

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРООРТОФОСФАТА ЦЕРИЯ(IV)  
 $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$

© 2021 г. Т. О. Козлова<sup>a</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>a,\*</sup>, К. В. Биричевская<sup>a</sup>, Д. А. Козлов<sup>a, b</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, А. В. Гавриков<sup>a</sup>, М. А. Теплоногова<sup>a, b</sup>, В. К. Иванов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: a.baranчиков@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Методом гидротермальной обработки гелей, полученных гидролизом церийсодержащих фосфорнокислых растворов, синтезирован ортофосфат-гидроортофосфат церия(IV) состава  $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ . Полученное соединение и продукты его нагрева в широком температурном диапазоне проанализированы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолитиза и растровой электронной микроскопии. Уточнены особенности термического разложения указанного соединения при температурах до 1200°C. В частности, показано, что формирование кристаллического ортофосфата церия(III) ( $CePO_4$ ) происходит при нагреве  $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$  на воздухе уже при 600°C.

**Ключевые слова:** фосфаты, РЗЭ, термолитиз, редкоземельные элементы

**DOI:** 10.31857/S0044457X21110131

## ВВЕДЕНИЕ

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) в трехвалентном состоянии находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях, в первую очередь для создания люминесцентных материалов, сцинтилляторов для детектирования рентгеновского и гамма-излучения, биоматериалов и др. [1–5]. Ортофосфаты РЗЭ в других степенях окисления (+4) описаны только для церия, но даже они малоизучены несмотря на то, что церий является одним из самых распространенных редкоземельных элементов. Церий в четырехвалентном состоянии, по-видимому, не образует простых средних ортофосфатов [6, 7] (в то же время отметим, что Машином и Долежалем [8] была предложена методика гравиметрического определения содержания церия(IV) в растворах путем его осаждения в виде среднего ортофосфата). Известны примеры достоверно охарактеризованных кристаллических двойных и смешанных ортофосфатов церия(IV) состава  $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2 \cdot H_2O$  [9],  $K_2Ce(PO_4)_2$  [10],  $NH_4Ce_2(PO_4)_3$  [11],  $Na_{10}Ce_2P_6O_{24}$  [12],  $K_4CeZr(PO_4)_4$  [13],  $(NH_4)[CeF_2(PO_4)]$  [14], а также основного фосфата  $CeOHPO_4$  и оксофосфата  $Ce_2O(PO_4)_2$  [15]. Кислые ортофосфаты Ce(IV) склонны к су-

ществованию в виде аморфных соединений переменного состава, представляющих собой гелеобразные вещества. Синтез и свойства таких соединений описаны в ряде работ [16–22]. Установлено, что аморфные ортофосфаты Ce(IV) могут обменивать находящиеся в их составе ионы гидроксония на ионы щелочных металлов ( $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ ). Определение химического состава таких соединений оказалось сложной задачей, им был приписан ряд возможных формул, в том числе  $Ce(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  [18],  $Ce(OH)_x(PO_4)_x(HPO_4)_{2-2x} \cdot yH_2O$ ,  $Ce(HPO_4)_{2x}H_2O$ ,  $Ce(OH)_{0.7}(PO_4)_{1.1}$  [19, 20] и даже  $CePO_4 \cdot H_2O$  [21]. В целом, состав и структура аморфных гидроортофосфатов церия на настоящий момент надежно не установлены.

Структура кристаллических гидроортофосфатов церия(IV) была впервые определена Назарали и др. [23–25] и Бранделом и др. [26]. Так, кристаллический гидроортофосфат церия состава  $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$  (или  $Ce_2(PO_4)_2HPO_4 \cdot H_2O$ ) был получен при гидротермальной обработке раствора диоксида церия в ортофосфорной кислоте (мольное соотношение P : Ce ~ 2.4) [23]. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет слоистую структуру (пространственная группа C2/c, параметры элемен-

тарной ячейки:  $a = 21.0142(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.55082(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.94382(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.983(1)^\circ$ . Другой кристаллический гидроортофосфат церия(IV) состава  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 15.7058(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.6261(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.1632(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 121.623(7)^\circ$ ), также был получен и структурно охарактеризован Назарали и др. [27].

Вышеприведенный краткий обзор охватывает практически все экспериментальные работы, касающиеся аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), и многие свойства этих соединений остаются практически неизученными. Несмотря на то, что термолит гидроортофосфатов церия(IV) изучали в ряде работ [24–26, 28, 29], имеющиеся данные остаются в значительной степени неполными из-за многостадийного характера термического разложения этих соединений.

В настоящей работе впервые с использованием рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолита проведен детальный анализ термического разложения гидроортофосфата церия(IV) состава  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , полученного в условиях гидротермальной обработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

На первом этапе синтеза получали нанокристаллический диоксид церия (размер частиц, определенный по формуле Селякова–Шеррера, 4–5 нм) [30], для чего водно-изопропанольный раствор нитрата церия(III) добавляли в водный раствор аммиака, полученный  $\text{CeO}_2$  отделяли, промывали и сушили.

Навеску  $\text{CeO}_2$  (100 мг) помещали в 5 мл ортофосфорной кислоты и нагревали полученную суспензию при  $100^\circ\text{C}$  до получения бесцветного истинного раствора (концентрация по церию – 0.12 М). Полное растворение навески  $\text{CeO}_2$  происходило за ~15 мин. К полученному раствору добавляли 35 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании, при этом по всему объему реакционной смеси наблюдали формирование геля. Расчетное мольное соотношение  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  в полученной смеси составило 1 : 27. Полученный гель подвергали гидротермальной обработке при  $180^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). После завершения обработки автоклав извлекали и остужали на воздухе. Полученный осадок промывали многократной декантацией относительно дистиллирован-

ной воды, затем сушили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 ч на воздухе. Термическую обработку полученных порошков проводили в муфельной печи СНОЛ 10/11 на воздухе путем линейного нагрева (5 град/мин) навесок массой ~50 мг и закалкой на воздух немедленно по достижении температур 300, 450, 500, 600, 650, 680, 710, 740, 770, 900, 950 и  $1200^\circ\text{C}$ .

Термический анализ образцов проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме нагрева до  $1200^\circ\text{C}$  (10 град/мин) в токе воздуха (100 мл/мин). Дополнительно осуществляли масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов, выделяющихся в ходе термического разложения образцов. Для этого использовали термовесы Netzsch TG 209 F1, снабженные масс-спектрометром Netzsch QMS 403 C Aëolos. Анализ проводили в атмосфере аргона при скорости нагрева до  $850^\circ\text{C}$  5 град/мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга–Брентано) с использованием  $\text{CuK}_{\alpha,1,2}$ -излучения и графитового монохроматора. Получение дифрактограмм для осуществления фазового анализа проводили в низкофоновых кюветах из ориентированного в направлении [510] кремния. Съемку осуществляли в режиме  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования с шагом  $0.02^\circ$  по шкале  $2\theta$  и временем накопления сигнала 0.5 с в интервале углов  $2\theta$   $5^\circ$ – $70^\circ$ . Для полнопрофильного анализа дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов  $5^\circ$ – $120^\circ$  и обрабатывали с использованием программного обеспечения JANA2006 [31]. Базовую линию описывали полиномами Чебышева 4 степени (используя дополнительный обратный член). Несимметричность пиков учитывали по фундаментальным параметрам геометрии съемки.

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного микросондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Bruker ALPNA в диапазоне частот  $400$ – $4000 \text{ см}^{-1}$  в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, продуктом гидротермальной обработки церийсодержащего фосфорнокислого геля являлся однофазный гидроортофосфат церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  (PDF2 01-075-5561). Уточненные в результате полнопрофильного анализа полученной дифрак-

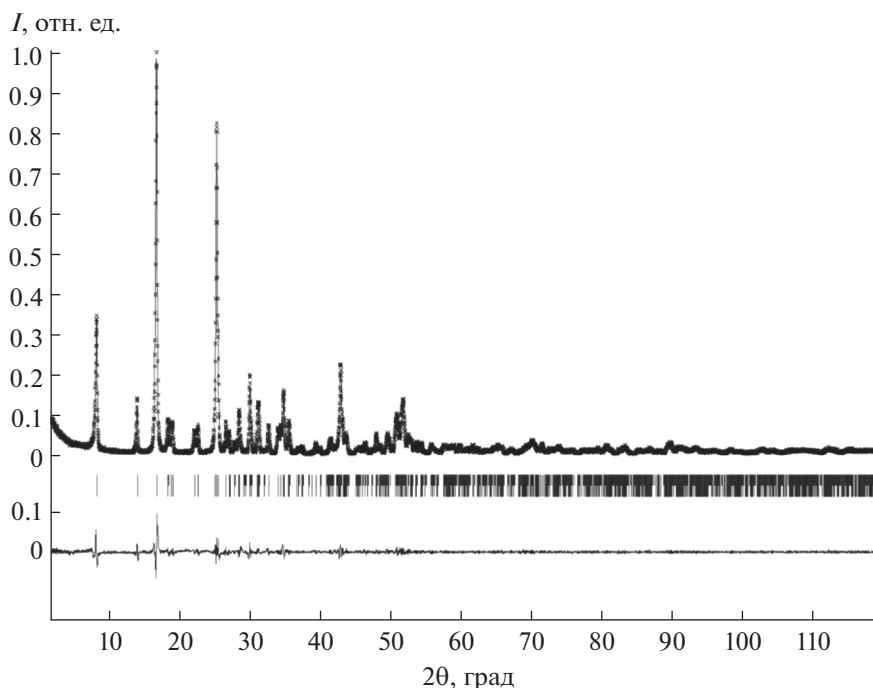


Рис. 1. Полнопрофильный анализ дифрактограммы образца гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ .

тограммы (рис. 1) параметры элементарной ячейки полученного соединения составили  $a = 21.023(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.5586(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9554(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.98(1)^\circ$ , что удовлетворительно согласуется с данными работы [23].

По результатам локального рентгеноспектрального анализа среднее мольное отношение  $\text{Ce} : \text{P}$  в полученном образце составило 1 : 1.5, что соответствует химической формуле  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , приписываемой этому соединению.

Рассмотрим результаты термического анализа образца гидроортофосфата церия(IV) (рис. 2). Из приведенных на рис. 2 данных следует, что термическое разложение указанного соединения протекает как минимум в 7 стадий (с максимумами скоростей термического разложения при 220, 280, 400, 530, 610, 720 и 855°C). Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о том, что в ходе нагрева образца протекает ряд эндотермических (при температурах 225, 405, 700 и 865°C) и экзотермических процессов (735, 815°C).

Результаты масс-спектроскопического анализа газообразных продуктов термолитического разложения  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  приведены на рис. 3.

Сопоставление данных термического и масс-спектроскопического анализа (рис. 2 и 3) позволяет заключить, что низкотемпературные стадии потери массы (ниже 500°C) анализируемым соединением связаны с потерей воды, присутствующей в исходном соединении в молекулярной форме, а также в составе гидроортофосфат-

ионов. Наиболее вероятным представляется, что при ~200–300°C происходит потеря молекулярной воды, а при ~400°C – дегидратация гидроортофосфат-анионов с образованием конденсированных фосфатов. При анализе данных, приведенных на рис. 3, обращает на себя внимание различное поведение зависимостей для  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и 16 (O) в области температур выше 600°C, что проявляется в наличии выраженных максимумов для сигнала кислорода ( $m/z = 16$ ) в области температур ~700 и ~850°C и отсутствии аналогичных максимумов для сигнала воды ( $m/z = 18$ ). Природа этих максимумов для сигнала воды ( $m/z = 18$ ) подтверждается наличием аналогичных максимумов для сигнала двухатомного кислорода (рис. 3, кривая *в*,  $m/z = 32$ ).

С целью уточнения последовательности фазовых превращений, протекающих в ходе термолитического разложения гидроортофосфата церия(IV), произведен нагрев этого соединения до температур 300, 450, 500, 600, 650, 680°C, 710, 740, 770, 900, 950 и 1200°C с немедленной закалкой на воздух. Дифрактограммы продуктов нагрева приведены на рис. 4 и 6. Отметим, что ранее Брандел и др. [26] указали на то, что термолитическое разложение  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  при температурах до 700°C сопровождается образованием соединений  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$  (образуется при ~300°C) и  $\alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$  (существует в диапазоне 400–700°C), обладающих структурой, схожей с

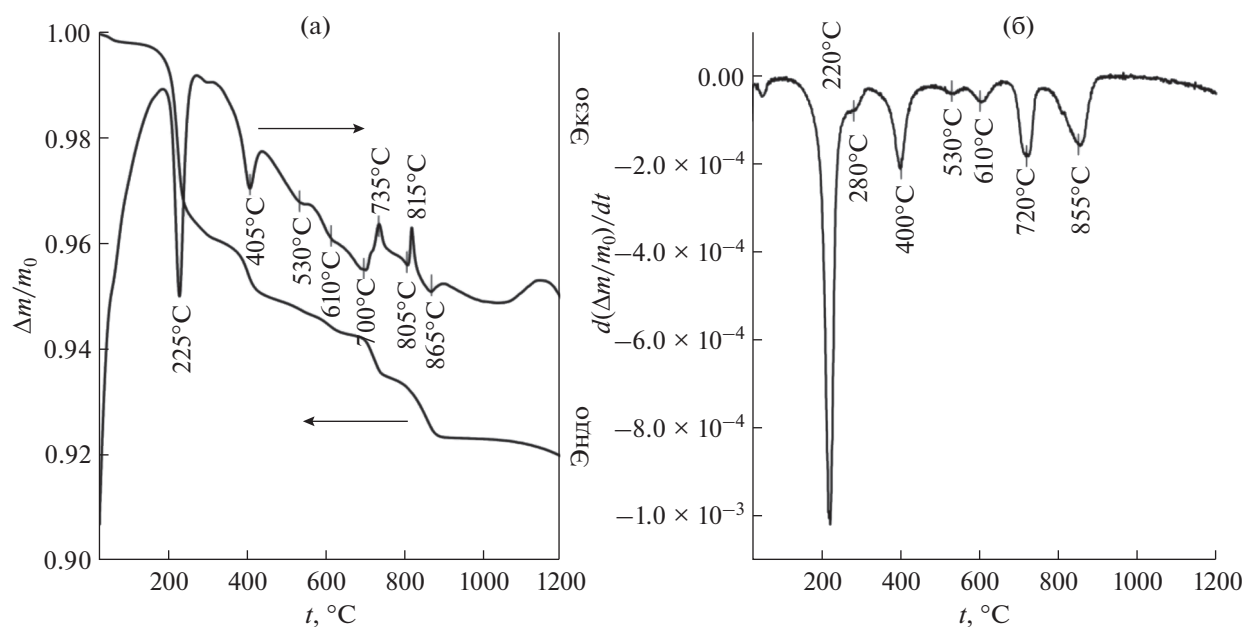


Рис. 2. Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца гидроортофосфата церия(IV) (а) и данные дифференциального термогравиметрического анализа (б).

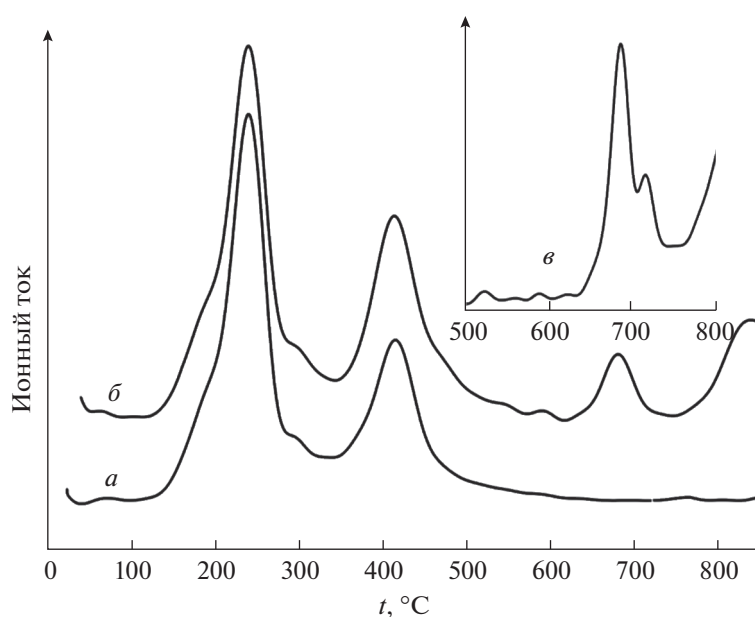


Рис. 3. Результаты масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов, выделяющихся в ходе термолитиза гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  для  $m/z = 18$  (а), 16 (б), 32 (в).

исходным гидроортофосфатом церия(IV). К сожалению, в этой работе не были приведены ни дифрактограммы продуктов отжига до температур  $600^\circ\text{C}$ , ни результаты определения параметров кристаллической решетки продуктов отжига, подтверждающие достоверность сделанных выводов. В свою очередь, полученные нами результаты рентгенофазового анализа указывают на то, что тер-

мическое разложение  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до  $\sim 700^\circ\text{C}$  протекает через большее количество стадий. Согласно данным термического анализа, первая стадия потеря массы завершается примерно при  $250^\circ\text{C}$ , что соответствует удалению половины молекулы воды на формульную единицу  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  и формированию соединения с брутто-формулой  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$ . Ди-

фрактограмма продукта нагрева  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до  $300^\circ\text{C}$  имеет существенные отличия от дифрактограммы исходного соединения. В частности, на ней отсутствуют рефлексы при  $19.0^\circ$ ,  $22.3^\circ$ ,  $22.9^\circ$ ,  $27.3^\circ$ ,  $28.0^\circ$ ,  $34.2^\circ$ ,  $34.6^\circ$ ,  $35.8^\circ$ ,  $43.1^\circ$   $2\theta$  и присутствует ряд новых, и/или положение рефлексов, характерных для исходного соединения, сильно смещено в область больших углов. Такое смещение рефлексов может свидетельствовать об уменьшении расстояния между металл-анионными слоями в структуре гидроортофосфата церия(IV) за счет удаления молекул воды.

При более высоких температурах ( $300\text{--}450^\circ\text{C}$ ), согласно данным термического и рентгенофазового анализа, по всей видимости, реализуется превращение  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5} \rightarrow \alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$ , которое завершается примерно при  $450^\circ\text{C}$  и носит двухстадийный характер с вероятным образованием промежуточного соединения неустоявшегося состава (о формировании этого соединения свидетельствует ступень на термогравиметрической кривой в районе  $350^\circ\text{C}$ ). Отметим, что состав и структура соединений  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}$  и  $\alpha\text{-Ce}(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)_{0.25}$  на настоящий момент также надежно не установлены.

Анализ данных, приведенных на рис. 4, показывает, что дифрактограммы продуктов нагрева гидроортофосфата церия(IV) до температур  $450$  и  $650^\circ\text{C}$  содержат близкие по своему положению рефлексы, указывающие на формирование ряда промежуточных соединений с близким химическим составом, который может быть оценен по данным термогравиметрического анализа. Отметим также, что нагрев до  $650$  и  $710^\circ\text{C}$  приводит к формированию продуктов, имеющих почти идентичные дифрактограммы.

В свою очередь, потеря массы (рис. 2а) в диапазоне температур  $450\text{--}710^\circ\text{C}$  наиболее вероятно обусловлена выделением элементарного кислорода [32] и частичным переходом  $\text{Ce}(\text{IV})\text{--}\text{Ce}(\text{III})$ , при этом могут образовываться промежуточные соединения близкого химического состава. По данным масс-спектроскопического анализа, выделение элементарного кислорода (рис. 3) при нагреве гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  надежно зафиксировано в диапазоне свыше  $600^\circ\text{C}$ , и на дифрактограммах продуктов нагрева до  $600$  и  $710^\circ\text{C}$  уже можно наблюдать характеристические рефлексы примеси монацита в диапазоне  $26^\circ\text{--}31^\circ$   $2\theta$  (рис. 4).

Изменение структуры в ходе термолитиза гидроортофосфата церия(IV) до температуры  $650^\circ\text{C}$  анализировали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектр исходного соединения полностью соответствует литературным данным [11, 25, 26]. Все представленные на рис. 5 ИК-спектры характеризуются наличием двух основных полос по-

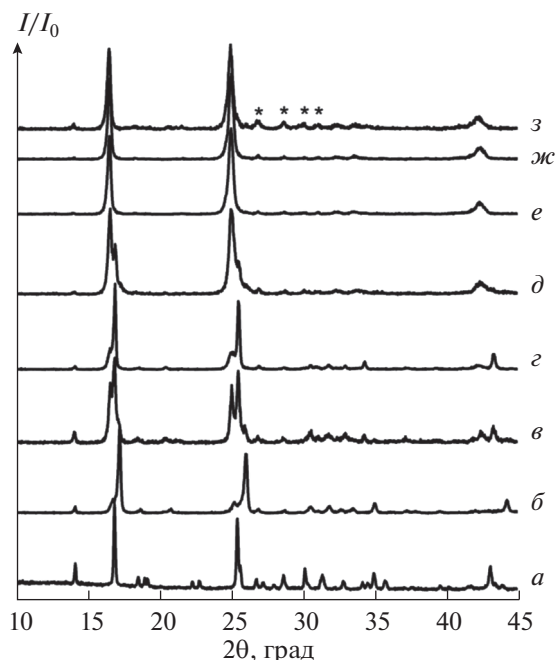


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных в результате термической обработки  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ : исходный образец (а), нагрев до температур  $300$  (б),  $450$  (в),  $500$  (г),  $600$  (д),  $650^\circ\text{C}$  (е),  $680$  (ж) и  $710^\circ\text{C}$  (з). Помеченные звездочкой рефлексы отвечают монациту  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199).

глошения с разной степенью расщепления в области  $1100\text{--}900$  и  $650\text{--}440\text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона соответственно [33, 34]. В ИК-спектре  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  также присутствуют полосы поглощения молекул воды с максимумами в области  $3600\text{--}3300$  и  $1610\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям  $\text{O--H}$  и деформационным колебаниям  $\text{H--O--H}$ , соответственно. Расщепление полосы  $\nu(\text{O--H})$  в ИК-спектре гидроортофосфата церия(IV) предположительно связано с присутствием в этом соединении двух типов гидроксо-групп – в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и анионах  $\text{HPO}_4^{2-}$  [35]. Полоса поглощения с максимумом при  $1220\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям  $\text{P--O--H}$  [36–38].

В ИК-спектрах продуктов нагрева до  $300^\circ\text{C}$  и выше полоса поглощения с максимумом при  $1230\text{ см}^{-1}$ , относится, по-видимому, к колебаниям  $\text{P=O}$  [39]. В ИК-спектрах продуктов нагрева до  $450^\circ\text{C}$  и выше присутствует также характерная для конденсированных фосфатов полоса поглощения в районе  $750\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям  $\text{P--O--P}$  [39, 40].

ИК-спектры продуктов нагрева до  $450$  и  $500^\circ\text{C}$  практически идентичны, что согласуется с дан-

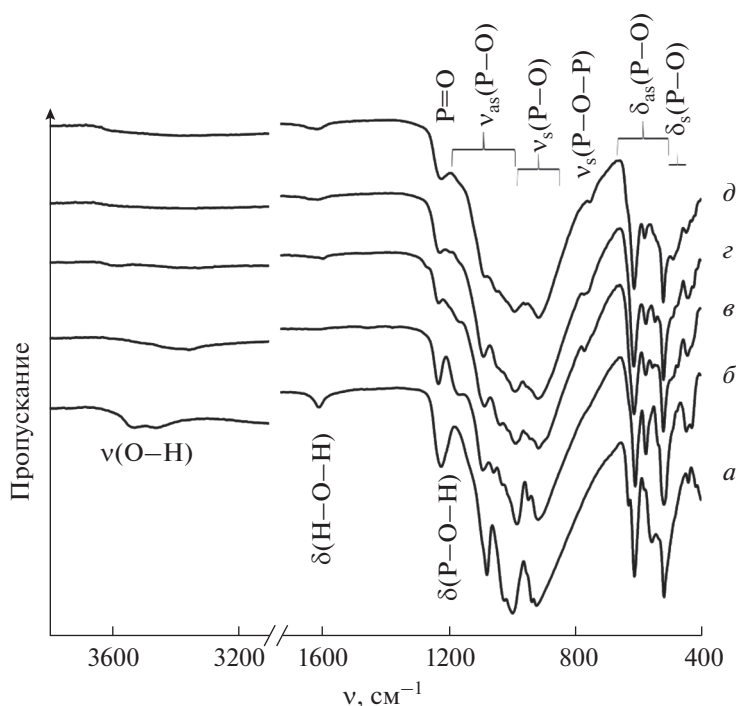


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных в результате термической обработки исходного гидроортофосфата церия(IV) (а) при температурах 300 (б), 450 (в), 500 (г), 650 °С (д).

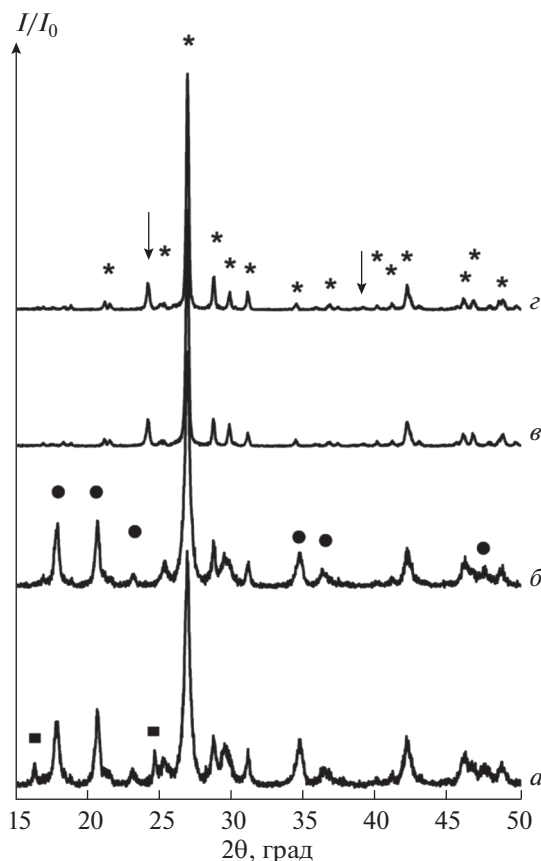
ными рентгенофазового анализа. При этом сравнение остальных ИК-спектров между собой позволяет выявить определенные различия, заключающиеся в изменении количества полос поглощения, отвечающих за валентные и деформационные колебания  $\text{PO}_4^{3-}$ , и степени их разрешенности. В частности, в ИК-спектре продукта нагрева  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до 300 °С присутствует большее количество полос поглощения (рис. 5 и табл. 1) по сравнению с исходным соединением, что может быть связано с искажениями геометрии ортофосфат-иона в поле большого многозарядного катиона (церия) [34]. С увеличением температуры нагрева, напротив, наблюдается уменьшение количества полос поглощения, а также степени их разрешенности, что может быть

объяснено совместным присутствием в соответствующих образцах структурных единиц  $\text{PO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_7$  [41].

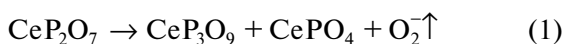
Рассмотрим фазовые превращения, происходящие с  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  в ходе термолиза при более высоких температурах. В результате нагрева  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до 740 и 770 °С (рис. 6) происходит разложение соединения, предположительно присутствующего в продукте нагрева до 710 °С, с образованием двухфазной смеси пирофосфата церия(IV) ( $\text{CeP}_2\text{O}_7$ ) и ортофосфата церия(III) ( $\text{CePO}_4$ ). Нагрев до 900 и 950 °С приводит к исчезновению рефлексов, характерных для  $\text{CeP}_2\text{O}_7$ . Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 6), при этом происходит разложение пирофосфата церия(IV) по схеме:

Таблица 1. Отнесение частот максимумов полос поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК-спектрах исходного гидроортофосфата церия(IV) и продуктах его нагрева

$t$ , °С	$\delta(\text{P-O-H})$	$\text{P=O}$	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$	$\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$	$\delta_{\text{s}}(\text{P-O})$
До нагрева	1220	—	1077, 1021, 999	935, 915	—	627, 610, 554, 515	441
300	—	1230	1160, 1087, 1053, 1025, 985	945, 915	—	610, 573, 515	441, 429
450	—	1230	1160, 1087, 1035, 985	915	770	610, 573, 554, 515	441
500	—	1230	1090, 1050, 985	915	760	610, 573, 547, 515	441
650	—	1230	1085, 1045, 985	915	750	610, 573, 518	486, 450

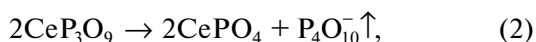


**Рис. 6.** Дифрактограммы образцов, полученных в результате нагрева гидроортофосфата церия(IV) до температур 740 (а), 770 (б), 900 (в), 950°C (г). Помеченные рефлексы отвечают (■) продукту нагрева до 710°C, (●) пиррофосфату церия  $\text{CeP}_2\text{O}_7$  (PDF2 00-016-0584), (↓) триполифосфату церия  $\text{CeP}_3\text{O}_9$  (PDF2 00-033-0336), (\*) монациту  $\text{CePO}_4$  (PDF2 00-032-199).



с образованием триполифосфата церия(III) и ортофосфата церия(III). Сопоставление данных термического и рентгенофазового анализа указывает на то, что мольное соотношение фаз  $\text{CeP}_3\text{O}_9$  :  $\text{CePO}_4$  в продукте нагрева до 950°C составляет 1 : 3.

Нагрев гидроортофосфата церия(IV) до 1200°C приводит к формированию однофазного монацита (PDF2 00-032-199). Таким образом, триполифосфат церия, формирующийся в результате протекания реакции (1), разлагается с образованием ортофосфата церия(III) по реакции:



что согласуется с данными [42, 43].

По данным растровой электронной микроскопии, фаза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  имеет пластинчатую морфологию (рис. 7), что согласуется с результатами [23, 26, 29]. В ходе нагрева

$\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до 300 и 450°C не наблюдается видимых изменений микроструктуры: полученные образцы состоят из частиц пластинчатой формы. При нагреве до 710°C однородность структуры пластинчатых кристаллов нарушается. При дальнейшем увеличении температуры нагрева до 900°C пластинки приобретают зернистую структуру с размером зерен около 100 нм. Термическая обработка при 1200°C приводит к существенному увеличению размера зерен (~500–1000 нм) и образованию ажурных пластинчатых агрегатов. Стоит особо отметить, что пластинчатая структура исходных кристаллов сохраняется для всех продуктов нагрева, что иллюстрирует эффект наследования морфологии в ходе протекания топохимических реакций.

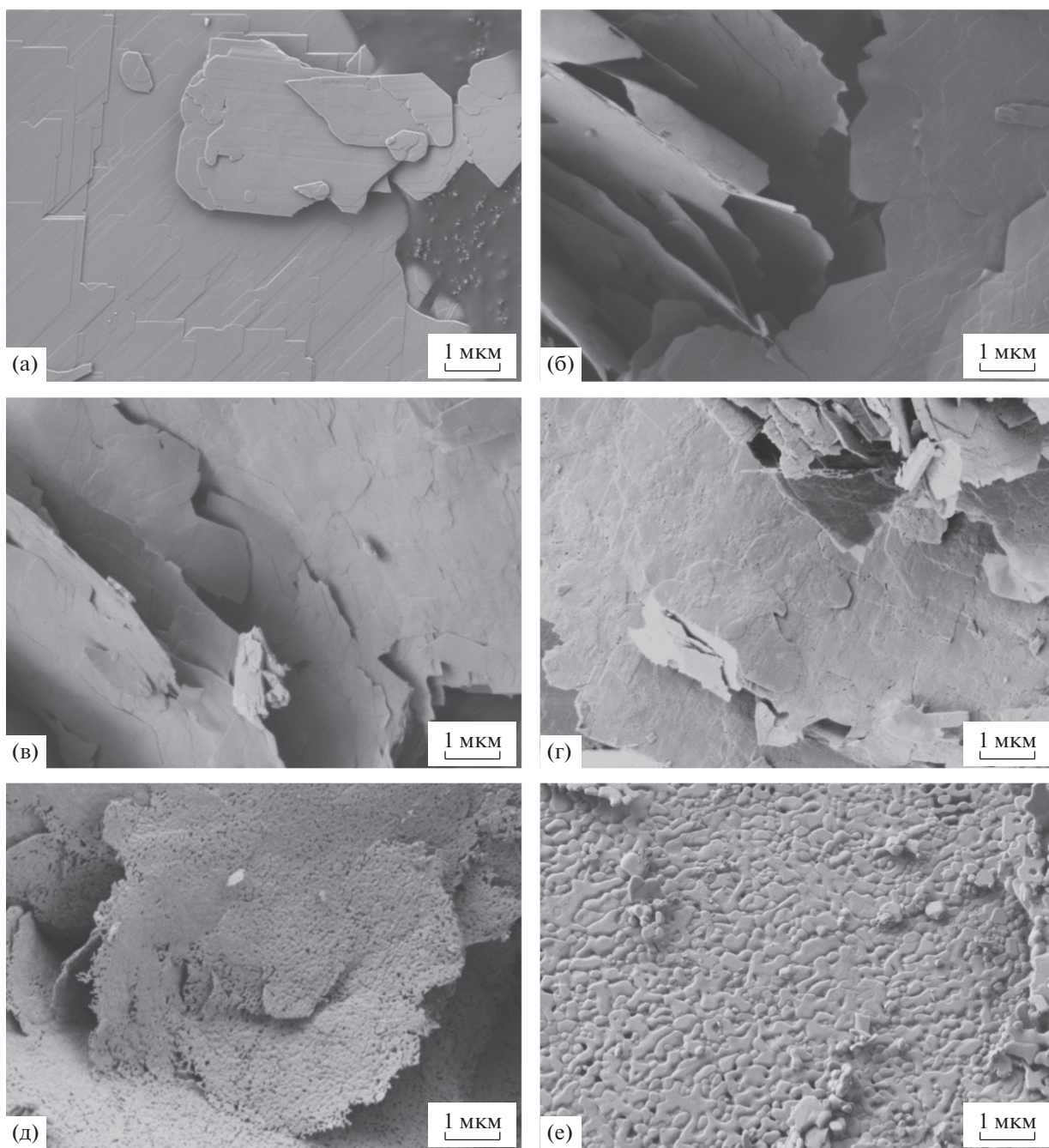
Отметим, что сохранение структурного мотива и наследование микроструктуры в ходе термолитиза было отмечено и для других ортофосфатов церия(IV) [11, 15]. По всей видимости, структуры ортофосфатов четырехвалентного церия являются достаточно устойчивыми при нагреве до температур 500–600°C и не разрушаются при удалении воды. Коллапс структур и образование монацита происходят только при переходе  $\text{Ce}(\text{IV})$ – $\text{Ce}(\text{III})$ , сопровождающемся выделением газообразного кислорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен детальный анализ процесса термического разложения гидроортофосфата церия(IV)  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  в диапазоне температур 300–1200°C с использованием комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа. Установлено, что термолитиз указанного соединения до температур около 700°C протекает как минимум в 5 стадий и сопровождается образованием ряда промежуточных соединений неустойчивого состава, структура которых, вероятно, является искаженной структурой исходного соединения,  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ . Показано, что при температурах около 600°C происходит выделение кислорода и наблюдается частичный переход церия(IV) в церий(III). Высокотемпературные стадии термолитиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  сопровождаются формированием промежуточных фаз – пиррофосфата церия(IV) и триполифосфата церия(III) – с образованием при 1200°C однофазного  $\text{CePO}_4$ . Показан эффект наследования микроструктуры порошков в ходе термолитиза  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$  до температур 1200°C.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым (СП-5430.2021.2) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.



**Рис. 7.** Микрофотографии образцов, полученных нагревом  $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  (а) до температур 300 (б), 450 (в), 710 (г), 900 (д), 1200°C (е).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / Ed. Atwood D.A. Chichester: Wiley, 2012. 624 p.
2. *Sharma S.K., Behm T., Köhler T. et al.* // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 593. <https://doi.org/10.3390/cryst10070593>
3. *Prokop K., Guzik M., Guyot Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 26350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.169>
4. *Gai S., Li C., Yang P. et al.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 2343. <https://doi.org/10.1021/cr4001594>
5. *Shen J., Suna L.-D., Yan C.-H.* // *Dalton Trans.* 2008. V. 42. P. 5687. <https://doi.org/10.1039/B805306E>



6. *Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K.* // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. P. 389. [http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh\\_7\\_2010/Art%2006.pdf](http://revroum.lew.ro/wp-content/uploads/2010/RRCh_7_2010/Art%2006.pdf)
7. *Tananaev I.V.* // XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry. 1974. P. 75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70578-3.50007-5>
8. *Mašín V., Doležal J.* // Analyt. Chim. Acta. 1978. V. 101. P. 413. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)93377-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)93377-X)
9. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10970. <https://doi.org/10.1021/ja0710297>
10. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 980. <https://doi.org/10.1039/C5DT03288A>
11. *Shekunova T.O., Istomin S.Ya., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
12. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13639. <https://doi.org/10.1021/ic402208s>
13. *Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr. Sect. C. Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. P. 100. <https://doi.org/10.1107/S0108270106044519>
14. *Yu R., Wang D., Takei T. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. P. 180. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072>
15. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
16. *Hartley W.N.* // J. Chem. Soc. 1882. V. 41. P. 202. <https://doi.org/10.1039/CT8824100202>
17. *Larsen E., Cilley W.A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 287. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80092-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80092-2)
18. *Alberti G., Constantino U., Gregorio F.D. et al.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 295. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80093-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80093-4)
19. *Barboux P., Morineau R., Livage J.* // Solid State Ionics. 1988. V. 27. P. 221. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90213-5)
20. *Herman R.G., Clearfield A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1697. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80301-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80301-0)
21. *Rajesh K., Mukundan P., Pillai P.K. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2700. <https://doi.org/10.1021/cm0499139>
22. *König K.-H., Meyn E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 1153. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80101-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80101-5)
23. *Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
24. *Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>
25. *Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
26. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 1054. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
27. *Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 672. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
28. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012>
29. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // Phosphorus Res. Bull., 2007. V. 21. P. 44. <https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
30. *Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.E. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. P. 43. <https://doi.org/10.1134/S0020168510010103>
31. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
32. *Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J. et al.* // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. P. 57. <https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57>
33. *Clavier N., Mesbah A., Szenknect S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2018. V. 205. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.016>
34. *Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1219. <https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
35. *Hadrich A., Lautié A., Mhiri T. et al.* // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00100-X)
36. *Brandel V., Dacheux N., Genet M. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 159. P. 139. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9143>
37. *Brandel V., Dacheux N., Pichot E. et al.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 345. <https://doi.org/10.1021/cm970513d>
38. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophys. J. 1991. V. 60. P. 786. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82113-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0)
39. *Garcia-lodeiro I., Irisawa K., Jin F. et al.* // Cem. Concr. Res. 2018. V. 109. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.019>
40. *Tomaz A.F., Sobral de Carvalho S.M., Barbosa R.C. et al.* // Materials. 2018. V. 11. P. 2051. <https://doi.org/10.3390/ma1102051>
41. *Dacheux N., Clavier N., Wallez G. et al.* // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. P. 2225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.06.011>
42. *Hirai H., Masui T., Imanaka N. et al.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 374. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.069>
43. *Masui T., Hirai H., Imanaka N. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 198. P. 364. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306623>