

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

О ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$
В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. Т. О. Козлова^{а, *}, Д. Н. Васильева^{а, б}, Д. А. Козлов^а, М. А. Теплоногова^{а, с},
К. В. Биричевская^а, А. Е. Баранчиков^а, А. В. Гавриков^а, В. К. Иванов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 109028 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: taisia.shekunova@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Проанализировано взаимодействие ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с водным раствором гидроксида натрия. Показано, что в ходе выдержки соединения $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в сильнощелочном растворе при комнатной температуре в течение 3 сут происходит полное разрушение его структуры с образованием рентгеноаморфной фазы с примесью монацита (CePO_4). По данным ИК-спектроскопии, в результате взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и NaOH в течение первых суток происходит депротонирование гидрофосфатной группы и образование связей Ce–O–Ce. В щелочной среде фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ не проявляет катионообменных свойств по отношению к ионам натрия. Термическая обработка продуктов щелочного гидролиза ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) позволила получить композиционный материал, состоящий из хорошо закристаллизованных частиц CeO_2 и CePO_4 , при этом в зависимости от условий синтеза содержание CeO_2 в полученном материале может варьироваться от 55 до 92 мол. %.

Ключевые слова: фосфаты, РЗЭ, церий, гидроксид натрия

DOI: 10.31857/S0044457X22600955

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время класс кристаллических ортофосфатов церия(IV) с достоверно установленной структурой насчитывает 13 соединений [1] и включает в себя гидроортофосфаты [2, 3], двойные [4–9] и смешанные соли [10]. Вследствие того, что этот класс соединений плохо исследован, область их применения пока ограничена. Известны единичные работы, посвященные перспективам использования ортофосфатов церия(IV) в качестве катализаторов [11] или компонентов солнцезащитной косметики [12, 13], однако в первую очередь данные соединения рассматривают в качестве основы для создания ионообменных материалов или сорбентов. В частности, в [14] установлена способность фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ к ионному обмену и показано, что его селективность уменьшается в ряду катионов $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Авторы [15] продемонстрировали эффективность использования $\text{K}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ для извлечения катионов стронция из водных растворов в широ-

ком диапазоне pH, при этом максимальная степень извлечения наблюдалась при pH 14. Согласно [16], степень извлечения радионуклидов Sr(II), Am(III), Th(IV), Np(V) и U(VI) из водных растворов ортофосфатом-гидроортофосфатом церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ является pH-зависимой, при этом наибольшая степень извлечения (>95%) в диапазоне pH 2–11 наблюдается для Th(IV).

Наличие ионообменных и сорбционных свойств, а также близость ионных радиусов церия(IV) и актинидов [17] обуславливают перспективу применения ортофосфатов церия(IV) в качестве материалов, предназначенных для иммобилизации радиоактивных отходов [18, 19]. Важным параметром, определяющим пригодность той или иной матрицы для изолирования радиоактивных отходов, является ее химическая устойчивость к воздействию различных водных растворов [20]. Подобные исследования проводили в широком диапазоне pH для ряда матриц: фосфатов то-

рия(IV) и ортофосфатов церия(III) – рабдофана ($\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и монацита ($\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$) [21–28]. В то же время сведения об устойчивости ортофосфатов церия(IV), имеющих высокую сорбционную емкость по отношению к радионуклидам, при их контакте с водными растворами с различной кислотностью практически отсутствуют. По нашим данным, в литературе имеются сведения лишь о стабильности $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ в растворе HClO_4 при pH 1.3, при этом растворимость данного соединения не превышает 1 мг/л [16].

Цель настоящей работы – анализ стабильности фазы ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ при взаимодействии с водным раствором щелочи и исследование продуктов такого взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), гидроксид натрия (ос. ч.), H_3PO_4 (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Синтез $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ осуществляли в соответствии с ранее опубликованной методикой [29]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали диоксид церия [30]. Далее навеску CeO_2 (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 80°C и постоянном перемешивании. К полученному раствору добавляли 35 мл дистиллированной воды и наблюдали формирование геля. Расчетное мольное соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ в полученной смеси составляло 1 : 27. Полученный церийфосфатный гель подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч (степень заполнения автоклава ~40%). Осадок многократно промывали дистиллированной водой, затем сушили при 60°C в течение 24 ч на воздухе.

К навескам (по 0.03 г каждая) ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ добавляли по 20 мл 1 М раствора NaOH и оставляли в закрытых емкостях при перемешивании на 3, 24, 72 или 96 ч. Каждый из полученных образцов промывали многократной декантацией относительно дистиллированной воды и высушивали при 60°C в течение 24 ч на воздухе.

Термическую обработку твердофазных продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ и NaOH проводили в муфельной печи СНОЛ 10/11 путем линейного нагрева (5 град/мин) до 1000°C и выдержки в течение 2 ч на воздухе.

Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ в диа-

пазоне углов 2θ 5°–80° с шагом 0.02° 2θ и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку. Полнопрофильный анализ дифрактограмм с количественным определением соотношения кристаллических фаз проводили с использованием метода Ритвельда, реализованного в программном пакете MAUD [31].

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

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Bruker AL-PHA в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма исходного соединения характеризуется набором рефлексов, соответствующих однофазному $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (PDF2 01-075-5561) (рис. 1, кривая *a*) [2]. Дифрактограмма продукта взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ с 1 М водным раствором NaOH в течение 3 ч практически совпадает с дифрактограммой исходного соединения (рис. 1, кривая *b*). Выдерживание ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) в 1 М растворе NaOH в течение более продолжительного времени приводит к существенному изменению картины рентгеновской дифракции (рис. 1, *b–d*). Так, на дифрактограмме образца, выдержанного в течение 24 ч, наблюдается аморфное гало в диапазонах углов 25°–35° и 45°–50° (рис. 1, *b*). На дифрактограммах образцов, выдержанных в течение 72 и 96 ч, рефлексы, характерные для исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV), полностью отсутствуют, при этом помимо гало аморфной фазы регистрируются рефлексы (рис. 1, *c–d*), отвечающие структуре монацита CePO_4 (PDF2 00-032-199).

Формирование монацита (CePO_4), содержащего церий в трехвалентном состоянии, при взаимодействии $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ с щелочью в отсутствие восстановителей является достаточно необычным экспериментальным фактом, учитывая имеющиеся данные о равновесии ионных форм церия в водных растворах [32, 33]. По видимому, образование CePO_4 связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции с участием Ce^{4+} и O^{2-} , движущей силой которой является крайне высокая термодинамическая устойчивость монацита. Отметим, что на возможность частичного восстановления Ce^{4+} при синтезе $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ указывали авторы [34]. Формирование соединений трехвалентного

церия наблюдалось также при термическом разложении ряда ортофосфатов церия(IV) [35–37].

С химической точки зрения и с учетом имеющихся литературных данных о способности гидроортофосфатов церия(IV) к катионному обмену можно предположить, что в ходе взаимодействия фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с раствором NaOH на первых этапах может происходить обмен протонов в ее структуре на катионы натрия. В то же время, по данным локального рентгеноспектрального микроанализа, присутствие натрия в полученных образцах не было зафиксировано. Таким образом, можно сделать вывод о том, что близкие по химическому составу фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ характеризуются существенно различающейся способностью к ионному обмену. Выраженные катионообменные свойства $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ [14] обусловлены наличием в его каркасной структуре свободных катионов гидроксония, в то время как протоны в структуре $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ связаны с ортофосфатной группой и, по-видимому, обладают намного меньшей подвижностью.

Наиболее вероятно, что в ходе взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с щелочью происходит нейтрализация протонов гидроортофосфатной группы гидроксид-анионами и образование неустойчивого среднего ортофосфата церия(IV). Отметим, что до настоящего времени нет достоверных данных о существовании стабильных средних ортофосфатов четырехвалентного церия [38].

Формирование безводного ортофосфата церия(III) в водной среде при комнатной температуре представляет собой интересный факт, поскольку синтез CePO_4 со структурой монацита традиционно проводят либо в условиях, исключая присутствие воды, либо в гидротермальных средах при высоких температурах [39–41].

Данные ИК-спектроскопии образцов, полученных при взаимодействии $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с раствором щелочи, согласуются с приведенными выше данными рентгенофазового анализа. ИК-спектр исходного соединения (рис. 2, кривая *a*) полностью совпадает с указанным в литературе [6, 34, 42] и характеризуется наличием двух основных полос поглощения в интервалах 1100–900 и 650–440 см^{-1} , относящихся к валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона соответственно [39, 43]. Кроме того, при 1220 см^{-1} присутствует полоса поглощения, относящаяся к колебаниям фрагмента P–O–H [44–46], которая отсутствует в ИК-спектрах продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с 1 М NaOH в течение 24 ч и более, что указывает на удаление протона из состава гидроортофосфатной группы. С увеличением продолжительности взаимодей-

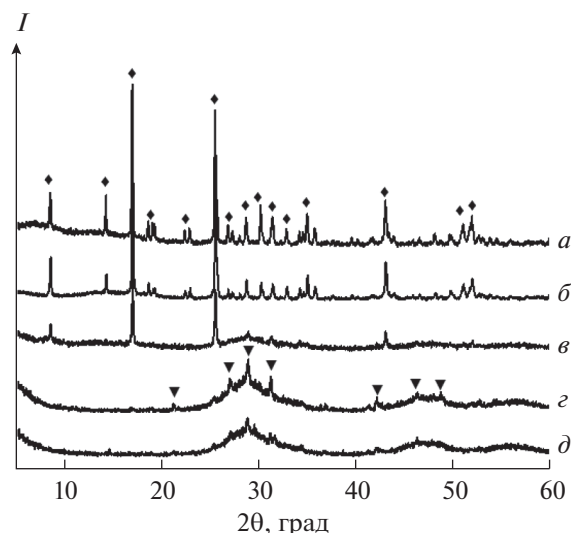


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных в результате взаимодействия исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) (*a*) с 1 М раствором NaOH в течение 3 (*b*), 24 (*c*), 72 (*d*), 96 ч (*e*). Помеченные символом (♦) рефлексы отвечают $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, символом (▼) — монациту CePO_4 (PDF2 00-032-199).

ствия в ИК-спектрах продуктов уменьшается степень расщепления полос, отвечающих за валентные колебания PO_4 -групп, что, возможно, связано с частичным изменением их дентатности [39]. Также обращает на себя внимание появление в ИК-спектрах продуктов широкой полосы в области 400 см^{-1} , характерной для оксидных соединений РЗЭ [47]. Сравнение ИК-спектров продуктов взаимодействия с ИК-спектрами нанокристаллического диоксида церия [48–50] (рис. 2, кривая *d*) демонстрирует их сходство и указывает на присутствие в них полос, характерных для валентных колебаний Ce–O–Ce [51, 52] при $\sim 450 \text{ см}^{-1}$, и колебаний гидроксогрупп [53], отсутствующих в исходном соединении. Косвенно о наличии связей Ce–O–Ce можно судить по положению гало на соответствующих дифрактограммах в диапазонах углов 25°–35° и 45°–50°, которые близки брэгговским пикам CeO_2 (PDF2 00-034-0394). Образование связей Ce–O–Ce в продуктах щелочного гидролиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, по-видимому, связано с вхождением гидроксильных групп в координационную сферу Ce(IV) за счет высокой энергии связи церий–кислород [32, 54] с последующей их конденсацией и образованием оксоловых мостиков.

Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют о том, что, несмотря на существенно различающийся фазовый состав, для продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с щелочью характерно присутствие частиц с пластин-

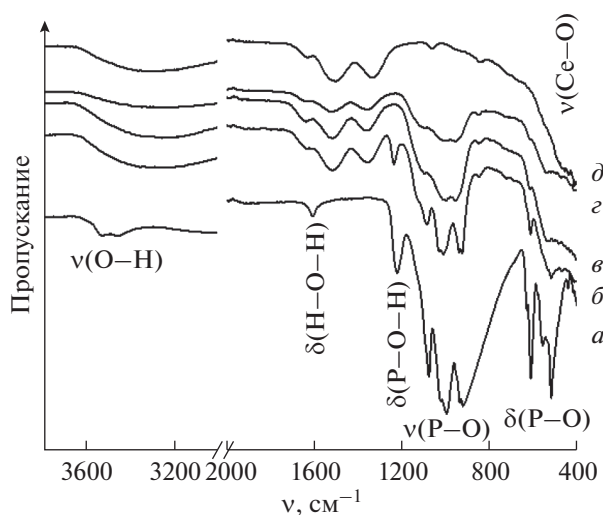


Рис. 2. ИК-спектры образцов, полученных в результате взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) (а) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (б), 72 (в), 96 ч (г). ИК-спектр нанокристаллического диоксида церия (д), используемого в качестве предшественника при синтезе $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

чатой морфологией, типичной для исходного соединения (рис. 3).

Для получения дополнительной информации о фазовом составе продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и NaOH их подвергали отжигу при 1000°C в течение 2 ч. На дифрактограммах продуктов отжига (рис. 4) отчетливо видны рефлексы, относящиеся к диоксиду церия (PDF2 00-034-0394), а также рефлексы, соответствующие монациту CePO_4 (PDF2 00-032-199). Наличие диоксида церия в продуктах отжига косвенно подтверждает образование связей $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$ в ходе щелочного гидролиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. В свою очередь, формирование монацита в ходе термического разложения $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ при температурах выше 700°C типично для данного соединения [29, 55].

Результаты количественного расчета массовых долей CeO_2 и CePO_4 в отожженных образцах, выполненный методом Ритвельда, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Фазовые соотношения CeO_2 и CePO_4 в продуктах термического разложения образцов, полученных выдерживанием $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в 1 М NaOH в течение различного времени

Продолжительность выдерживания в 1 М NaOH, ч	Доля CeO_2 , мас. %	Доля CePO_4 , мас. %
24	55.4 ± 1.2	44.6 ± 1.3
48	88.6 ± 1.6	11.0 ± 3.0
96	92.0 ± 1.1	8.0 ± 2.0

Существенное уменьшение доли CePO_4 в полученных образцах согласуется с предположением о том, что в ходе взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с щелочью происходит изменение координационного окружения церия и образование связей $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$.

ИК-спектры продуктов отжига в целом идентичны друг другу (рис. 5) и характеризуются наличием двух практически нерасщепленных полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям PO_4 -групп, а также широкой полосой поглощения в области 400 cm^{-1} , отвечающей колебаниям $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 6), при термолитизе наблюдается наследование пластинчатой микроструктуры, характерной для исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) [29]. При этом на поверхности пластинчатых агрегатов присутствует значительное количество кристаллов изотропной формы размером около 100 нм, имеющих отличный от агрегатов химический состав, что следует из изображений, полученных в режиме детектирования обратно отраженных электронов (рис. 6г). Видимо, эти кристаллы представляют собой диоксид церия.

Таким образом, отжиг продуктов гидролиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ привел к получению композита, в состав которого входит церий одновременно в двух устойчивых степенях окисления ($\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ и $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$). Варьирование продолжительности выдержки исходного соединения в растворе щелочи позволяет в широких пределах менять фазовый состав композита. Подобные компози-

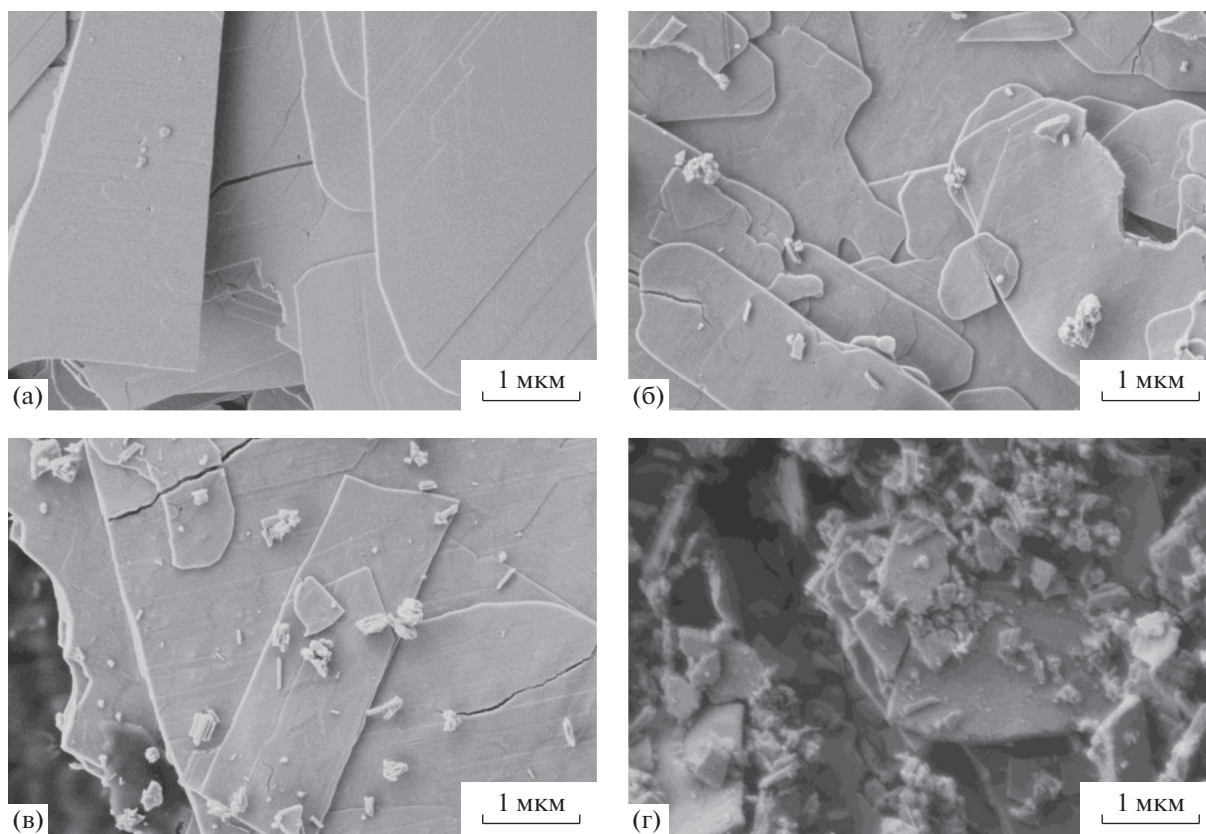


Рис. 3. Данные растровой электронной микроскопии для образцов, полученных взаимодействием $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (а) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (б), 48 (в), 96 ч (г).

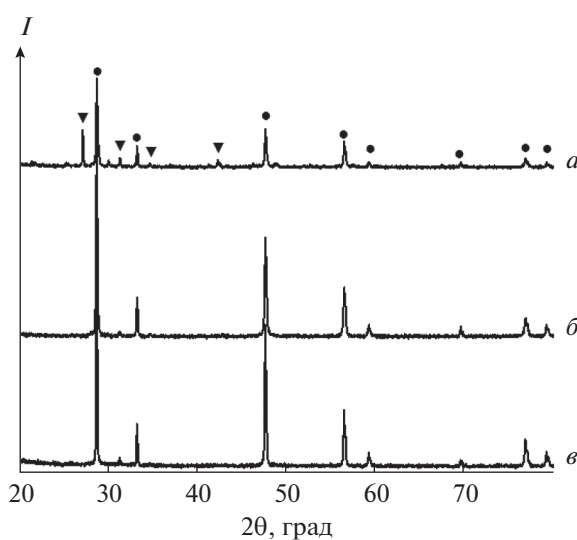


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных в результате отжига при 1000°C в течение 2 ч продуктов взаимодействия исходного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 72 (б), 96 ч (в). Помеченные символом (●) рефлексы отвечают CeO_2 (PDF2 00-034-0394), символом (▼) – монашиту CePO_4 (PDF2 00-032-199).

ционные материалы, содержащие церий в различных степенях окисления, могут являться перспективными для биомедицинского применения

[56], получения защитных покрытий [57], оптически активных материалов [58], а также солнцезащитных препаратов [13, 59].

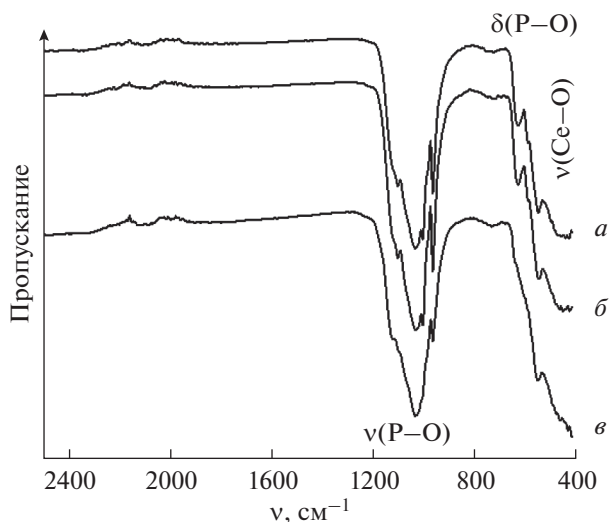


Рис. 5. ИК-спектры образцов, полученных в результате отжига при 1000°C в течение 2 ч продуктов взаимодействия ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 72 (б), 96 ч (в).

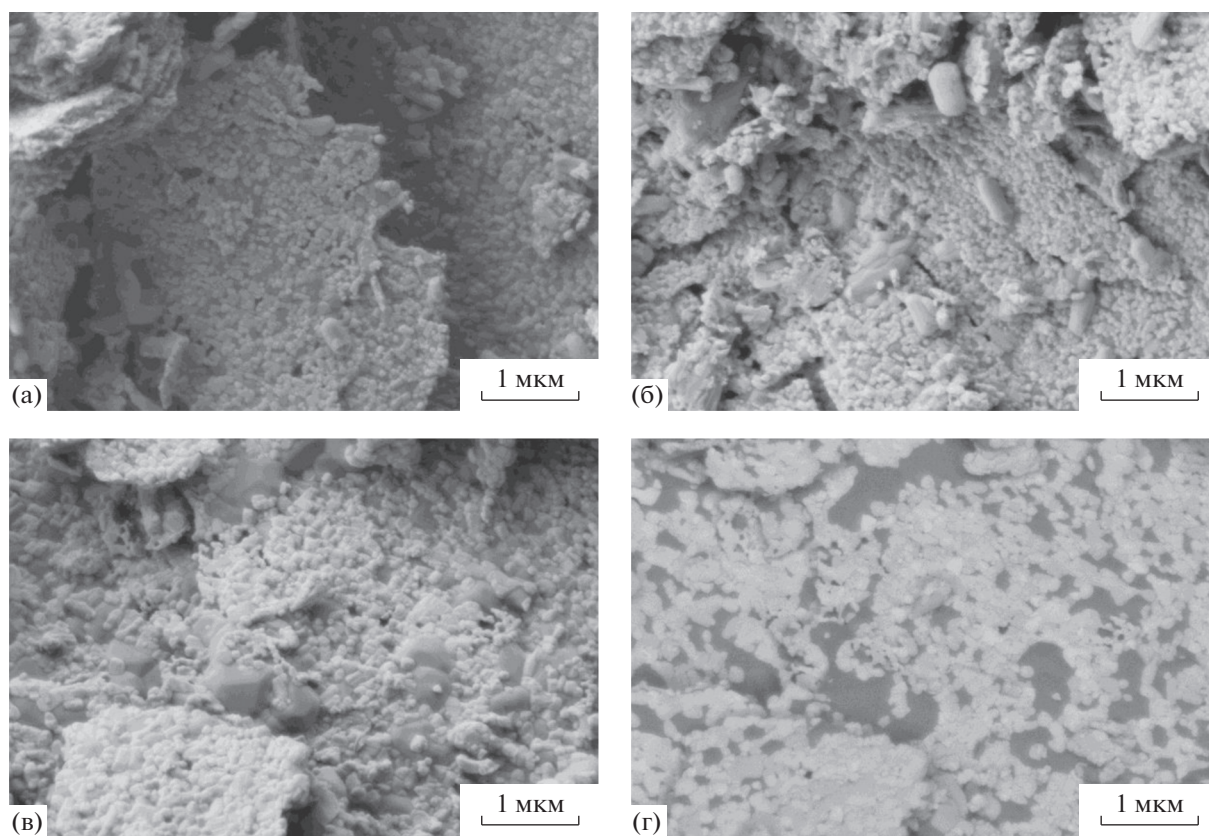


Рис. 6. Данные растровой электронной микроскопии для образцов, полученных отжигом при 1000°C продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с 1 М раствором NaOH в течение 24 (а), 48 (б), 96 ч (в). Последним представлено изображение (г), полученное в режиме обратно отраженных электронов того же участка, что и на рис. 6в.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса взаимодополняющих методов физико-химического анализа изучены особенности взаимодействия ортофосфата-гидро-

ортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с 1 М водным раствором NaOH. Показано, что взаимодействие $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с щелочным раствором начинается через несколько часов и че-

рез 3 сут приводит к полному разрушению исходной структуры с образованием рентгеноаморфной фазы и кристаллического CePO_4 . Термолиз продуктов щелочного гидролиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ приводит к формированию композитных порошков, содержащих хорошо закристаллизованные диоксид церия и монацит CePO_4 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. [*Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362112010X> <https://doi.org/10.31857/s0044457x21120102>
2. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
3. *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>
4. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970.
5. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 3. P. 980. <https://doi.org/10.1039/c5dt03288a>
6. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
7. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639.
8. *Ogorodnyk I.V., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2006. V. 62. № 12. P. 100. <https://doi.org/10.1107/S0108270106044519>
9. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem., A: Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188. <https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
10. *Yu R., Wang D., Takei T. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 157. № 1. P. 180. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.9072>
11. *Dibenedetto A., Aresta M., Pastore C. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 34. P. 26941. <https://doi.org/10.1039/c5ra03358f>
12. *Sato T., Sato C., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17. <https://doi.org/10.3363/prb.22.17>
13. *Kozlova T.O., Popov A.L., Kolesnik I.V. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. V. 10. № 11. P. 1775. <https://doi.org/10.1039/d1tb02604f>
14. *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>
15. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
16. *Романчук А.Ю., Шекунова Т.О., Ларина А.И. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 512. [*Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 6. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060134> <https://doi.org/10.1134/s00338311190600121>
17. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969. V. 25. № 5. P. 925. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003220>
18. *Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
19. *Orlova A.I., Kitaev D.B.* // Radiochemistry. 2005. V. 47. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1007/s11137-005-0041-6>
20. *Neumeier S., Arinicheva Y., Ji Y. et al.* // Radiochim. Acta. 2017. V. 105. № 11. P. 961. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2819>
21. *Fourest B., Lagarde G., Perrone J. et al.* // New J. Chem. 1999. V. 23. № 6. P. 645. <https://doi.org/10.1039/a900818g>
22. *Qin D., Gausse C., Szenknect S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 114. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.01.003>
23. *Du Fou de Kerdaniel E., Clavier N., Dacheux N. et al.* // J. Nucl. Mater. 2007. V. 362. № 2–3. P. 451. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.132>
24. *Dacheux N., Clavier N., Ritt J.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 349. № 3. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.11.009>
25. *Dacheux N., Clavier N., Robisson A.C. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2004. V. 7. № 12. P. 1141. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.019>
26. *Dacheux N., Chassigneux B., Brandel V. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 2953. <https://doi.org/10.1021/cm011277g>
27. *Gausse C., Szenknect S., Mesbah A. et al.* // Appl. Geochem. 2018. V. 93. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.04.005>
28. *Gausse C., Szenknect S., Qin D.W. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 28. P. 4615. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600517>
29. *Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Биричевская К.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1523. [*Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Birichevskaya K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1624. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110139> <https://doi.org/10.31857/s0044457x21110131>
30. *Колесник И.В., Щербakov А.Б., Козлова Т.О. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 872. [*Kolesnik I.V., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* //

- Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 960.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070128>
<https://doi.org/10.31857/s0044457x20070120>
31. *Lutterotti L.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. № 3–4. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.09.053>
32. *Plakhova T.V., Romanchuk A.Y., Yakunin S.N. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 39. P. 22615.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05650>
33. *Channei D., Phanichphant S., Nakaruk A. et al.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 2. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/catal7020045>
34. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
35. *Bamberger C.E., Begun G.M., Brynstad J. et al.* // Radiochim. Acta. 1982. V. 31. № 1–2. P. 57.
<https://doi.org/10.1524/ract.1982.31.12.57>
36. *Bregiroux D., Terra O., Audubert F. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 24. P. 10372.
<https://doi.org/10.1021/ic7012123>
37. *Bregiroux D., Popa K., Wallez G.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 230. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.010>
38. *Borhan A., Apetrăchioaei B., Popa K.* // Rev. Roum. Chim. 2010. V. 55. № 7. P. 389.
39. *Скогарева Л.С., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1276.
[*Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
<https://doi.org/10.7868/s0044457x16100184>
40. *Lucas S., Champion E., Bernache-Assollant D. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. № 4–5. P. 1312.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.11.004>
41. *Clavier N., Podor R., Dacheux N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
42. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1075.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
43. *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>
44. *Brandel V., Dacheux N., Pichot E. et al.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 1. P. 345.
<https://doi.org/10.1021/cm970513d>
45. *Brandel V., Dacheux N., Genet M. et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 159. № 1. P. 139.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9143>
46. *Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R.* // Biophys. J. 1991. V. 60. № 4. P. 786.
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(91\)82113-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(91)82113-0)
47. *McDevitt N.T., Baun W.L.* // Spectrochim. Acta 1964. V. 20. № 5. P. 799.
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80079-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80079-5)
48. *Zheng X., Huang S., Yang D. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 705. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.110>
49. *Wang S., Gu F., Li C. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 307. № 2. P. 386.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.025>
50. *Masui T., Hirai H., Hamada R. et al.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 3. P. 622.
<https://doi.org/10.1039/b208109a>
51. *Kannan S.K., Sundrarajan M.* // Int. J. Nanosci. 2014. V. 13. № 3. P. 1450018-1.
<https://doi.org/10.1142/S0219581X14500185>
52. *Gnanam S., Rajendran V.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. № 1. P. 62.
<https://doi.org/10.1007/s10971-010-2356-9>
53. *Ansari A.A., Kaushik A.* // J. Semicond. 2010. V. 31. № 3. P. 033001-1.
<https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/3/033001>
54. *Hardwick T.J., Robertson E.* // Can. J. Chem. 1951. V. 29. № 10. P. 818.
<https://doi.org/10.1139/v51-094>
55. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2007. V. 21. P. 44.
<https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
56. *Vinothkumar G., Lalitha A.I., Suresh Babu K.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 1. P. 349.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02423>
57. *Juthapakdeeprasert J., Gavalda Diaz O., Lerdprom W. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020. V. 17. № 2. P. 668.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13416>
58. *Li G., Chao K., Peng H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 42. P. 16452.
<https://doi.org/10.1021/jp804567t>
59. *Sato T., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2010. V. 24. P. 43.
<https://doi.org/10.3363/prb.24.43>