. 6.** Микрофотографии порошков фосфатов, полученных методом осаждения и отожженных при 900°C: NdPO<sub>4</sub> (а, в), GdPO<sub>4</sub> (б, г), La<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> (д), YbPO<sub>4</sub> (е).



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

рошки, полученные методом осаждения, слабо агломерированы, средний размер агломератов варьируется от 10 до 20 мкм (рис. 6а, 6б, 6е). Агломераты в соединениях  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  и  $\text{YbPO}_4$  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  $\text{NdPO}_4$  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  $\text{YbPO}_4$  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  $\text{CePO}_4$ , 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  $\text{YbPO}_4$ ,  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  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  $1200^\circ\text{C}$  получены фосфаты лантаноидов цериевой группы  $\text{NdPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$  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  $\text{YbPO}_4$  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 ( $\alpha_{\text{ср}}$  при 900 К) находятся в интервале от  $5.6 \times 10^{-6}$  (для ксенотима) до  $9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (для монацитов). Наименьшее значение КТР наблюдается для фосфата  $\text{YbPO}_4$ , 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 РФНФ, 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., Gatzel 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  $\text{LnPO}_4$  (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  $\text{REPO}_4$ , (RE = Lu, Yb, Er, Y and Sc) for Potential Environmental Barrier Coating Applications // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 13681.