

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ МОНАЦИТА

© М. О. Еникеева<sup>1,2</sup>, К. М. Кенес<sup>3</sup>, О. В. Проскурина<sup>1,2</sup>,  
Д. П. Данилович<sup>2</sup>, В. В. Гусаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе (ФТИ им. А. Ф. Иоффе),  
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, д. 71  
E-mail: [odin2tri45678@gmail.com](mailto:odin2tri45678@gmail.com)

Поступила в Редакцию 25 сентября 2019 г.

После доработки 15 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Рассмотрено влияние режимов термообработки и продолжительности гидротермальной обработки при 210°C на фазовый состав, размер кристаллитов и наночастиц ортофосфата лантана (LaPO<sub>4</sub>). Показано влияние условий нагрева при гидротермальном синтезе LaPO<sub>4</sub> на структурный переход ортофосфата лантана со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита, а также на морфологию частиц и размеры кристаллитов. Определено, что фаза со структурой монацита с размером кристаллитов около 12 нм и без примесей рабдофана образуется через 30 мин гидротермальной обработки при 210°C в случае микроволнового нагрева гидротермального флюида. При использовании внешнего нагрева автоклава при той же температуре внутри автоклава средние размеры кристаллитов образовавшейся фазы монацита составляют 17 нм.*

Ключевые слова: нанокристаллы; монацит; рабдофан; LaPO<sub>4</sub>; гидротермальная обработка; микроволновой нагрев; фазовый переход

DOI: 10.31857/S0044461820040076

Ортофосфат лантана со структурой монацита (*m*-LaPO<sub>4</sub>) обладает высокой температурой плавления (2000 K) [1], практически нерастворим в воде [2], обладает высокой изоморфной емкостью к большому числу лантаноидов и актиноидов [3, 4], устойчив к радиационному повреждению [5]. Показано [6], что наночастицы на основе LaPO<sub>4</sub> размером около 5 нм сохраняют до 99.9% продуктов распада в течение 20 дней. Неорганические наночастицы представля-

ют большой интерес в качестве носителей для терапевтических радиоизотопов и могут использоваться для диагностической визуализации [7]. Наночастицы на основе ортофосфата лантана перспективны в качестве потенциальных носителей для  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучателей. В ходе исследования наночастицы LaPO<sub>4</sub>, легированные <sup>225</sup>Ac, успешно изолировали радионуклид и дочерние продукты распада вследствие того, что имеют сходную с матричной фазой струк-

туру монацита [8, 9]. Наноструктуры ядро–оболочка  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) успешно прошли испытания по блокировке распространения продуктов распада при  $\alpha$ -терапии [10].

Для материалов на основе ортофосфата лантана характерен комплекс свойств, вследствие которых они обладают широким спектром применений в технике и технологии.

Уменьшение размеров частиц и кристаллитов до нанометровых значений, как известно, приводит во многих случаях к кардинальному изменению свойств материалов. Это относится и к материалам на основе ортофосфата лантана [11–15].

Ортофосфат лантана со структурой рабдофана является гидратированной формой ортофосфата лантана ( $h\text{-LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и используется при получении монацитной керамики. Синтез наночастиц на основе  $\text{LaPO}_4$  может проводиться различными методами, такими как соосаждение [16, 17], сонохимический метод [18], осаждение с использованием микрореактора со сталкивающимися струями [19], сольвотермический/гидротермальный синтез [20, 21], твердофазный синтез [22].

Осаждение из растворов, золь-гель метод и микрореакторный синтез позволяют получать преимущественно  $h\text{-LaPO}_4$  в виде микро- [16, 23–26] и наночастиц [27–29]. Гидратированная форма ортофосфата лантана является прекурсором для получения  $m\text{-LaPO}_4$  — ортофосфата лантана со структурой монацита. В гидротермальных условиях возможно получение нанокристаллических частиц с разной структурой и морфологией в зависимости от pH среды, продолжительности и температурного режима синтеза [30–33]. Температурный режим нагрева и охлаждения автоклава в большой степени зависит от используемых технических средств. Например, использование микроволнового нагрева позволяет быстрее нагревать реакционную среду [34–40], чем в случае использования разных способов внешнего нагрева автоклава. Так как не только температура изотермической выдержки, но и условия нагрева–охлаждения реакционного пространства могут существенно изменить процесс химических и фазовых превращений в гидротермальных средах, то актуальным является определение влияния способов и технических средств гидротермальной обработки на фазовый состав, размер и форму кристаллитов и частиц формирующихся продуктов.

Целью работы являлось определение влияния режимов и условий гидротермальной обработки на структурный переход  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$ , а также на морфологию частиц и размеры кристалли-

тов, что позволит вести направленный синтез нанокристаллических частиц ортофосфата лантана, обладающих структурой монацита, а следовательно, являющихся стабильными в широком интервале температур.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза ортофосфата лантана использовали эквимоллярные растворы  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (х.ч.). Раствор фосфата аммония при постоянном перемешивании добавляли к раствору нитрата лантана. Полученную суспензию перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре, pH дисперсионной среды был равен около 1. Суспензия подвергалась гидротермальной обработке в разных условиях. Соответствующие режимы гидротермальной обработки (1–3) описаны ниже.

1. Исходная суспензия помещалась в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем, который нагревался в печи с установленной температурой  $T = 210^\circ\text{C}$ . Автоклавы выдерживались при данной температуре печи от 30 мин до 20 ч. После термообработки автоклавы вынимались из печи и самопроизвольно остывали до комнатной температуры.

2. Гидротермальная обработка исходного прекурсора проводилась в установке КИ-250 (Кемко Инжиниринг) со встроенной термопарой и обогревом стенок автоклава. Продолжительность изотермической выдержки фиксировали по достижению температуры внутри автоклава  $T = 210^\circ\text{C}$ . При этом температура наружной стенки автоклава была около  $225^\circ\text{C}$ . Изотермическая выдержка составляла 30, 60, 120 и 240 мин. После выключения нагрева автоклав самопроизвольно охлаждался до комнатной температуры.

3. Для микроволнового нагрева использовался реактор Monowave 400 (Anton Paar). Осуществлялось перемешивание содержимого автоклава со скоростью вращения магнитной мешалки  $1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Температура  $210^\circ\text{C}$  фиксировалась внутри автоклава из кварцевого стекла при помощи погружной термопары (ruby thermometer). Температура автоклава, которую фиксировал внешний ИК-термометр (IR thermometer), составляла  $200^\circ\text{C}$ . Изотермическая выдержка осуществлялась в течение 3–210 мин. Реактор Monowave 400 охлаждает содержимое автоклава до  $T = 70^\circ\text{C}$  за 10 мин.

Все полученные образцы промывали дистиллированной водой до pH 7, осаждали центрифугированием и высушивали при  $T = 80^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили по порошковым дифрактограммам, полученным с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}60^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и скоростью сканирования  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Фазы идентифицировали с использованием базы данных PDF 2. Количественный рентгенофазовый анализ образцов производили методом Ритфелда.

С целью определения средних размеров кристаллитов и их распределения для  $h\text{-LaPO}_4$  и  $m\text{-LaPO}_4$  были выбраны не накладывающиеся друг на друга в смеси фаз пики с индексами Миллера ( $h00$ ): для структуры рабдофана — пик с индексом (100), для структуры монацита — пик с индексом (200). Размеры кристаллитов определяли с помощью программы SmartLab Studio II от Rigaku по указанным не накладывающимся рефлексам. В той же программе SmartLab было построено логнормальное распределение кристаллитов по размерам и определены средневзвешенные размеры кристаллитов по объемному распределению.

Морфологические особенности и элементный состав образцов определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 200 с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа EDAX. Обработку СЭМ-снимков выполняли с помощью программного обеспечения ImageJ. Для

определения средней длины и диаметра частиц анализировалось около 150 отдельных частиц.

### Обсуждение результатов

Анализ элементного состава образцов, полученных после промывания и сушки составов после гидротермальной обработки, показал, что соотношение элементов La:P составляет  $50:50 (\pm 1\text{--}2\%)$ , т. е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии  $\text{LaPO}_4$ .

Результаты рентгенодифракционного исследования (рис. 1) показывают, что исходный образец, полученный методом осаждения при pH 1 и комнатной температуре, имеет структуру рабдофана. Переход из структуры рабдофана в структуру монацита зависит от режима гидротермальной обработки (см. таблицу).

При режиме 1 гидротермальной обработки переход  $\text{LaPO}_4$  из структуры рабдофана в структуру монацита при температуре в печи  $210^\circ\text{C}$  происходит значительно позже по сравнению с другими режимами (см. таблицу). Данный факт может быть объяснен различием между значениями температуры в автоклаве и в печи, связанным с инерционностью процесса нагрева автоклава в печи, причем различие в температурах может составлять около  $20^\circ$  и более. Вследствие инерционности процесса нагрева

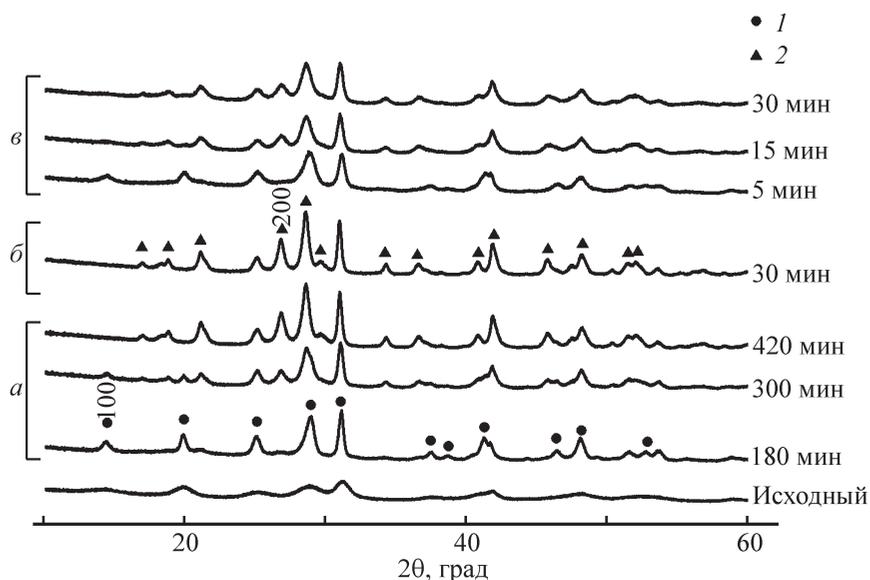


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при разном времени изотермической выдержки и при разных условиях нагрева.

*а* — нагревание автоклава в печи при  $210^\circ\text{C}$ , *б* — температура внутри автоклава  $210^\circ\text{C}$ , *в* — микроволновой нагрев, температура внутри автоклава  $210^\circ\text{C}$ .

*1* — фаза  $\text{LaPO}_4$  со структурой рабдофана —  $h\text{-LaPO}_4$  (PDF 4-635), *2* — фаза  $\text{LaPO}_4$  со структурой монацита —  $m\text{-LaPO}_4$  (PDF 32-493).

Дисперсный состав образцов в зависимости от условий гидротермальной обработки

Режим гидротермальной обработки	Время, мин	Количество фазы $m$ -LaPO <sub>4</sub> , %	Размер, нм					
			$d_{\text{крист}}^*$ ( $h$ -LaPO <sub>4</sub> )	$d_{\text{крист}}^*$ ( $m$ -LaPO <sub>4</sub> )	$l_{\text{част}}$	$d_{\text{част}}$	$l/d_{\text{част}}$	
1	30	0	9 ± 1	—	—	—	—	—
	60	0	13 ± 1	—	—	—	—	—
	180	0	14 ± 1	—	1790 ± 150	127 ± 38	15 ± 2	—
	240	65	16 ± 2	9 ± 1	—	—	—	—
	300	75	15 ± 2	12 ± 1	1340 ± 180	74 ± 55	21 ± 3	—
	360	86	14 ± 1	12 ± 1	—	—	—	—
	420	90	—	14 ± 1	1360 ± 95	55 ± 45	30 ± 2	—
	480	95	—	15 ± 2	—	—	—	—
	960	100	—	16 ± 2	—	—	—	—
	1200	100	—	17 ± 2	—	—	—	—
2	30	100	—	17 ± 2	1260 ± 185	95 ± 35	11 ± 3	—
	60	100	—	18 ± 2	—	—	—	—
	120	100	—	18 ± 2	—	—	—	—
	240	100	—	19 ± 2	—	—	—	—
3	3	0	9 ± 1	—	—	—	—	—
	5	0	10 ± 1	—	710 ± 180	62 ± 28	12 ± 3	—
	10	30	11 ± 1	8 ± 1	—	—	—	—
	15	80	8 ± 1	10 ± 1	470 ± 210	37 ± 25	15 ± 1.5	—
	20	90	7 ± 1	11 ± 1	—	—	—	—
	30	100	—	12 ± 1	920 ± 135	55 ± 15	17 ± 2	—
	90	100	—	14 ± 1	1560 ± 205	113 ± 35	14 ± 4	—
210	100	—	15 ± 2	—	—	—	—	

\* Расчет размера кристаллитов с помощью программы SmartLab Studio II.

автоклавы будут различаться значения номинального и реального времени изотермической выдержки (рис. 2). При гидротермальной обработке в режиме 2 после изотермической выдержки в течение 30 мин ортофосфат лантана наблюдается только в структуре монацита (рис. 1). При использовании микроволнового нагрева гидротермального флюида (режим 3) структурная трансформация  $h$ -LaPO<sub>4</sub> в  $m$ -LaPO<sub>4</sub> наблюдается уже после 10 мин изотермической выдержки (см. таблицу).

Трансформация ортофосфата лантана со структурой рабдофана в структуру монацита сопровождается выделением воды из структуры [16, 41–43]. Следует отметить, что стабилизация неравновесных структурных состояний вследствие вхождения в структуру кристаллов небольшого количества воды характерна для многих оксидных наночастиц, синтезируемых методами «мокрой химии» [44, 45].

Как отмечалось в [46, 47], структурное превращение  $h$ -LaPO<sub>4</sub> →  $m$ -LaPO<sub>4</sub> происходит с некоторым отставанием по отношению к процессу выделения воды, что наблюдается и при структурных трансформациях других оксидных наноструктур, стабилизированных вхождением в них небольшого количества воды. Сравнение результатов по изменению фазового состава ортофосфата лантана при гидротермальной обработке в различных режимах, обеспечиваемых использованием разных способов нагрева гидротермального флюида, показывает, что активная структурная трансформация  $h$ -LaPO<sub>4</sub> →  $m$ -LaPO<sub>4</sub> наблюдается только при достижении температуры в автоклаве 210°C. Даже незначительное снижение температуры реакционной среды приводит к практически полному прекращению структурного превращения. Поэтому очень важным является прецизионный контроль температуры в автоклаве в процессе получения  $m$ -LaPO<sub>4</sub>

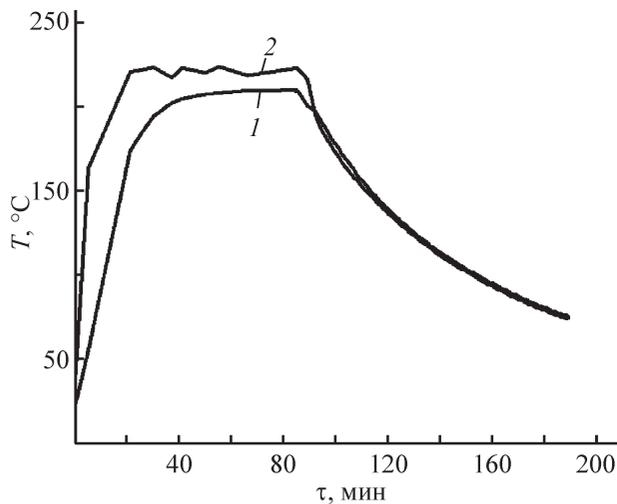


Рис. 2. Кривые нагрева автоклава по режиму 2.  
1 — температура гидротермального флюида,  
2 — температура наружной стенки автоклава.

в гидротермальных условиях. Сравнение температуры перехода  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  в гидротермальной среде и на воздухе, определенной, например, в [16], показывает, что переход структуры рабдофана в  $m\text{-LaPO}_4$  на воздухе происходит при более высокой температуре. Этот факт, формально противоречащий закону действующих масс, показывает, что, несмотря на необходимость удаления воды из структуры рабдофана для трансформации ортофосфата лантана в структуру монацита, лимитирующим процессом для перехода  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  является, по-видимому, сама структурная перестройка, которая в гидротермальных условиях проходит быстрее благодаря облегчению процесса массопереноса через гидротермальный флюид. Контроль температурного режима в зоне структурной трансформации ортофосфата лантана особенно актуален в случаях, когда необходимо получать материалы с минимально возможными размерами кристаллитов, так как повышение температуры и продолжительности гидротермальной обработки, как правило, приводит к росту кристаллитов и наночастиц.

При гидротермальной обработке по режиму 1 до фазового перехода наблюдается активный рост средних значений размеров кристаллитов рабдофана от ~3 до 16 нм (рис. 3). После начала трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  средний размер кристаллитов со структурой рабдофана уменьшается. Вновь сформировавшиеся кристаллиты со структурой монацита имеют средние размеры 8–9 нм. По мере увеличения доли фазы  $m\text{-LaPO}_4$  в системе средние размеры ее кристаллитов также растут. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что в первую

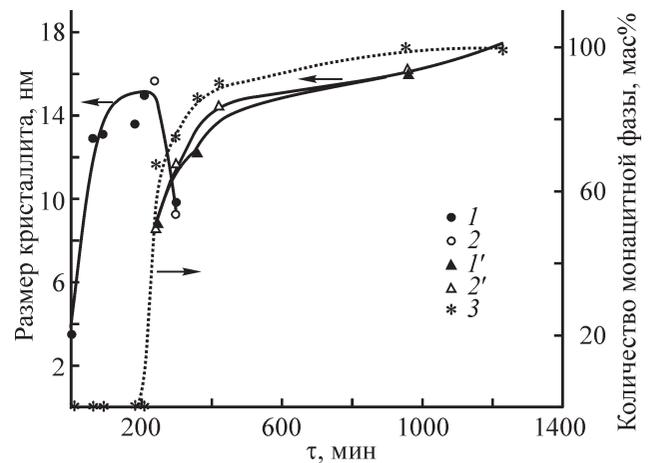


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов  $\text{LaPO}_4$ , полученных при гидротермальной обработке в режиме 1, и доли фазы  $m\text{-LaPO}_4$  от времени изотермической выдержки.

1 — размер кристаллитов структуры рабдофан, определенный по рефлексу (100); 1' — средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры рабдофан, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов по рефлексу (100); 2 — размер кристаллитов структуры монацит, определенный по рефлексу (200); 2' — средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры монацит, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов по рефлексу (200).

очередь трансформируются в структуру монацита частицы  $h\text{-LaPO}_4$ , имеющие не самые большие размеры. Сопоставление изменений средних размеров кристаллитов структурных модификаций ортофосфата лантана и доли фаз с продолжительностью термообработки показывает, что решающую роль в механизме трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  играет процесс перекристаллизации через гидротермальный флюид. Влияние состава и температуры гидротермальной среды на скорость трансформационного процесса и изменение средних размеров кристаллов сосуществующих фаз при этом будет иметь решающее значение. Следует отметить наличие необычно длительного для фазовых переходов индукционного периода до начала трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$ , что может быть связано как с длительностью выхода гидротермальной среды на температуру, отвечающую удалению воды из структуры рабдофана, так и с возможной необходимостью достижения кристаллами  $h\text{-LaPO}_4$  размеров, при которых устойчивой становится фаза  $m\text{-LaPO}_4$ .

Продолжительность полной трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  при микроволновом нагреве гидротермальной среды по режиму 3 составляет около 20 мин.

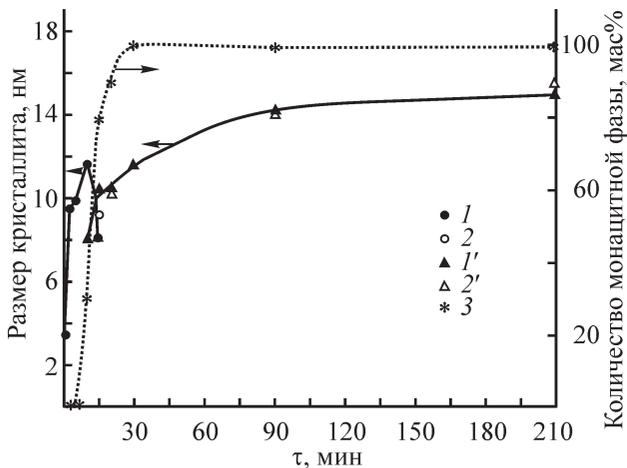


Рис. 4. Зависимость размеров кристаллитов  $\text{LaPO}_4$ , полученных при гидротермальной обработке в режиме 3, и доли фазы  $m\text{-LaPO}_4$  от времени изотермической выдержки.

1 — размер кристаллитов структуры рабдофан, определенный по рефлексу (100); 1' — средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры рабдофан, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов по рефлексу (100); 2 — размер кристаллитов структуры монацит, определенный по рефлексу (200); 2' — средневзвешенное значение размера кристаллитов структуры монацит, определенное по объемному распределению размеров кристаллитов по рефлексу (200).

Следует отметить, что, несмотря на то что скорость роста и максимальные значения средних размеров кристаллитов ортофосфата лантана со структурой рабдофана до начала их трансформации в структуру монацита, а также скорость трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  значительно зависят от режима нагрева реакционной среды, средний размер образу-

ющихся кристаллитов фазы  $m\text{-LaPO}_4$  на начальном этапе трансформации в обоих случаях остается одинаковым, равным 8–9 нм (рис. 3, 4). По-видимому, эта величина соответствует минимально возможному значению образующихся при структурном переходе  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  кристаллов  $m\text{-LaPO}_4$  [48].

Как следует из анализа данных о распределении по размерам кристаллитов  $\text{LaPO}_4$ , полученного с использованием режима 1 (рис. 5), с увеличением времени изотермической выдержки при фазовой трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  наблюдается увеличение доли кристаллитов  $m\text{-LaPO}_4$  больших размеров. При этом распределение кристаллитов по размерам становится более широким. Такой характер изменения распределения кристаллитов по размерам свидетельствует о том, что увеличение доли фазы  $m\text{-LaPO}_4$  при данном режиме гидротермальной обработки связано преимущественно с массопереносом от частиц  $h\text{-LaPO}_4$  к частицам  $m\text{-LaPO}_4$  через гидротермальный флюид.

Для режима 2, когда фаза  $m\text{-LaPO}_4$  образуется на очень раннем этапе гидротермальной обработки (см. таблицу), наблюдается другой характер изменения распределения кристаллитов по размерам (рис. 6).

После образования наночастиц  $m\text{-LaPO}_4$  через 30 мин гидротермальной обработки при  $210^\circ\text{C}$  других кристаллических фаз в системе не наблюдается (рис. 1). Вместе с тем после гидротермальной обработки в течение 60 мин при той же температуре увеличивается относительная доля нанокристаллов меньших размеров (рис. 6). Этот факт может быть объяснен кристаллизацией частично сохранившейся в реакционной среде аморфной фазы, образующейся

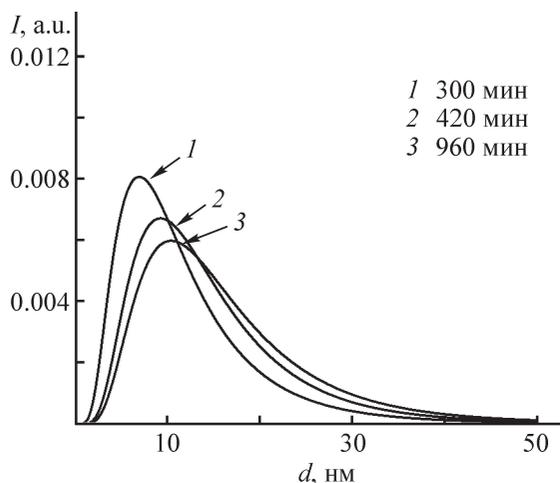


Рис. 5. Распределение кристаллитов  $m\text{-LaPO}_4$  по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 1.

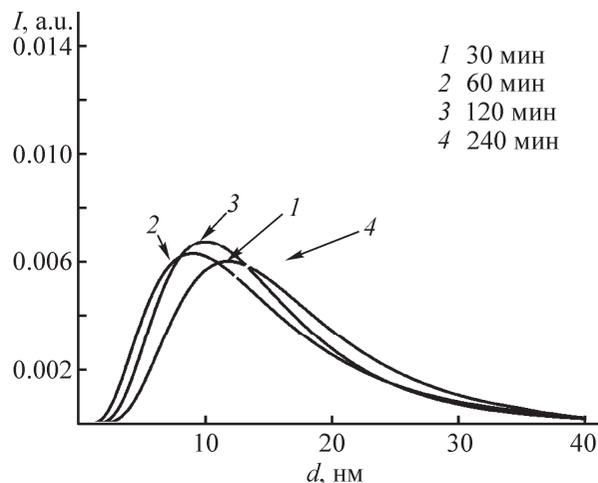


Рис. 6. Распределение кристаллитов  $m\text{-LaPO}_4$  по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 2.

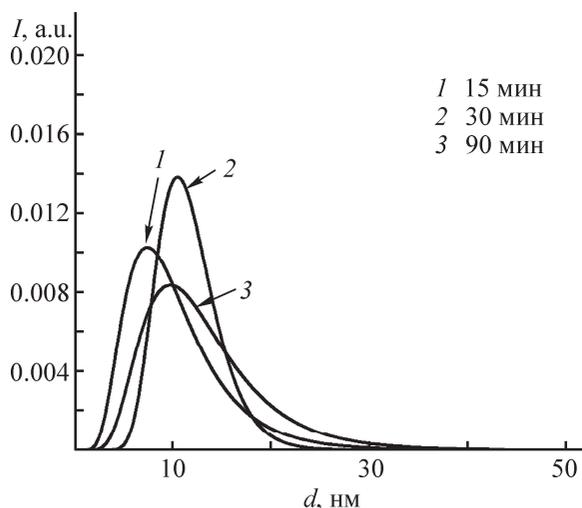


Рис. 7. Распределение кристаллитов  $m\text{-LaPO}_4$  по размерам для образцов, полученных при гидротермальной обработке в режиме 3.

при дегидратации ортофосфата лантана со структурой рабдофана [16]. Дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки приводит к увеличению доли нанокристаллов  $m\text{-LaPO}_4$  больших размеров и уширению распределения кристаллитов по размерам, что характерно для процесса роста кристаллов вследствие перекристаллизации через гидротермальный флюид.

Несколько отличный от описанного выше характер изменения распределения кристаллитов по размерам наблюдается для случая гидротермальной обработки исходного прекурсора при микроволновом нагреве. Если с увеличением продолжительности гидротермальной обработки с 15 до 30 мин наблюдается увеличение доли кристаллитов, имеющих большие размеры, то ширина распределения кристаллитов по размерам остается на одном уровне (рис. 7). Этот процесс отвечает перекристаллизации наночастиц фазы  $h\text{-LaPO}_4$  в наночастицы фазы  $m\text{-LaPO}_4$  (рис. 4). Дальнейшие изменения в распределении кристаллитов по размерам (гидротермальная обработка от 30 до 90 мин) характеризуются существенно меньшим темпом изменения средних размеров кристаллитов (рис. 4, 7), но наблюдается значительное уширение распределения кристаллитов по размерам (рис. 7). Такое изменение распределения кристаллитов по размерам характерно для перекристаллизации частиц одной фазы, что и подтверждается данными, приведенными на рис. 4. Следует отметить, что использование микроволнового способа нагрева гидротермальной среды приводит не только к увеличению скорости трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  и уменьшению средних размеров кристаллитов фазы

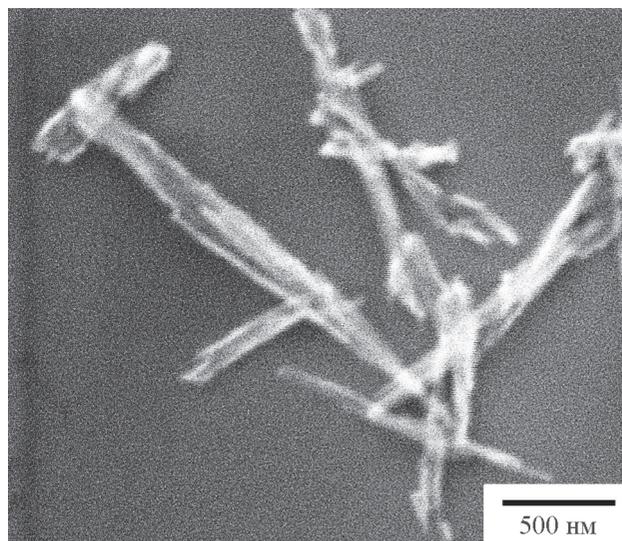


Рис. 8. Микрофотографии наностержней  $\text{LaPO}_4$ , полученных при гидротермальной обработке по режиму 3, изотермическая выдержка 90 мин.

со структурой монацита, но и к получению нанокристаллов с существенно более узким распределением по размерам.

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что частицы ортофосфата лантана в основном представлены агрегатами наностержней (для примера на рис. 8 приведена микрофотография наночастиц  $m\text{-LaPO}_4$ , полученных гидротермальной обработкой при  $210^\circ\text{C}$  в течение 90 мин с микроволновым нагревом водной дисперсии исходного образца). Анализ данных о длине и толщине частиц ортофосфата лантана, а также о величине их аспектного отношения (см. таблицу) показывает, что если в процессе трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  наблюдается эффект дробления частиц, то после формирования фазы  $m\text{-LaPO}_4$  происходит только увеличение их размеров. Это позволяет заключить, что для получения частиц  $m\text{-LaPO}_4$  с наименьшими значениями длины и толщины стержней и их агрегатов следует заканчивать процесс гидротермальной обработки сразу после окончания фазового превращения. Анализ данных СЭМ обнаруживает определенную закономерность в характере изменения размерных параметров частиц. Так, если длина и толщина частиц  $m\text{-LaPO}_4$  в зависимости от условий гидротермальной обработки варьируется в широком диапазоне, то аспектное отношение изменяется в значительно более узком интервале значений. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что рост частиц  $m\text{-LaPO}_4$  происходит за счет срастания наностержней как в направлении их длины, так и в направлениях,

перпендикулярных длине. О том, что рост частиц происходит в основном за счет срастания стержней, а не вследствие перекристаллизации, можно судить, сопоставляя значения размеров кристаллитов  $m\text{-LaPO}_4$  и частиц, которые они формируют.

### Выводы

Проведенное исследование показало, что для обеспечения трансформации  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  в гидротермальных условиях необходимо проводить обработку при температуре не менее  $210^\circ\text{C}$ . Снижение температуры даже на  $\sim 20^\circ$  приводит к практически полному прекращению фазового перехода. Этот эффект может быть связан с торможением процесса дегидратации при более низкой температуре, что в свою очередь стабилизирует фазу  $h\text{-LaPO}_4$ . Формирование нанокристаллов  $m\text{-LaPO}_4$  с минимальными размерами около 7–8 нм независимо от способа гидротермальной обработки свидетельствует о том, что этим значениям отвечают минимально возможные в данных условиях размеры кристаллов ортофосфата лантана со структурой монацита. Показано, что процессом, определяющим структурную трансформацию  $h\text{-LaPO}_4 \rightarrow m\text{-LaPO}_4$  в гидротермальных условиях после образования зародышей фазы  $m\text{-LaPO}_4$ , является массоперенос вещества от частиц  $h\text{-LaPO}_4$  и аморфного ортофосфата лантана к кристаллам  $m\text{-LaPO}_4$  независимо от способа и условий гидротермальной обработки.

Гидротермальная обработка при микроволновом нагреве гидротермального флюида обеспечивает получение нанокристаллического  $m\text{-LaPO}_4$  с наибольшей скоростью, наименьшими размерами кристаллитов и частиц по сравнению с гидротермальной обработкой при внешнем способе нагрева автоклава.

### Благодарности

Рентгенодифракционные исследования, сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ образцов выполнены на приборах Инжинирингового центра Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-33-50056.

### Конфликт интересов

В. В. Гусаров заявляет, что он является членом редколлегии Журнала прикладной химии, у остальных авторов конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

### Информация об авторах

Еникеева Мария Олеговна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9633-4421>

Кенес Кайрат Маратулы,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6408-6083>

Проскурина Ольга Венедиктовна, к.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2807-375X>

Данилович Дмитрий Петрович, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7110-557X>

Гусаров Виктор Владимирович, д.х.н., чл.-корр.

РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4375-6388>

### Список литературы

- [1] Hikichi Y., Tsuyoshi N. Melting temperature of monazite and xenotime // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. P. 252–253. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04890.x>
- [2] Gausse C., Szenknect S., Mesbah A., Clavier N., Neumeier S., Dacheux N. Dissolution kinetics of monazite  $\text{LnPO}_4$  (Ln = La to Gd): A multiparametric study // *Appl. Geochem.* 2018. V. 93. P. 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.04.005>
- [3] Schlenz H., Heuser J., Neumann A., Schmitz S., Bosbach D. Monazite as a suitable actinide waste form // *Crystalline Mater.* 2013. V. 228. P. 113–123. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1597>
- [4] Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Akatov A., Doil'nitsyn V., Maslennikova T., Yakovlev A. Synthesis and thermal behavior of nanopowders in  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-LuPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{YPO}_4\text{-ScPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  systems for ceramic // *J. Nanomed. Res.* 2017. V. 6. N 1. Art. 00145. <https://doi.org/10.15406/jnmr.2017.06.00145>
- [5] Lenz C., Thorogood G., Aughterson R., Ionescu M., J. Gregg D., Davis J., Lumpkin G. The quantification of radiation damage in orthophosphates using confocal  $\mu\text{-luminescence}$  spectroscopy of  $\text{Nd}^{3+}$  // *Frontiers in Chem.* 2019. V. 7. N 13. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00013>
- [6] Woodward J., Kennel S. J., Stuckey A., Osborne D., Wall J., Rondinone A. J.  $\text{LaPO}_4$  nanoparticles doped with Actinium-225 that partially sequester daughter radionuclides // *Bioconjug Chem.* 2011. V. 22. P. 766–776. <https://doi.org/10.1021/bc100574f>
- [7] Zhang L., Chen H., Wang L., Liu T., Yeh J., Lu G. Delivery of therapeutic radioisotopes using nanoparticle platforms: Potential benefit in systemic radiation

- therapy // *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2010. V. 3. P. 159–170. <https://doi.org/10.2147/NSA.S7462>
- [8] Barreto J.A., O'Malley W., Kubeil M., Graham B., Stephan H., Spiccia L. Nanomaterials: Applications in cancer imaging and therapy // *Advanced Mater.* 2011. V. 23. P. 18–40. <https://doi.org/10.1002/adma.201100140>
- [9] Grechanovsky A. E., Eremin N. N., Urusov V. S. Radiation resistance of LaPO<sub>4</sub> (monazite structure) and YbPO<sub>4</sub> (zircon structure) from data of computer simulation // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. P. 1929–1935. <https://doi.org/10.1134/S1063783413090138>
- [10] McLaughlin M. F., Robertson D., Pevsner P. H., Wall J. S., Mirzadeh S., Kennel S. J. LnPO<sub>4</sub> nanoparticles doped with Ac-225 and sequestered daughters for targeted alpha therapy // *Cancer Biother Radiopharm.* 2014. V. 29. P. 34–41. <https://doi.org/10.1089/cbr.2013.1546>
- [11] Arinicheva Y., Clavier N., Neumeier S., Podor R., Bukaemskiy A., Klinkenberg M., Roth G., Dacheux N., Bosbach D. Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* V. 38. N 1. P. 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.008>
- [12] Кенес К. М., Проскурина О. В., Данилович Д. П., Алдабергенов М. К., Гусаров В. В. Влияние технологических параметров синтеза материалов на основе LaPO<sub>4</sub> с включениями фазы LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> на их теплофизические и механические свойства // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 9. С. 1357–1368 [Kenges K. M., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Aldabergenov M. K., Gusarov V. V. Influence of the conditions for preparing LaPO<sub>4</sub>-based materials with inclusions of the LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> phase on their thermal and mechanical properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 9. P. 1539–1548. <https://doi.org/10.1134/S0044461818090141>].
- [13] Davis J. B., Marshall D. B., Morgan P. E. D. Monazite-containing oxide/oxide composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. N 5. P. 583–587. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00256-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00256-3)
- [14] Shijina K., Sankar S., Midhun M., Firozkhan M., Nair B. N., Warriar K. G., Hareesh U. N. S. Very low thermal conductivity in lanthanum phosphate–zirconia ceramic nanocomposites processed using a precipitation–peptization synthetic approach // *New J. Chem.* 2016. V. 40. N 6. P. 5333–5337. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03290C>
- [15] Zainurul A. Z., Rusop M., Abdullah S. Effect of annealing temperature on surface morphology of lanthanum phosphate (LaPO<sub>4</sub>) nanostructures thin films // *Advanced Mater. Res.* 2012. V. 626. P. 302–305. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.626.302>
- [16] Кенес К. М., Проскурина О. В., Данилович Д. П., Алдабергенов М. К., Гусаров В. В. Получение и свойства нанокристаллических материалов на основе LaPO<sub>4</sub> // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 7. С. 833–840 [Kenges K. M., Proskurina O. V., Danilovich D. P., Aldabergenov M. K., Gusarov V. V. Synthesis and properties of nanocrystalline materials based on LaPO<sub>4</sub> // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 7. P. 1047–1054. <https://doi.org/10.1134/S1070427217070047>].
- [17] Yu C., Yu M., Li C., Liu X., Yang J., Yang P., Lin J. Facile sonochemical synthesis and photoluminescent properties of lanthanide orthophosphate nanoparticles // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.10.023>
- [18] Yang P., Quan Z., Li C., Hou Z., Wang W., Lin J. Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse LaPO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) particles // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 1045–1054. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.01.024>
- [19] Proskurina O. V., Sivtsov E. V., Enikeeva M. O., Sirotkin A. A., Abiev R. Sh., Gusarov V. V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. N 2. P. 206–214. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-2-206-214>
- [20] Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J. Effect of LaPO<sub>4</sub> content on the microstructure and machinability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaPO<sub>4</sub> composites // *Mat. Lett.* 2002. V. 57. P. 822–827. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00880-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00880-7)
- [21] Yao W. T., Yu S. H. Recent advances in hydrothermal syntheses of low dimensional nanoarchitectures // *Int. J. Nanotechnol.* 2007. V. 4. P. 129–162. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2007.012320>
- [22] Ruigang W., Wei P., Jian C., Minghao F., Zhenzhu C., Yongming L. Synthesis and sintering of LaPO<sub>4</sub> powder and its application // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 79. P. 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00420-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00420-0)
- [23] Kijkowska R. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. P. 229–233. <https://doi.org/10.1023/A:1021140927187>
- [24] Boakye E. E., Mogilevsky P., Hay R. S. Synthesis of nanosized spherical rhabdophane particles // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 2740–2746. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00525.x>
- [25] Ahmadzadeh M. A., Chini F., Sadeghi A. Size and shape tailored sol-gel synthesis and characterization of lanthanum phosphate (LaPO<sub>4</sub>) nanoparticles // *Mater. & Design.* 2019. V. 181. Art. 108058. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108058>
- [26] Khan S., Ten E. Andre. Patterning luminescent nanocrystalline LaPO<sub>4</sub>: Eu and CePO<sub>4</sub>: Tb particles embedded in hybrid organosilica with soft-lithographic techniques // *J. Nanomater.* 2012. V. 2012. Art. 279810. <https://doi.org/10.1155/2012/279810>

- [27] Gavrichev K. S., Ryumin M. A., Tyurin A. V., Khoroshilov A. V., Mezentseva L. P., Gusarov V. V. Thermal behavior of  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanopowders // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 102. P. 809–811. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0866-x>
- [28] Li L., Jiang W., Pan H., Xu X., Tang Y. Improved luminescence of lanthanide (III)-doped nanophosphors by linear aggregation // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 4111–4115. <https://doi.org/10.1021/jp068464s>
- [29] Sasidharan S., Warriar K. Aqueous sol-gel synthesis of lanthanum phosphate nano rods starting from lanthanum chloride precursor // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. V. 58. P. 195–200. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2377-4>
- [30] Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Кристаллизация и термические превращения в нанокристаллах системы  $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$  // *Физика и химия стекла.* 2007. Т. 33. № 2. С. 235–240 [Osipov A. V., Mezentseva L. P., Drozdova I. A., Kuchaeva S. K., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. Crystallization and thermal transformations in nanocrystals of the  $\text{YPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$  system // *Glass. Phys. Chem.* 2007. V. 33. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/S1087659607020125>].
- [31] Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Дроздова И. А., Кучаева С. К., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Получение и термические превращения нанокристаллов в системе  $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$  // *Физика и химия стекла.* 2009. Т. 35. № 4. С. 568–574 [Osipov A. V., Mezentseva L. P., Drozdova I. A., Kuchaeva S. K., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. Preparation and thermal transformations of nanocrystals in the  $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$  system // *Glass. Phys. Chem.* 2009. V. 35. P. 431–435. <https://doi.org/10.1134/S1087659609040130>].
- [32] Ray S., Nair G., Tadge P., Malvia N., Rajput V., Chopra V., Dhoble S. J. Size and shape-tailored hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$  phosphor // *J. Luminescence.* 2018. V. 194. P. 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.015>
- [33] Zhihao W., Li Ji-G., Zhu Q., Kim Byung-Nam, Sun X. Tartrate promoted hydrothermal growth of highly [001] oriented  $(\text{La}_{0.95-x}\text{Bi}_x\text{Eu}_{0.05})\text{PO}_4$  ( $x = 0\text{--}0.01$ ) nanowires with enhanced photoluminescence // *Mater. & Design.* 2017. V. 126. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.036>
- [34] Мескин П. Е., Гаврилов А. И., Максимов В. Д., Иванов В. К., Чурагулов Б. Р. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических дикосидов титана, циркония, гафния // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 11. С. 1755–1764 [Meskin P. E., Gavrilov A. I., Maksimov V. D., Ivanov V. K., Churagulov B. P. Hydrothermal/microwave and hydrothermal/ultrasonic synthesis of nanocrystalline titania, zirconia, and hafnia // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. N 11. P. 1648–1656. <https://doi.org/10.1134/S0036023607110022>].
- [35] Иванов В. К., Полежаева О. С., Гиль Д. О., Копица Г. П., Третьяков Ю. Д. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия // *ДАН.* 2009. Т. 426. № 5. С. 632–634 [Ivanov V. K., Polezhaeva O. S., Gil' D. O., Kopitsa G. P., Tretyakov Yu. D. Hydrothermal microwave synthesis of nanocrystalline cerium dioxide // *Dokl. Chem.* 2009. V. 426. N 2. P. 131–133. <https://doi.org/10.1134/S0012500809060056>].
- [36] Meng L.-Y., Wang B., Ma M.-G., Lin K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials // *Mater. Today Chem.* 2016. V. 1–2. P. 63–83. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>
- [37] Кузнецова В. А., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2009. Т. 35. № 2. С. 266–272 [Kuznetsova V. A., Almjashева O. V., Gusarov V. V. Influence of microwave and ultrasonic treatment on the formation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  under hydrothermal conditions // *Glass. Phys. Chem.* 2009. V. 35. N 2. P. 205–209. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020138>].
- [38] Devi H., Dar F., Shah M., Parveen S., Wani Ab. H. Microwave synthesis of nanoparticles and their antifungal activities // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. V. 213. P. 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.01.071>
- [39] Schmidt R., Prado-Gonjal J., Morán E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles // *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology.* 2015. V. 3. P. 101–117. <https://doi.org/10.3390/inorganics3020101>
- [40] Chittaranja P., Gabashvili A., Sujata P., Solomon Jacob D., Gedanken A., Landau A., Gofar Y. Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate (Ln: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb) nanorods under solvothermal conditions // *New J. Chem.* 2005. V. 29. N 5. P. 733–739. <https://doi.org/10.1039/b415693e>
- [41] Mesbah A., Clavier N., Elkaim E., Szenknect S., Dacheux N. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic  $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$  to the hexagonal  $\text{LnPO}_4$  (Ln = Nd, Sm, Gd, Eu and Dy) // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 249. P. 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.004>
- [42] Mesbah A., Clavier N., Elkaim E., Gausse C., Ben Kacem I., Szenknect S., Dacheux N. Monoclinic form of the rhabdophane compounds:

- REPO<sub>4</sub>·0.667H<sub>2</sub>O // *Crystal Growth & Design*. 2014. V. 14. P. 5090–5098.  
<https://doi.org/10.1021/cg500707b>
- [43] Уголков В. Л., Мезенцева Л. П., Осипов А. В., Попова В. Ф., Масленникова Т. П., Акатов А. А., Доильницын В. А. Синтез нанопорошков и физико-химические свойства керамических матриц систем LaPO<sub>4</sub>–YPO<sub>4</sub>–(H<sub>2</sub>O) и LaPO<sub>4</sub>–HoPO<sub>4</sub>–(H<sub>2</sub>O) // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 1. С. 31–37 [Ugolkov V. L., Mezentsева L. P., Osipov A. V., Popova V. F., Maslennikova T. P., Akatov A. A., Doil'nitsyn V. A. Synthesis of nanopowders and physicochemical properties of ceramic matrices of the LaPO<sub>4</sub>–YPO<sub>4</sub>–(H<sub>2</sub>O) and LaPO<sub>4</sub>–HoPO<sub>4</sub>–(H<sub>2</sub>O) systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 1. P. 28–33.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217010050>].
- [44] Альмяшева О. В., Денисова Т. А. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 1. С. 3–10 [Almjasheva O. V., Denisova T. A. Water state in nanocrystals of zirconium dioxide prepared under hydrothermal conditions and its influence on structural transformations // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 1. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363217010017>].
- [45] Василевская А. К., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Формирование нанокристаллов в системе ZrO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O // *ЖОХ*. 2015. № 12. С. 1937–1941 [Vasilevskaya A. K., Almjasheva O. V., Gusarov V. V. Formation of nanocrystals in the ZrO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 12. P. 2673–2676.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363215120014>].
- [46] Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S., Clavier N., Dacheux N., Navrotsky A. Thermodynamics and stability of rhabdophanes, hydrated rare earth phosphates REPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O // *Frontiers in Chem.* 2018. V. 6. Art. 604.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00604>
- [47] Almjasheva O. V. Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2015. V. 6. N 5. P. 697–703.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-697-703>
- [48] Almjasheva O. V., Lomanova N. A., Popkov V. I., Proskurina O. V., Tugova E. A., Gusarov V. V. The minimum size of oxide nanocrystals: phenomenological thermodynamic vs crystal-chemical approaches // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. N 4. P. 428–437.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-4-428-437>
-