

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Еникеева Мария Олеговна

**Формирование в условиях методов «мягкой химии», строение и свойства фаз
на основе ортофосфатов $REEO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) и их твердых растворов**

1.4.15 Химия твердого тела

1.4.1 Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН
Гусаров Виктор Владимирович
кандидат хим. наук, доцент
Проскурина Ольга Венедиктовна

Санкт-Петербург – 2025

Оглавление

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	4
1.1 Формирование кристаллических структур ортофосфатов РЗЭ	9
1.2 Физические и химические свойства ортофосфатов РЗЭ, их применение.....	20
1.3 Фазообразование и фазовые равновесия в системах на основе ортофосфатов РЗЭ	27
1.4 Нанокристаллические ортофосфаты РЗЭ, методы получения.....	34
2 Экспериментальная часть.....	42
2.1 Методы синтеза	42
2.1.1 Осаждение	42
2.1.2 Синтез с использованием микрореактора.....	43
2.1.3 Гидротермальная обработка.....	43
2.1.4 Гидротермально-микроволновая обработка.....	44
2.1.5 Высокотемпературная термообработка в воздушной атмосфере	44
2.1.6 Получение керамических материалов $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита	45
2.2 Методы исследования.....	45
2.2.1 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный элементный микроанализ (РЭМ и РСМА)	45
2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция	46
2.2.3 Преобразование Абеля для определения распределения компонентов в наночастицах по данным элементного картирования.....	46
2.2.4 Порошковая рентгеновская дифрактометрия.....	47
2.2.5 Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия.....	49
2.2.6 Малоугловое рентгеновское рассеяние.....	49
2.2.7 Визуальный политермический анализ	50
2.2.8 Высокотемпературная масс-спектрометрия.....	51
2.2.9 Термический анализ (ТГ/ДТГ, ДСК/ТГ и ДТА/ТГ).....	51
2.2.10 Гелиевая пикнометрия	52
2.2.11 Реологические исследования зольей на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	52
2.2.12 Определение удельной площади поверхности частиц	53
2.2.13 Определение коэффициента температуропроводности, теплоемкости и коэффициента теплопроводности материалов.....	53
2.2.14 Определение микротвердости и пористости образцов.....	54
2.3 Метод расчета фазовых равновесий.....	54

3 Результаты и обсуждения.....	57
3.1 Фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$	57
3.1.1 Формирование наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методами осаждения, в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях	58
3.1.2 Формирование и структура наночастиц валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	70
3.1.3 Фазовые равновесия и метастабильные состояния в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$	92
3.1.4 Механизм структурных трансформаций наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$	116
3.1.5 Фазовые равновесия, расчет диаграммы состояния в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$	124
3.1.6 Строение, свойства и перспективы применения материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита	132
3.2 Фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$	140
3.2.1 Формирование наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методами осаждения и в гидротермальных условиях	140
3.2.2 Формирование фаз на основе $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом осаждения	151
3.2.3 Формирование фаз в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ в условиях методов «мягкой химии» .	155
3.2.4 Фазовые равновесия в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$	175
3.2.5 Высокотемпературная масс-спектрометрия образцов в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$	185
3.3 Структурные трансформации и термические свойства наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$	192
Заключение	207
Список используемых источников	211
Приложение А	243
Приложение Б.....	245

Введение

Актуальность

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) ($REEO_4$, где REE от La до Lu, Y и Sc) – это широкий класс неорганических соединений, кристаллизующихся в различных структурных типах: рабдофана, черчита, монацита, ксенотима, ангидрита. Особое внимание к ортофосфатам РЗЭ и материалам на их основе вызвано их уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая температура плавления ($\approx 1800-2300^\circ\text{C}$), низкая теплопроводность, устойчивость к агрессивным и водным средам, радиационным повреждениям, способность замещать РЗЭ в широких пределах на другие РЗЭ, актиноиды и другие элементы.

Значительный интерес представляют многокомпонентные системы из ортофосфатов РЗЭ, которые могут быть представлены как непрерывными твердыми растворами, так и фазами с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии. Такие многокомпонентные системы являются перспективными для получения конструкционных и теплоизоляционных материалов, в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных и токсичных отходов, люминесцентных материалов и т.д. Тем не менее, многокомпонентные системы до сих пор остаются малоизученной областью химии ортофосфатов РЗЭ, что связано с многообразием химического состава и структурных типов, которые они образуют в зависимости от состава и условий их синтеза. Наименее изученной областью являются процессы формирования наночастиц ортофосфатов РЗЭ, в том числе переменного состава, в условиях «мягкой химии», структурная эволюция и границы устойчивости фаз. Наблюдаемый интерес к данной теме отражен в большом количестве работ по определению структурных и термодинамических параметров, изучению свойств ортофосфатов РЗЭ, но в основном индивидуальных соединений и при высоких температурах. В связи с перечисленными причинами в качестве объектов исследования были выбраны индивидуальные соединения и квазибинарные системы ортофосфатов РЗЭ на основе LaPO_4 , YPO_4 и GdPO_4 , которые в широком температурном диапазоне могут формировать фазы со структурами рабдофана, черчита, монацита, ксенотима и ангидрита.

Получение материалов на основе ортофосфатов РЗЭ можно осуществлять с использованием твердофазного синтеза и методов «мягкой химии». Применение данной группы методов дает возможность регулировать процесс синтеза путем варьирования температуры, давления, рН реакционной среды, ее химического состава и других параметров, которые оказывают влияние на размеры кристаллитов, структуру, морфологию и размер частиц, что позволяет, в свою очередь, получать материалы с заданными функциональными свойствами.

Значительное число работ посвящено получению материалов на основе $REEO_4$ со структурами монацита и ксенотима. Вместе с тем область исследований двухкомпонентных (и более) систем является менее разработанной в химии ортофосфатов РЗЭ. Прежде всего, это

относится к определению механизмов образования и границ устойчивости фаз, формируемых в таких системах.

Целью работы является определение условий и механизмов формирования, структурных и размерных параметров кристаллитов и частиц $REEPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) и их твердых растворов, а также установление связи между условиями формирования, составом, строением и свойствами фаз.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определение условий формирования, получение и характеристика ортофосфатов лантана, иттрия и гадолия, в том числе наночастиц на их основе.
2. Установление механизма формирования наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, получаемых методом осаждения и с использованием гидротермальной обработки, уточнение структурных параметров рабдофана переменного состава.
3. Определение механизмов превращений наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в частицы со структурами монацита и ксенотима и превращений наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в частицы со структурой монацита в гидротермальных условиях.
4. Определение влияния условий синтеза, химического и фазового состава соединений в системах $REEPO_4 - YPO_4 - (H_2O)$ ($REE = La, Gd$) на реологические, термические, механические свойства материалов и установление корреляций в ряду «условия синтеза – химический состав – структура – морфология и размеры частиц».
5. Определение концентрационных границ устойчивости твердых растворов в квазибинарных системах $REEPO_4 - REE'PO_4 - (H_2O)$ ($REE, REE' = La, Y, Gd$), расчет фазовых равновесий и построение термодинамически оптимизированной диаграммы состояния системы $LaPO_4 - YPO_4$, расчет фазовых равновесий в системе $LaPO_4 - GdPO_4$.
6. Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности компактных материалов на основе компонентов системы $LaPO_4 - YPO_4$ со структурой монацита и перспектив их применения.

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается в следующем:

1. Уточнена кристаллическая структура рабдофана $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$ в моноклинной сингонии $C2(5)$ с определением положения и тепловых параметров атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды в структуре.
2. Определен механизм формирования монокристаллических наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, получаемых методом осаждения, обладающих градиентным распределением катионов и закрытыми порами 3-6 нм.
3. Экспериментально показано, что система $LaPO_4 - YPO_4$ является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в $LaPO_4$ со структурой монацита и пренебрежимо малой растворимостью $LaPO_4$ в YPO_4 со структурой ксенотима. Построена термодинамически

- оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ в широкой области температур. Рассчитаны кривые метастабильной бинадали и спинодали фазы со структурой монацита.
4. На основании термодинамического моделирования построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{LaPO}_4\text{--GdPO}_4$ в области неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.
 5. Определено, что в квазибинарной системе $(1-x)\text{GdPO}_4\text{--}x\text{YPO}_4$ после твердофазного синтеза при $T \geq 1400^\circ\text{C}$ обнаруживается фаза переменного состава со структурой ангидрита.
 6. Методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии определено, что газовая фаза над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4\text{--}x\text{YPO}_4$ состоит из смеси PO , PO_2 и O_2 , причем концентрация PO заметно превышает концентрацию PO_2 . Для соединений GdPO_4 и YPO_4 , а также для образцов системы $(1-x)\text{GdPO}_4\text{--}x\text{YPO}_4$ получены значения активности P_4O_{10} в конденсированной фазе в интервале температур 1650-1850 К.
 7. Определены зависимости теплофизических характеристик и микротвердости от пористости материала на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные результаты имеют значение для развития научных основ направленного синтеза материалов, в том числе наноматериалов, на основе ортофосфатов РЗЭ различных структурных типов и их твердых растворов. Экспериментальные результаты, полученные для индивидуальных и смешанных ортофосфатов РЗЭ, расширяют представления о механизмах формирования наночастиц и структурных отношениях сложнооксидных соединений. Результаты уточнения параметров кристаллической структуры рабдофана переменного состава $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ включены в международную базу данных неорганических соединений (ICSD №64063) и могут быть использованы в качестве справочных материалов. Термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4$ является справочным материалом для химии фосфатов РЗЭ и имеет фундаментальное значение для создания новых функциональных материалов. Ещё одним практическим применением является использование полученных результатов в учебном процессе, в частности, при проведении диссертантом занятий по дисциплине «Экспериментальные и расчетные методы в исследовании фазовых равновесий» для бакалавров направления подготовки 04.03.01 Химия и по дисциплине «Химические и фазовые равновесия в многокомпонентных системах» для магистрантов направления подготовки 04.04.01 Химия в СПбГТИ(ТУ). Результаты работы нашли отражение в учебном пособии для магистрантов «Решение обратной и прямой задач термодинамики фазовых равновесий с помощью современных языков программирования», соавтором которого является диссертант.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ №18-29-12119, РФФИ №21-13-00260, РФФИ №24-13-00445, поддержана стипендией Правительства РФ в 2020-2021 году и персональной стипендией АО «Новбытхим» в 2024 году.

Положения, выносимые на защиту

1. Соединения со структурой рабдофана $REEPO_4 \cdot nH_2O$ кристаллизуются в пространственной группе $C2(5)$ и демонстрируют воспроизводимый процесс гидратации-дегидратации.
2. В квазибинарной системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ на этапе зародышеобразования формируются монокристаллические частицы со структурой рабдофана с внутренними полостями, количество которых зависит от содержания YPO_4 , и с неоднородным распределением атомов лантана и иттрия. Образование квазиодномерных наночастиц со структурами рабдофана и монацита в условиях методов «мягкой химии» идет по агрегационно-аккомодационному механизму.
3. Квазибинарная система $LaPO_4-YPO_4$ является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в $LaPO_4$ со структурой монацита и пренебрежимо малой растворимостью $LaPO_4$ в YPO_4 со структурой ксенотима. Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $LaPO_4-YPO_4$ в широкой области температур.
4. В квазибинарной системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ в зависимости от состава и условий синтеза формируются твердые растворы со структурами рабдофана, монацита, ксенотима и ангидрита.
5. Материалы со структурой монацита на основе $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$ являются перспективными высокотемпературными теплоизоляционными материалами.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования. Полученные материалы были проанализированы с использованием следующих методов: рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, в том числе в режиме элементного картирования, рентгеновской порошковой дифракции, в том числе высокотемпературной дифракции, с использованием рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния, визуально-политермического анализа с использованием микроскопа конструкции Н.А. Торопова, высокотемпературной масс-спектрометрии, термического анализа – дифференциально-термического анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрии, гелиевой пикнометрии, вискозиметрии, адсорбции-десорбции азота для определения удельной площади поверхности методом БЭТ, микротвердости по Виккерсу, метода лазерной вспышки для определения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности.

Личный вклад соискателя заключался в сборе, анализе и систематизации литературных данных по теме диссертационной работы, на основании которых был подготовлен литературный обзор и сформулирована актуальность исследования, поставлены цель и задачи исследования. Соискателем был выполнен синтез объектов исследования, проведена пробоподготовка и эксперименты по исследованию полученных материалов методами порошковой рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, а

также определены удельная площадь поверхности наночастиц, теплофизические свойства компактных материалов и проведены расчеты, связанные с решением прямой и обратной задач термодинамики фазовых равновесий.

Ряд исследований был проведен в тесном сотрудничестве с соавторами совместных публикаций, при этом соискатель принимал непосредственное участие в обработке, анализе, обсуждении и интерпретации полученных данных.

Апробация работы

По теме диссертационной работы опубликовано 12 научных статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены на 10 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе: Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27-30 ноября 2018 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 8-12 апреля 2019 г.), Конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела» (Новосибирск, 1-5 октября 2019 г.), XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 20-24 сентября 2021 г.), IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН-2021» (Воронеж, 4-7 октября 2021 г.), XII Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» (Екатеринбург, 10-13 ноября 2022 г.), XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 3-7 июля 2023 г.), Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (Санкт-Петербург, 25-28 сентября 2023 г.), XIII Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2024» (Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2024 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г.).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 249 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц, 145 рисунков, 2 приложения и библиографический список, содержащий 478 наименований литературных источников.

1 Аналитический обзор

1.1 Формирование кристаллических структур ортофосфатов РЗЭ

К семейству редкоземельных элементов (РЗЭ, *REE*) в неорганической химии принято относить 17 элементов: лантан (La) и следующий за ним ряд лантаноидов (от Ce до Lu), иттрий (Y) и скандий (Sc). Все 17 элементов имеют устойчивую степень окисления +3, некоторые лантаноиды могут иметь другие степени окисления (+2 и +4), что связано с особенностями их электронного строения (таблица 1) [1,2]. По мере увеличения атомного номера Z лантаноида электроны заполняют $4f$ -подуровень, пока не достигнут энергетически выгодной конфигурации распределения электронов – $4f^7$ (Eu). Гадолиний сохраняет конфигурацию $4f^7$ и один его электрон переходит на $5d$ -подуровень, как и в случае церия. После тербия $5d$ -подуровень становится снова вакантным до тех пор, пока $4f$ -подуровень не будет заполнен полностью (Yb). Электронная конфигурация Lu, завершающего ряд лантаноидов, содержит 14 f -электронов и 1 d -электрон. Таким образом, при заполнении электронных оболочек в семействе лантаноидов обнаружена закономерность между первой (от Ce до Gd) и второй (от Tb до Lu) половинами семейства. Кулоновское сжатие электронных оболочек при увеличении атомного номера элемента приводит к монотонному уменьшению ионного и орбитального атомного радиуса – лантаноидному сжатию, вследствие которого ионные радиусы гольмия и диспрозия оказываются достаточно близки по размерам к ионному радиусу иттрия.

При разделении РЗЭ было показано, что «легкие» элементы лантаноидов по физико-химическим свойствам близки к лантану, образуя таким образом лантановую (в литературе можно встретить как цериевую) подгруппу (*LREE*=La→Gd), а «тяжелые» РЗЭ – к иттрию, т.е. к иттриевой подгруппе (*HREE*=Tb→Lu, Y, Sc)[1]. Стоит отметить, что обозначить четкую границу между «легкими» и «тяжелыми» РЗЭ затруднительно, и это приводит к возникновению третьей подгруппы в семействе лантаноидов – «средние» РЗЭ, в которую в некоторых случаях включают европий, гадолиний, тербий и диспрозий (*MREE*=Eu→Dy)[3–6].

В зависимости от условий синтеза и мольного соотношения *REE*:P, pH среды и природы металла, РЗЭ могут формировать полифосфаты ($REE_2P_4O_{13}$), метафосфаты ($REEP_3O_9$), ортофосфаты ($REEPO_4$), оксифосфаты ($REEPO_7$, $REE_7P_3O_{18}$ и др.) [7–12]. По всей видимости, на диаграммах состояния REE_2O_3 - P_2O_5 определены практически все безводные соединения в диапазоне температур от 200 до $\approx 2200^\circ\text{C}$, в отдельных работах выделены различные кислые фосфаты в тройных системах REE_2O_3 - P_2O_5 - H_2O [13].

Таблица 1. Электронное строение РЗЭ и структурный тип $REEPO_4$: П – структура претулита, Р – структура рабдофана, Ч – структура черчита, Кс – структура ксенотима, М – структура монацита

Z	Элемент	Электронная конфигурация элемента	Степени окисления, характерные для элементов	Эффективный ионный радиус REE^{3+} , Å [14]		Разница между ионными радиусами REE^{3+} с КЧ=8 и КЧ=9, Å	Структурный тип $REEPO_4$
				КЧ=8	КЧ=9		
21	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$	+3	0.870			П (Кс)
39	Y	[Kr] $5s^2 4d^1$	+3	1.019	1.075	0.056	Р, Ч, Кс
57	La	[Xe] $6s^2 5d^1$	+3	1.160	1.216	0.056	Р, М
58	Ce	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	+3, +4	1.143	1.196	0.053	Р, М
59	Pr	[Xe] $6s^2 4f^3$	+3, +4	1.126	1.179	0.053	Р, М
60	Nd	[Xe] $6s^2 4f^4$	+3, +4	1.109	1.163	0.054	Р, М
61	Pm	[Xe] $6s^2 4f^5$	+3	1.093	1.144	0.051	Р(?), М
62	Sm	[Xe] $6s^2 4f^6$	+2, +3	1.079	1.132	0.053	Р, М
63	Eu	[Xe] $6s^2 4f^7$	+2, +3	1.066	1.120	0.054	Р, М
64	Gd	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	+3	1.053	1.107	0.054	Р, Ч, М, Кс
65	Tb	[Xe] $6s^2 4f^9$	+3, +4	1.040	1.095	0.055	Р, Ч, М, Кс
66	Dy	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	+3	1.027	1.083	0.056	Р, Ч, М, Кс
67	Ho	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	+3	1.015	1.072	0.057	Ч, Кс
68	Er	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	+3	1.004	1.062	0.058	Ч, Кс
69	Tm	[Xe] $6s^2 4f^{13}$	+3	0.994	1.052	0.058	Ч, Кс
70	Yb	[Xe] $6s^2 4f^{14}$	+2, +3	0.985	1.042	0.057	Ч, Кс
71	Lu	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^1$	+3	0.977	1.032	0.055	Ч, Кс

На рис. 1(a,b) приведено два варианта диаграммы состояния системы $La_2O_3-P_2O_5$ и показано, что ортофосфат лантана ($LaPO_4$) плавится конгруэнтно при $T=2250^\circ C$. Нельзя не отметить тот факт, что при определении точек, принадлежащих линии ликвидуса, существует неопределенность из-за испарения фосфорсодержащей составляющей, что находит отражение на рис. 1(b) при $T \geq 1200^\circ C$ (пустые круглые символы).

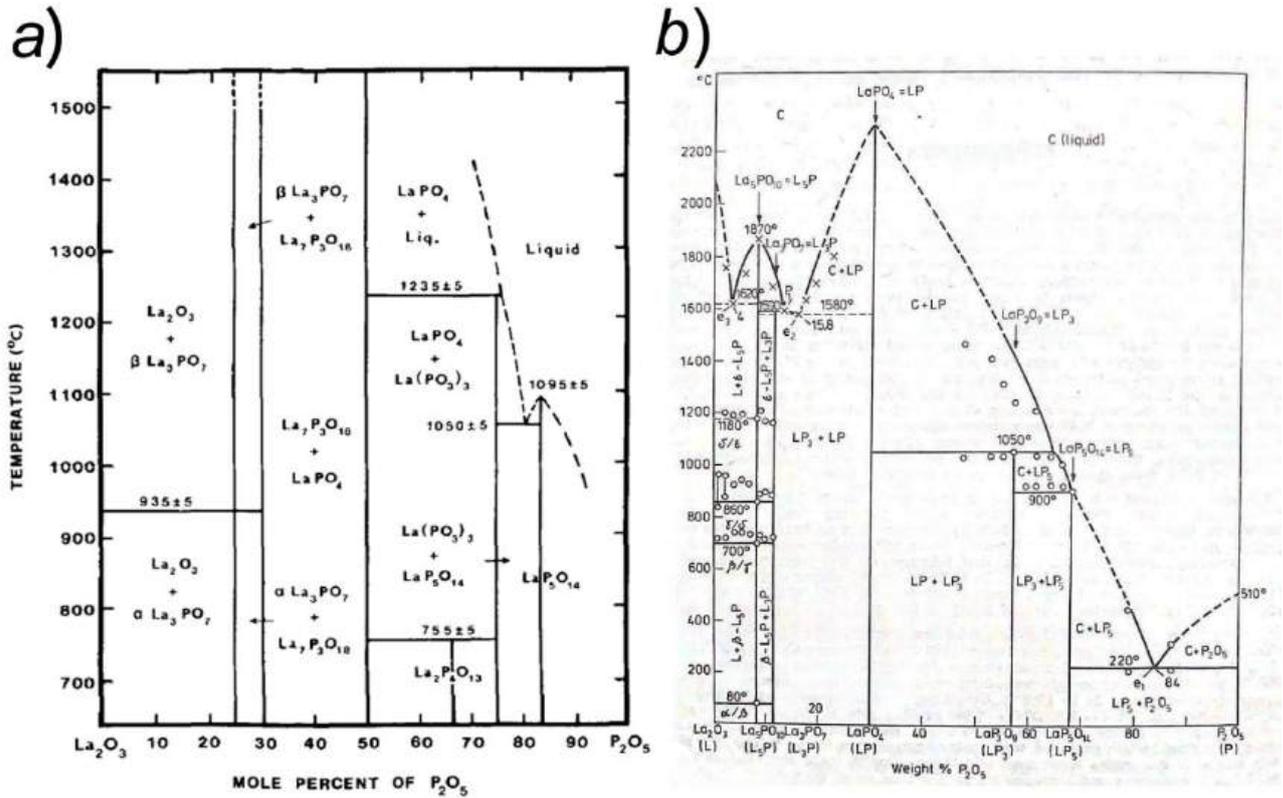


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$: а) по данным [7], б) по данным [8]

Для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ в литературе приводятся два варианта диаграммы состояния (рис. 2(a,b)). На рис. 2(b) определено конгруэнтное плавление ортофосфата гадолиния (GdPO_4) при $T=2050^\circ\text{C}$ и отмечено несколько структурных переходов для данного соединения: при $T=550^\circ\text{C}$ из гексагональной фазы в моноклинную фазу (из структуры рабдофана в структуру монацита, соответственно), и структурная трансформация при $T=1700^\circ\text{C}$ из моноклинной фазы в тетрагональную фазу, соответствующую структуре ксенотима. Как и в случае ортофосфата лантана, точки, определяющие линию ликвидуса на приведенной диаграмме состояния, могут отличаться по валовому составу от их фактического расположения из-за возможного испарения по компоненту P_2O_5 [15].

Варианты диаграмм состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ приведены на рис. 3(a,b). По литературным данным ортофосфат иттрия (YPO_4) плавится конгруэнтно при $T=2150^\circ\text{C}$. Как и в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ основную сложность представляет определение температур плавления и линии ликвидуса при $T \geq 1200^\circ\text{C}$. Взаимодействие ионов РЗЭ с ортофосфат-ионами подробно исследовались, в частности, научными группами И.В. Тананаева [16–19], Л.Н. Комиссаровой [20–23] и И.А. Бондарь [7,18,24–27] и исследуются другими научными группами до настоящего времени [28–38]. Значимый вклад в области получения новых фосфатных соединений и мультифункциональных материалов внесен научными группами Б.И. Лазоряка [39–42], А.И. Орловой [43–50], В.К. Иванова [51–54], В.И. Петькова и А.Б. Ярославцева [55–59].

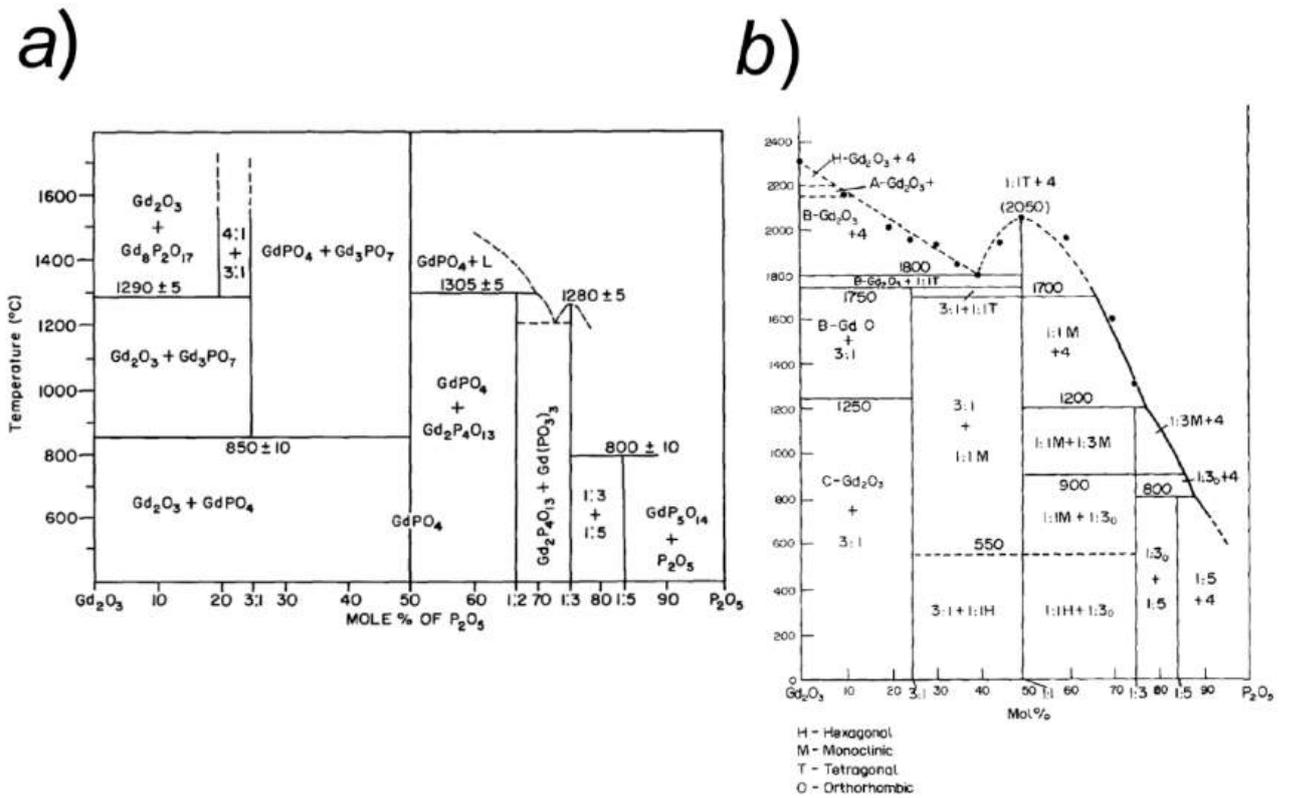


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы Gd₂O₃-P₂O₅ по данным: *a)* по данным [11], *b)* по данным [7], где М – моноклинная фаза (монацита), Н – гексагональная фаза (рабдофана), Т – тетрагональная фаза (ксенотима), О – орторомбическая фаза

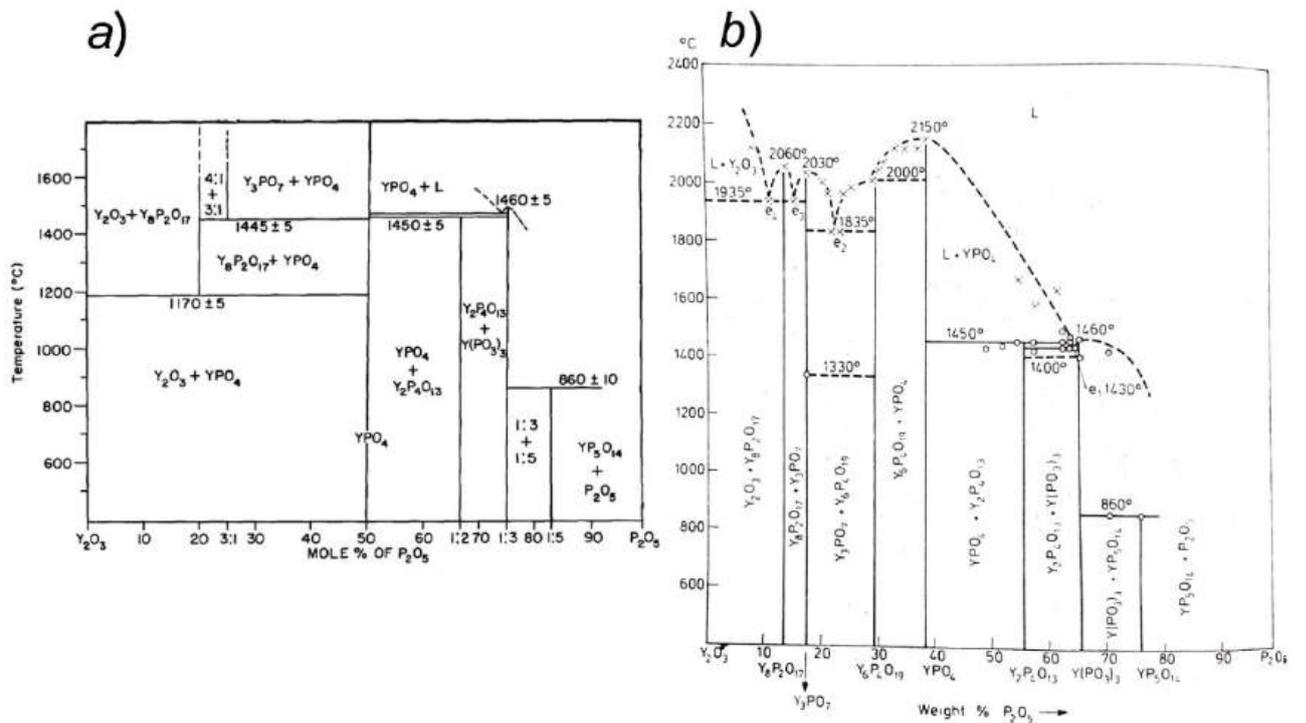


Рисунок 3. Диаграмма состояния системы Y₂O₃-P₂O₅ по данным: *a)* по данным [11], *b)* по данным [9]

Анализ фазовых равновесий в интервале температур 25-350°C для различных кислых фосфатов РЗЭ приведен на рис. 4.

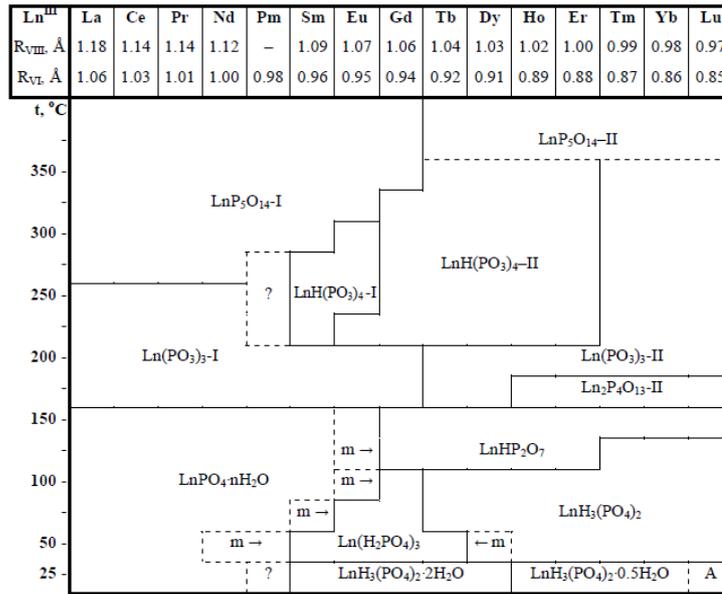


Рисунок 4. Диаграмма, на которой показаны области стабильных фаз в системах Ln_2O_3 - P_2O_5 - H_2O , Ln – РЗЭ; области « $m \rightarrow$ » и « $\leftarrow m$ » соответствуют метастабильным фазам соответствующего типа, А - $LuH_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ согласно данным [13]

Кристаллические ортофосфаты редкоземельных элементов в природе встречаются в четырех структурных типах: монацита, рабдофана, ксенотима и черчита. В земной коре наиболее распространены минералы монацит и ксенотим-(Y) (гранит, метаморфические и/или метасоматические породы, пегматит) [60–66], в почвах, напротив, чаще встречаются минералы рабдофан и черчит [67–70]. Минералы монацит и ксенотим-(Y) входят в состав песчаных отложений прибрежной полосы морей и имеют большое промышленное значение в добыче РЗЭ [65,71,72]. В работах [73–79] показано, что дифференциация состава минералов ортофосфатов РЗЭ является важным аспектом в геохронологии и термохронологии.

На сегодняшний день в лабораторных условиях получен полный ряд индивидуальных ортофосфатов РЗЭ [80–83]. Формирование типа кристаллических безводных соединений $REEPO_4$ нередко связывают с величиной ионного радиуса РЗЭ: ортофосфаты «легких» РЗЭ $LREEPO_4$ ($LREE = La \rightarrow Gd$) кристаллизуются в структуре монацита, ортофосфаты «тяжелых» РЗЭ $HREEPO_4$ ($HREE = Tb \rightarrow Lu, Sc, Y$) кристаллизуются в структуре ксенотима и изоструктурном ему претулите (только $ScPO_4$) [81,84]. Стоит отметить, что такое разделение не является однозначным: в работах [27,78,85–89] показано, что соединения ортофосфатов гадолиния, тербия и диспрозия $MREEPO_4$ ($MREE = Gd, Tb, Dy$) могут формировать как структуру монацита, так и структуру ксенотима, причем одна из фаз определяется как метастабильная. Вместе с тем установление однозначной термодинамически стабильной формы ортофосфата тербия и ортофосфата гадолиния остается не до конца определенным [78,88–90]. При твердофазном синтезе многокомпонентных соединений,

в состав которых входит $GdPO_4$ или $TbPO_4$, при температуре 1673 К и выше обнаружено сосуществование фаз со структурой ангидрита и ксенотима одновременно [89–93]. В работе [88] говорится о возможности существования фазы со структурой ангидрита на основе $TbPO_4$ при $T > 1643$ К.

Впервые рентгеноструктурное исследование минерала монацита было проведено Муни в 1948 году [94], которое показало, что соединение $LREEPO_4$ ($LREE=La, Ce, Pr, Nd$) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ (14). Позднее структура монацита была уточнена для различных синтетических ортофосфатов РЗЭ, включая описание координационной структуры в работах [95–98]. Ион РЗЭ в структуре монацита координирован с девятью атомами кислорода, полиэдр описывается как экваториальный пятиугольник (образованный 5 атомами кислорода, принадлежащим монодентатным анионным тетраэдрам PO_4), пронизанный тетраэдром из четырех атомов кислорода, принадлежащим двум бидентатным тетраэдрам PO_4 , как показано на рис. 5. Девять уникальных межатомных расстояний $REE-O$ в многограннике $REEO_9$ структуры монацита варьируются в пределах 2.3–2.8 Å и существенно искажают форму полиэдра. Результатом данного искажения является способность к замещению ионов REE^{3+} и P^{5+} ионами различного размера, симметрии и заряда [99].

Известно, что структура ксенотима описывается в пространственной группе $I4_1/amd$ (141) [81,82,100,101]. В соединениях со структурой ксенотима ион РЗЭ образует восьмикоординированные многогранники только с двумя уникальными межатомными расстояниями $REE-O$ равными от 2.206 Å и до 2.593 Å для $ScPO_4$ и $DyPO_4$, соответственно [102]. Стоит отметить, что структуры монацита и ксенотима имеют кристаллохимическое сходство, что становится ясно при сопоставлении их проекций в направлении $[00l]$. Структуры отличаются смещениями плоскостей (100) и небольшим поворотом тетраэдра PO_4 вокруг направления $[001]$ (рис. 6). Учитывая сходство кристаллохимических характеристик РЗЭ, за исключением ионного радиуса РЗЭ, существование двух структур для безводного ортофосфата РЗЭ определяется размером иона-заместителя в структуре.

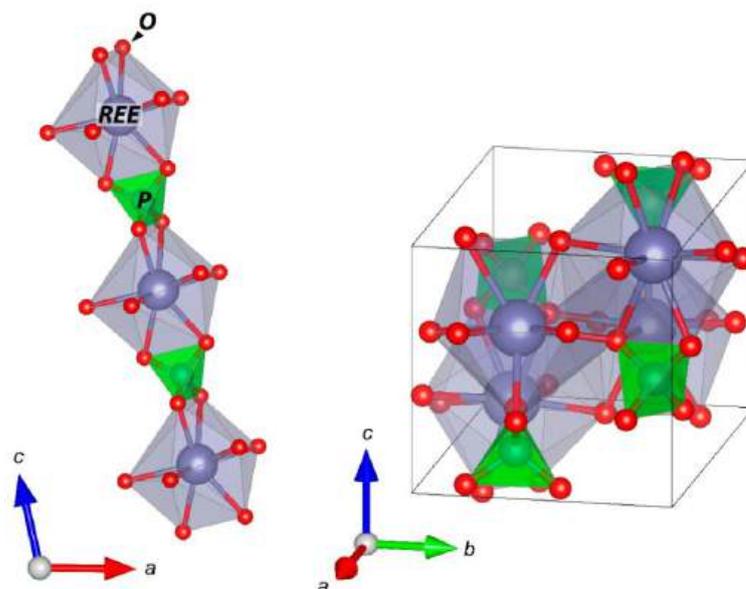


Рисунок 5. Кристаллическая структура монацита по данным [81]

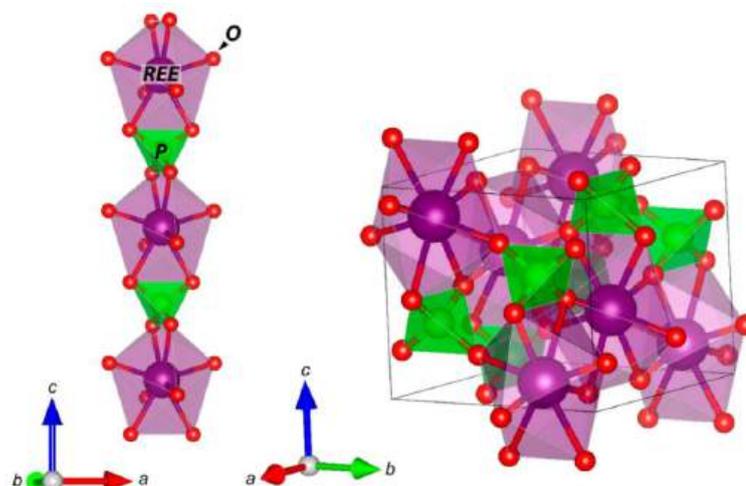


Рисунок 6. Кристаллическая структура ксенотима по данным [81]

Гидратированные ортофосфаты РЗЭ кристаллизуются в структурных типах черчита (иногда можно встретить название вайншенкит) и рабдофана [28,84,103–105]. Природный минерал рабдофан $REEPO_4 \cdot nH_2O$ по составу преимущественно состоит из лантана, церия, неодима с примесью тория, урана [106–108] и переменного количества структурносвязанной воды n . Количество молекул воды на формульную единицу соединения составляет от 0.5 до 1 молекулы в соответствии с результатами исследований различных авторов, например, по данным работ [105,109–112]. Первые рентгеноструктурные исследования показали, что минерал $REEPO_4 \cdot nH_2O$ ($REE=La, Ce, Nd$) кристаллизуется в гексагональной сингонии [94,113] в пространственной группе $P6_222$ (180). В более поздних работах было установлено, что при нагревании структура рабдофана теряет воду из каналов и переходит в моноклинную форму (структуру монацита) [110,114,115]. В гидротермальных условиях структура рабдофана трансформируется в структуру монацита [69,116], что делает минерал рабдофан достаточно

редким и в отдельных случаях нестабильным, то есть структура рабдофана рассматривается как фаза-предшественник монацита. Был получен ряд соединений со структурой рабдофана на основе всех ортофосфатов «легкой» подгруппы РЗЭ ($LREE = La \rightarrow Gd$), а также тербия, диспрозия и иттрия [105]. В работах [109,117–119] показано, что несоблюдение стехиометрии $HREE:P$ и добавление ПАВ, часто лимонной кислоты, приводит к кристаллизации нетипичных для структуры рабдофана соединений типа $HREEPO_4 \cdot nH_2O$, где $HREE = Y, Er, Yb, Lu$. Позже было обнаружено природное соединение со структурой рабдофана в виде твердого раствора на основе иттрия, лантана и неодима [120].

По данным исследования [113] РЗЭ в структуре рабдофана в пространственной группе $P6_222$ образует восьмикоординированные полиэдры, связанные с тетраэдрами PO_4 , как показано на рис. 7. Параллельно оси c в структуре рабдофана расположены гексагональные каналы, содержащие воду. По мнению авторов [121], количество структурно связанной воды в рабдофане коррелирует со значением ионного радиуса РЗЭ – чем меньше ионный радиус, тем больше молекул воды в канале. Роль воды в стабилизации структуры рабдофана до сих пор не ясна и обсуждается, например, в [105,122]. В работах [73,117] предполагается, что вода в каналах стабилизирует структуру рабдофана, а ее потеря приводит к моноклинному переходу в структуру монацита.

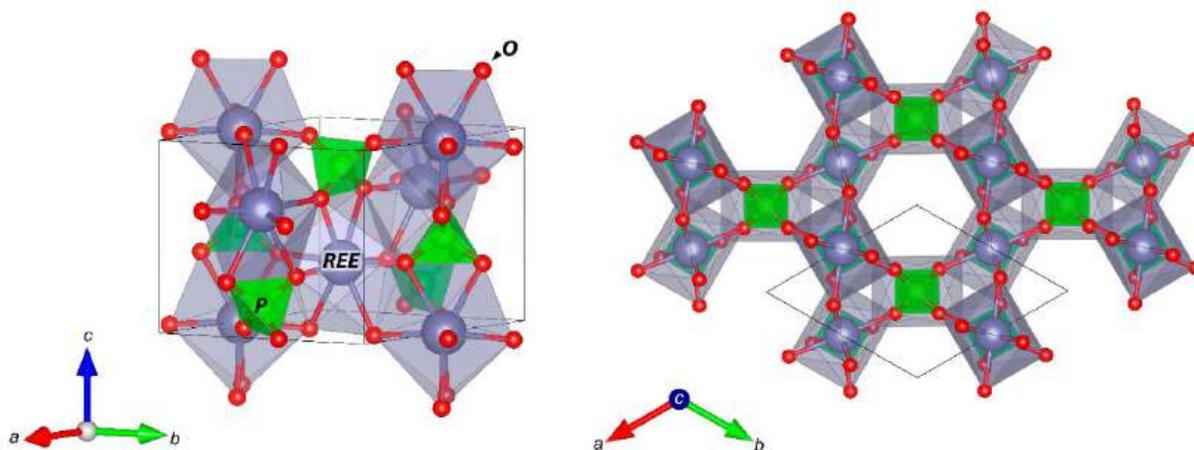


Рисунок 7. Кристаллическая структура рабдофана, уточненная в пространственной группе $P6_222$ (180) по данным [113]

Несмотря на тенденцию к формированию того или иного структурного типа в ортофосфатах РЗЭ в зависимости от величины ионного радиуса РЗЭ существует ряд неопределенностей, требующих подробного исследования процесса формирования структуры рабдофана. Например, рентгеноструктурный анализ по данным, полученным с использованием синхротронного излучения, привел к пересмотру пространственной группы рабдофана с гексагональной $P6_222$ на моноклинную $C2$ (5) для гидратированного $SmPO_4 \cdot nH_2O$ и $P3_121$ (152) для безводного $SmPO_4$ [115,122]. Структура, описанная в пространственной группе $C2$, содержит

каналы, ориентированные вдоль направления $[101]$, которые сформированы соприкосновением ребер REE -многогранников и PO_4 -тетраэдров (рис. 8). Данная модель предполагает локализацию атомов кислорода, связанных с водой (на рис. 8 атомы синего цвета), в каналах структуры внутри каждой элементарной ячейки в отличие от гексагональной модели (рис. 7). При описании структуры рабдофана в пространственной группе $C2$ количество молекул воды равно $n=2/3=0.67$ или $n=1/2=0.50$ на формульную единицу соединения, а кристаллохимическое строение напоминает $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [115]. Отдельно следует отметить, что уточнение количества молекул воды в структуре рабдофана с использованием дифракции электронов не может дать точного ответа о ее количестве, заселенности позиций и атомных координатах.

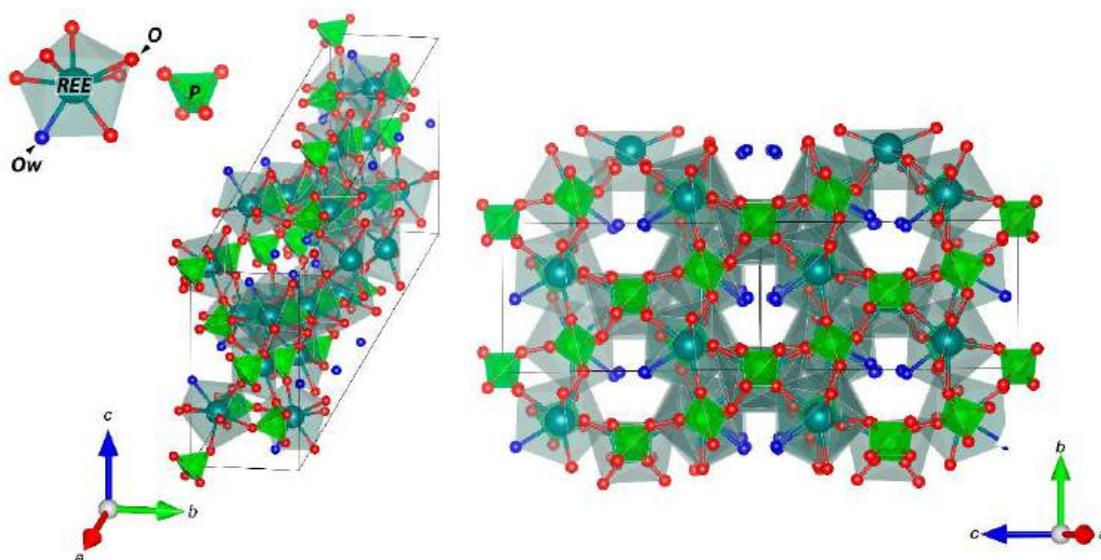


Рисунок 8. Кристаллическая структура рабдофана, уточненная в пространственной группе $C2$ (5) по данным [115]: O_w – атом кислорода, принадлежащий структурносвязанной воде в каналах структуры

Данные электронной дифракции монокристалла $DyPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана указывают на то, что структура может быть описана с использованием тригональной решетки (пространственная группа $P3_121$ (152)) и со значительным смещением позиций ионов внутри элементарной ячейки (рис. 9) [123]. Данный эффект возникает вследствие беспорядка в расположении молекул воды, обнаруженных в каналах структуры, что приводит к ошибочной трактовке результатов. Кажется, что расположение молекул воды может быть случайным в нескольких эквивалентных местах в структуре [123].

Таким образом, можно сделать вывод, что до сих пор у научного сообщества не имеется единого мнения по поводу описания структуры рабдофана. Вместе с тем, и вопрос локализации воды в структуре рабдофана до настоящего времени является актуальным, что подтверждают вышеперечисленные работы, в связи с важной ролью структуры рабдофана в качестве фазы-предшественника и естественного иммобилизатора радиоактивных отходов [105,124–126].

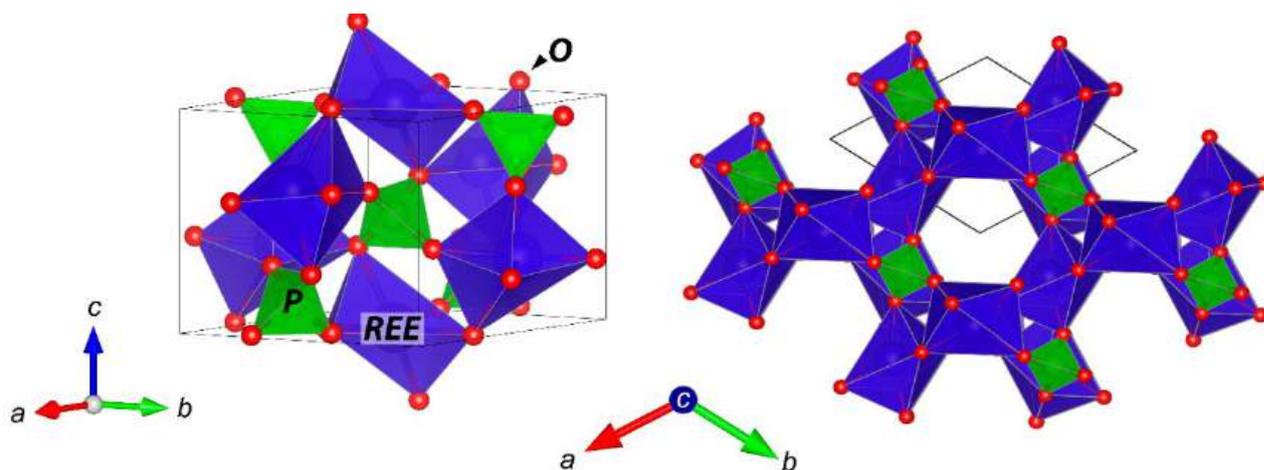


Рисунок 9. Кристаллическая структура рабдофана, уточненная в пространственной группе $P3_121$ (152) по данным [123]

Рентгеноструктурный анализ минерала черчита $HREEPO_4 \cdot 2H_2O$ впервые был проведен для образца природного твердого раствора $Y_{1-x}(Gd,Dy,Er)_xPO_4 \cdot 2H_2O$ ($x \approx 0.053$) с использованием синхротронного излучения [127]. В результате структурного уточнения было определено, что минерал имеет слоистое строение с водородными связями между слоями, относится к структурному типу гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и имеет пространственную группу $I2/a$. Позднее в работе [128] был получен ортофосфат иттрия со структурой черчита, рентгеноструктурный анализ которого показал, что структура хорошо описывается в пространственной группе $C2/c$ (15), изображение структуры приведено на рис. 10. Каждый тетраэдр PO_4 окружен четырьмя атомами РЗЭ посредством двух бидентатных и двух монодентатных связей. Вокруг атома РЗЭ скоординированы восемь атомов кислорода, шесть из которых принадлежат фосфат-анионам и два – молекулам воды, образуя восьми-координированный многогранник. В отличие от структуры рабдофана у структуры черчита количество структурносвязанной воды постоянно и равно двум молекулам воды на формульную единицу соединения [128,129]. Из-за наличия водородных связей в структуре черчита температурная стабильность соединения невысока ($T \leq 300^\circ C$), структура легко теряет воду и трансформируется в более стабильную форму – структуру ксенотима [28,121,129]. На сегодняшний день получено 9 различных соединений $REEPO_4 \cdot 2H_2O$ со структурой черчита, где на позиции REE может находиться РЗЭ от гадолиния до лютеция и иттрий [28]. Таким образом, три ортофосфата РЗЭ (Gd, Tb, Dy) кристаллизуются в четырех вышеперечисленных структурных типах, и только ортофосфат иттрия – в трех: в структурах рабдофана, черчита и ксенотима (таблица 1).

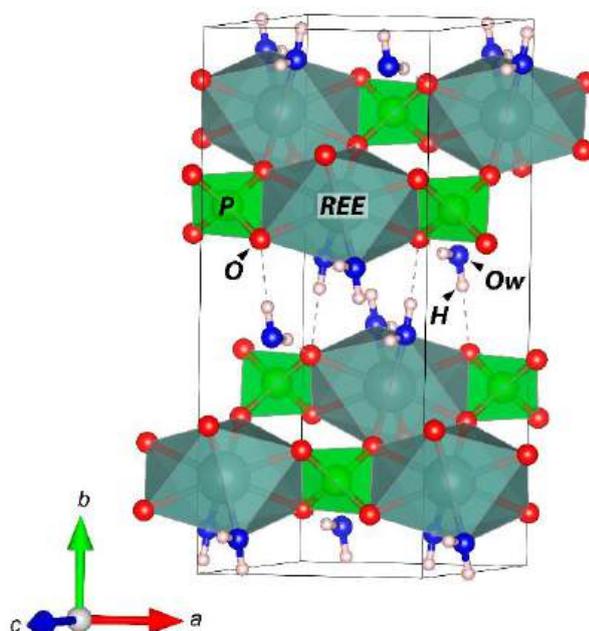


Рисунок 10. Кристаллическая структура черчита, уточненная в пространственной группе $C2/c$ (15) по данным [128]

В работах [24,84,99,130] определена взаимосвязь между структурным типом соединения-предшественника – ортофосфата РЗЭ, содержащего воду, и безводным соединением $REEPO_4$. Ортофосфаты от Gd до Lu и Y, кристаллизующиеся в структуре черчита, при термообработке трансформируются в структуру ксенотима [28,86]. Работы [86,87] свидетельствует о получении $GdPO_4$ со структурой ксенотима с использованием сверхкритического флюида в температурном интервале 325–400°C и давлении около 16 МПа или путем трансформации фазы со структурой черчита в ксенотим при термообработке на воздухе при температуре выше 300°C. В работе И.А. Бондарь и коллег показано, что $GdPO_4$ со структурой монацита может трансформироваться в структуру ксенотима при $T=1700^\circ\text{C}$ [27]. При исследовании гидратированного ортофосфата гадолиния ($GdPO_4 \cdot nH_2O$) в работе [131] показано, что кристаллизация фазы со структурой монацита из рабдофана происходит при $T \approx 800^\circ\text{C}$, а при $T=1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ возможна обратимая трансформация структуры монацита в ксенотим. В работах [27,86,132] показано, что структура монацита $GdPO_4$ может быть получена в результате превращения из структуры рабдофана, как и для других $LREEPO_4$ [80,110].

Термодинамические свойства фаз со структурами монацита и рабдофана ортофосфата гадолиния определены в работах [89,105,133–136]. Однако мало внимания уделено вопросу фазовых отношений между структурами монацита и ксенотима в $GdPO_4$. Актуальным вопросом являются особенности образования фаз со структурами монацита и ксенотима также в различных квазибинарных системах $GdPO_4\text{--}REEPO_4$.

Наименее изученным структурным типом среди ортофосфатов РЗЭ является структура ангидрита (пр. гр. $Amma$ или $Bmmb$ (63)), обнаруженная для ряда многокомпонентных систем [90,91,93,137]. Изображение структуры приведено на рис. 11.

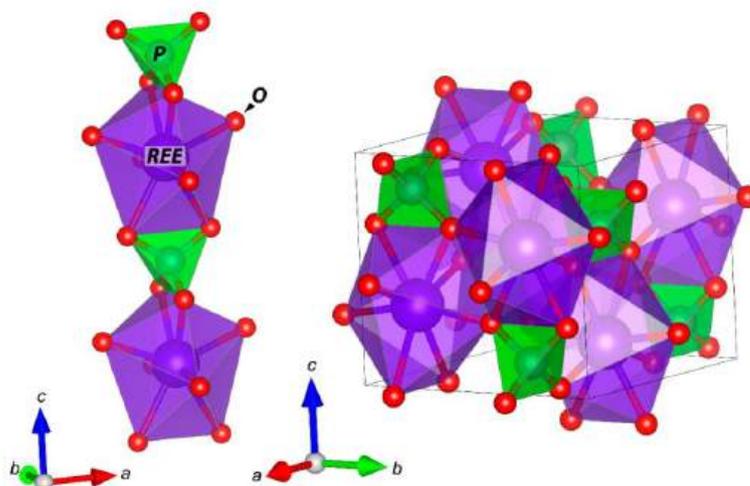


Рисунок 11. Кристаллическая структура ангидрита (пр. гр. $Bmmb$ (63)) по данным [91]

1.2 Физические и химические свойства ортофосфатов РЗЭ, их применение

Материалы на основе ортофосфатов РЗЭ обладают высокой температурой плавления ($\approx 1800-2300^\circ\text{C}$) [7,18,138–141], низкой теплопроводностью [142–149], устойчивостью к агрессивным и водным средам [135,150–154] и могут иметь достаточно разнообразный химический состав благодаря формированию твердых растворов [102,155–162].

Ранее было отмечено, что ортофосфаты РЗЭ со структурами монацита и ксенотима являются тугоплавкими соединениями, температура плавления которых варьируется от 1800 до 2300°C [7–11,138,140,141]. Термическая стабильность индивидуальных соединений со структурой монацита немного выше, чем со структурой ксенотима: по данным [7,138] температуры плавления соединений со структурой монацита находятся в промежутке от 1850°C (EuPO_4) до 2300°C (NdPO_4), для монокристаллов ксенотима – от 1820°C (ScPO_4) до 1980°C (YPO_4). Существует рассогласованность между значениями температуры плавления YPO_4 , приведенными в работах [9] и [7,139], разница в значениях которых составляет около 200°C . Экспериментальное определение этих значений усложняется потерей фосфорсодержащих компонентов при $T \geq 1100^\circ\text{C}$ (отображено на рис. 3), вследствие чего температура плавления REPO_4 может снижаться. В работе Хикиджи и Номура для измерения температуры плавления использовали солнечную печь и пирометр [138], в работах И.А. Бондарь и Л.П. Мезенцевой термическое поведение соединений REPO_4 исследовали методами дифференциально-термического анализа и с использованием высокотемпературных микроскопии и рентгеновской дифракции [7].

Термохимические свойства ортофосфатов редкоземельных элементов подробно исследованы в работах [7,24,28,88,89,105,110,163,164]. В работе [18] получены основные термодинамические характеристики ортофосфатов с использованием приближенных расчетов. Вычисление значений стандартных энтропий образования ортофосфатов РЗЭ производилось с использованием ионных инкрементных схем и принципа аддитивности. Вычисленные теплоты

образования различных ортофосфатов РЗЭ свидетельствуют о монотонном уменьшении значений теплоты образования соединений с увеличением порядкового номера элемента в семействе лантаноидов, что, видимо, обусловлено лантаноидным сжатием. Позднее в работе [89] с помощью калориметрических методов исследования ортофосфатов РЗЭ были получены данные о значениях теплот образования соединений, которые подтвердили почти монотонную зависимость между значениями энтальпии образования соединения и ионным радиусом РЗЭ: от $\Delta_f H^0(\text{La}^{3+}) = -321.4$ кДж/моль до $\Delta_f H^0(\text{Lu}^{3+}) = -236.9$ кДж/моль. Кроме этого, в работе показано, что значения теплоты образования ортофосфатов иттрия и скандия также соответствуют приведенной экспериментальной зависимости для лантана и лантаноидов. Стоит отметить работы научной группы К.С. Гавричева [88,116,165–169], посвященные изучению термодинамических характеристик ортофосфатов РЗЭ (теплоемкость, энтропия, изменение энтальпии и свободной энергии Гиббса) в широком диапазоне температур с использованием дифференциальной сканирующей, адиабатической и релаксационной калориметрии.

Получение компактных керамических материалов возможно при температуре выше температуры плавления двумерной неавтономной фазы - T_{m2n} (количественно соответствующей значениям температуры Таммана [170]), величина которой может быть оценена на основании соотношения (в случае оксидных систем): $T_{m2n} \approx (0.65 \pm 0.05) \cdot T_{пл}$ (T_{m2n} – температура плавления двумерной неавтономной фазы, К; $T_{пл}$ – температура плавления автономной фазы, К) [171]. Под двумерной неавтономной фазой принято понимать межзеренные и поверхностные слои на границах контакта областей объемных фаз в поликристаллических системах [171–177].

Различие в значениях температуры плавления автономной и неавтономной фаз одинакового состава показано в [171]. Температура плавления неавтономной фазы коррелирует с эмпирически определенными температурами активации процессов спекания в твердофазных системах [178,179]. Значение температуры плавления двумерной неавтономной фазы, в том числе для ортофосфатов РЗЭ, имеет значение при классификации методов синтеза в зависимости от температуры среды. Если температура ниже значения T_{m2n} , то можно говорить о низкотемпературном синтезе твердофазного вещества, при значениях температуры выше T_{m2n} в материале происходит активная диффузия компонентов по жидкоподобной границе зерен и фаз, и синтез можно отнести к группе высокотемпературных методов [170,180].

Высокотемпературный синтез материалов на основе ортофосфатов РЗЭ позволяет получать керамические материалы со структурой монацита и ксенотима, которые являются перспективными, например, при использовании для иммобилизации радиоактивных и токсичных отходов и для получения теплоизоляционных материалов. Кристаллическая структура монацита и ксенотима напоминает сетчатые силикаты с различным расположением тетраэдров $[\text{PO}_4]$, имеющих общие углы и ребра с $[\text{REE-O}_x]$ -полиэдрами, и в сочетании с относительно высокой молекулярной массой соединений приводит к низким значениям теплопроводности [142,143,145,147,181–186]. В то же время для материалов со структурой монацита значения

теплопроводности ниже, чем со структурой ксенотима из-за более низкой симметрии [182]. Показано, что повышение температуры в эксперименте по определению коэффициента теплопроводности приводит к монотонному понижению его значений [145,147]. Работ по определению термических характеристик материалов на основе индивидуальных ортофосфатов относительно немного. В работах [50,149,182,184,187–189] показано, что коэффициенты линейного теплового расширения для $REEPO_4$ со структурами монацита и ксенотима при $1000^\circ C$ имеют значения около $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

В природных минералах – монаците, ксенотиме и рабдофане, из различных месторождений обнаружены торит ($ThSiO_4$), чералит ($CaTh(PO_4)_2$), циркон ($ZrSiO_4$), бритоцит ($[Ce,Ca]_5(SiO_4)_3OH$), которые взаимодействуют с различными минералами $REEPO_4$, образуя гетеровалентные твердые растворы замещения [31,190–199]. Известно, что ортофосфаты РЗЭ со структурными типами рабдофана, черчита, монацита и ксенотима часто формируют изовалентные твердые растворы замещения как по катиону REE^{3+} [33,34,36,158,160,161,200–204], так и по аниону $[PO_4]^{3-}$ [99,130,155] вследствие характера их кристаллохимического строения (см. выше). Таким образом, проведено достаточно много исследований возможности образования твердых растворов $REE_{1-x}REE'_xPO_4$ ($REE, REE'=La \rightarrow Lu, Y, Sc$) с одним или несколькими ионами РЗЭ в соединениях со структурами монацита и ксенотима, реже со структурой рабдофана.

Были описаны случаи непрерывного замещения в пределах одной подгруппы лантаноидов и ограниченной растворимости – для ионов из разных подгрупп лантаноидов [33,34,36,49,91,156,158,189,200,201,205–212]. Такие системы представляют интерес в области фотолюминесценции для стабилизации структуры монацита или ксенотима с сохранением оптимальных люминесцентных свойств [156,157,206,208,209,213,214], конструкционных материалов с регулируемым коэффициентом линейного термического расширения, теплопроводности и контролируемым фазовым составом [49,91,143,158,185,189,200,210,215].

Высокая изоморфная емкость структуры монацита делает возможным замещение РЗЭ на Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Zr, Pu и т.д. при одновременном замещении пятивалентного фосфора на Cr, Si, Se, V, As и S, так чтобы сохранялась электронейтральность соединения [30,44,48,102,216]. Ввиду вышесказанного изучение соединений на основе ортофосфатов РЗЭ и актиноидов, и исследование их стабильности остается до сих пор актуальным благодаря потенциальной возможности конструирования новых материалов для иммобилизации радиоактивных отходов. Материалы на основе ортофосфатов РЗЭ являются перспективными для иммобилизации многих актиноидов [44,45,48,124,125,202,217,218], формируя с этими элементами изовалентные и гетеровалентные твердые растворы замещения. Кристаллические материалы, в отличие от стеклообразных материалов, термодинамически стабильны, обладают высокой химической стойкостью, что делает их перспективными материалами для иммобилизации и захоронения радиоактивных веществ [30,48,124,187,211,219–223]. В кристаллической матрице радионуклиды

могут занимать определенные атомные позиции структуры и становиться частью соединения переменного состава, и так как занятие атомных позиций в кристаллической структуре имеет определенные требования к размеру и заряду замещающих друг друга элементов, то это накладывает ограничение на тип входящего в структуру радиоактивного элемента. Изоморфная емкость многокомпонентных ортофосфатов по отношению к актиноидам изучалась в ряде расчетных работ [164,202,224–229], выполненных, в том числе Н.Н. Ереминым и Ковальски с коллегами, и экспериментальных работ [124,162,187,219,230–233] с целью решения проблемы захоронения радиоактивных отходов. Известно, что минерал монацит может содержать до 32 масс.% ThO_2 и 15 масс.% $\text{UO}_2/\text{U}_3\text{O}_8$ [234,235] и минерал ксенотим до 6 масс.% ThO_2 и 6.7 масс.% UO_2 [236], не подвергаясь аморфизации, что может свидетельствовать об устойчивости данных структурных типов к радиационному повреждению. Однако в литературе есть данные о радиационных исследованиях синтетических и природных материалов со структурой монацита, которые могут легко повреждаться в результате радиации и восстанавливаться после структурных повреждений (процесс восстановления называется « α -залечивание») [237]. С другой стороны, ряд исследований [222,238–241] показывает, что соединения со структурами монацита и ксенотима могут претерпевать переход в аморфное или метамиктное состояние при облучении.

В отличие от исследований монацита, работ по изучению радиационной устойчивости материалов со структурой ксенотима в литературе не много. Долговечность материалов HREEPO_4 ($\text{HREE}=\text{Gd}\rightarrow\text{Lu}, \text{Y}$) со структурой ксенотима связывается с их малой растворимостью в геохимических условиях при различных значениях температуры, давления, pH [241–244]. Несмотря на более компактное строение структуры ксенотима, и, следовательно, способности к размещению меньших по размерам ионов, материалы со структурой ксенотима также рассматриваются как потенциально перспективные для захоронения радиоактивных отходов [30,48]. Индивидуальные ортофосфаты РЗЭ показывают быструю и высокую сорбционную способность по отношению к америцию [245], но, хотя существенной разницы между сорбционными свойствами образцов разной кристаллической структуры не обнаружено, было определено, что морфология наночастиц ортофосфата влияет на кинетику сорбции $\text{Am}(\text{III})$. Кроме того, исследование [246] показывает, что радиационное повреждение от распада Pu может влиять на долговременную стабильность соединений со структурой монацита (в данном случае LaPO_4), значительно уменьшая срок службы матрицы за счет механических и химических повреждений. По данным работ [124,231] стабильность материалов на основе соединений со структурой монацита с включением Pu определяется выщелачиванием компонентов фазы со структурой монацита, в результате которого ортофосфаты легких РЗЭ переходят в метастабильную фазу со структурой рабдофана. На сегодняшний день детальные исследования по изучению механизма вхождения актинидов в матрицы на основе соединений со структурой ксенотима практически отсутствуют.

Замещение в ортофосфатах РЗЭ может происходить путем замены анионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ на другую анионную группу с таким же суммарным анионным зарядом: $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ и $[\text{CrO}_4]^{3-}$. Такое замещение приводит к формированию соединений общего состава $REEXO_4$ ($X=\text{P, V, As, Cr}$) со структурами монацита, циркона. Среди ортованадатов РЗЭ LaVO_4 , CeVO_4 , PrVO_4 и NdVO_4 кристаллизуются в структурах монацита и ксенотима [130], причем только для соединения ортованадата лантана структура монацита является устойчивой [247,248]. Остальные ортованадаты РЗЭ (от Ce до Lu, Sc, Y) формируют стабильную фазу со структурой циркона [130,247,249]. Среди ортоарсенатов РЗЭ лантан, церий, празеодим и неодим формируют структуру монацита, остальные РЗЭ формируют фазу со структурой циркона [130,250]. В литературе не так много систематических исследований ортохроматов РЗЭ со структурой монацита и циркона [251]. Обнаружено, что LaCrO_4 , кристаллизующийся в моноклинной сингонии со структурой монацита, является нестабильным и превращается в соединение перовскитного типа LaCrO_3 при температуре выше $680\pm 10^\circ\text{C}$ [252]. По всей видимости, большой интерес представляют материалы на основе ортохроматов РЗЭ со структурой циркона (NbCrO_4 , DyCrO_4) как мультиферроики, которые проявляют сегнетоэлектрические [253–255] и магнитокалорические свойства [256–258].

Известно, что ортофосфаты РЗЭ способны образовывать функциональные композиты с простыми оксидами – Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 и Y_2O_3 [259–267], что значительно расширяет сферу их применения в качестве огнеупорных и конструкционных материалов [261,263–265,268,269]. В области синтеза и изучения свойств сложных оксидных композитов можно отметить работы Моргана и Маршалла [186,262,268,270–272], Могилевского и Хэя [90,92,189,200,215,273].

В связи с особенностями кристаллических структур и возможности широкого варьирования химического состава материалы на основе ортофосфатов РЗЭ перспективны в качестве теплоизоляционной керамики [25,109,143,145,146,148,149,186,210,259,264,265] и ионных проводников [266,274–280], а также в качестве матриц для иммобилизации высокорadioактивных отходов [45,48,124,217,221,227]. В последние годы большое количество исследований было посвящено изучению оптических свойств ортофосфатов [157,207,209,281–285] из-за наличия достаточно широкой запрещенной зоны: по различным данным от ≈ 4.5 эВ до ≈ 8.5 эВ [282,286], и их стабильности.

Магнитные фазовые переходы в соединениях ортофосфатов РЗЭ обусловлены наличием незаполненного $4f$ -электронного уровня в атоме РЗЭ (таблица 1). При комнатной температуре соединения LaPO_4 и LuPO_4 являются диамагнитными из-за отсутствия неспаренных $4f$ -электронов, остальные соединения ортофосфатов РЗЭ, включая иттрий и скандий, парамагнитны. При приближении к температуре жидкого гелия энергия теплового движения (kT) становится меньше энергии обменного взаимодействия, что приводит к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов атомов лантаноидов [163]. Согласно работе [287] ортофосфаты РЗЭ со структурой ксенотима парамагнитны вплоть до температур жидкого гелия, при которых многие

из данных соединений становятся магнитноупорядоченными. В индивидуальных ортофосфатах более тяжелых ионов РЗЭ возникают кооперативные эффекты по двум совершенно разным причинам. В нескольких случаях дипольные и обменные взаимодействия вызывают магнитное упорядочение, а второй причиной являются взаимодействия Яна-Теллера [287].

К наиболее важным характеристикам материалов на основе ортофосфатов РЗЭ можно отнести устойчивость к водным и агрессивным средам, высокую радиационную и механическую стойкость [135,154,161,211,220,240,241,243,288]. Первые систематические работы по определению произведения растворимости $REEPO_4$ в водных растворах были проведены в [152,153]. Показано, что произведения растворимости ортофосфатов РЗЭ имеют достаточно низкие значения: для $LaPO_4 \cdot nH_2O$ $pK=25.75 \pm 0.05$ при $T=25^\circ C$ [151] и с минимумом значения произведения растворимости для $PrPO_4$. Причем положение этого минимума может меняться не только в зависимости от химического состава фосфатов РЗЭ, но и от условий образования твердой фазы. На данный момент систематические исследования растворимости различных структурных типов ортофосфатов РЗЭ в водных, в том числе и в кислых, растворах проводятся научными группами из Немецкого геоисследовательского центра (г. Потсдам, Германия) и из Юлихского исследовательского центра (г. Юлих, Германия) [37,135,151,243,244]. По результатам перечисленных работ обнаружено, что в области температур от 100 до $250^\circ C$ и давлении насыщенного водяного пара все ортофосфаты РЗЭ обладают ретроградной растворимостью, которая резко снижается с повышением температуры, и оказывается ниже, чем измеренная для гидратированных структур ортофосфатов РЗЭ, то есть для рабдофана и черчита [37,244]. Рассогласование экспериментальных данных с расчетными значениями, по всей видимости, связано с нелинейным характером зависимости значений произведения растворимости от температуры, сложными структурными отношениями между гидратированными и безводными формами $REEPO_4$ и малым количеством термодинамических данных по гидроксосоединениям РЗЭ, участвующим в данных равновесиях [150]. В работах [154,288] показано, что соединения со структурой монацита обладают высокой химической стойкостью к кислым средам и практически не растворимы в них. По термодинамическим данным значения энергии Гиббса образования соединений $LREEPO_4$ со структурой рабдофана при $25^\circ C$ находятся в относительно узком диапазоне: от -1984 ± 2 кДж·моль⁻¹ до -2004 ± 2 кДж·моль⁻¹, независимо от рассматриваемого элемента-лантаноида, за исключением ортофосфата европия, который имеет самую высокую энергию образования Гиббса -1896 ± 2 кДж·моль⁻¹ [38]. Стоит отметить, что в работе [105] удалось получить согласование между значениями энергии Гиббса образования ортофосфатов РЗЭ со структурой рабдофана и монацита путем добавления энтальпии образования 0.667 моль воды. В таком случае нельзя говорить о том, что включение воды в структуру рабдофана сколь-либо существенно стабилизирует фазу рабдофана по сравнению с монацитом, а термодинамическое равновесие между структурными типами, видимо, близко к безразличному равновесию и практически не зависит от присутствия

воды в структуре рабдофана [105]. С другой стороны, нельзя не отметить, что структуры монацита и рабдофана не являются изоструктурными, а вода в структуре рабдофана (пр. гр. $C2$) является частью REE -полиэдров (рис. 8).

С фундаментальной точки зрения определение термической стабильности гидратированных соединений способствуют установлению структурных отношений между гидратированными структурами-предшественниками (рабдофан, черчит) и безводными соединениями со структурами монацита и ксенотима [25,86,105,109,117,118,129]. Основные задачи таких исследований состоят в том, чтобы разработать механизм структурных превращений гидратированных соединений со структурами рабдофана и черчита в безводные соединения со структурами монацита и ксенотима, определить температуру, при которой происходит трансформация, и выяснить, как ее значение зависит от состава соединения, а также определить количество структурносвязанной воды в элементарной ячейке рабдофана в зависимости от состава соединения. В случае успешного решения обозначенных задач существует возможность расширить сферу применения материалов со структурами рабдофана и черчита, например, в качестве сорбентов. Для соединений со структурой черчита известно, что структура стабильна до тех пор, пока она не теряет 2 молекулы воды из межслоевого пространства. В работах [28,121] показано, что материалы со структурой черчита претерпевают дегидратацию при температуре в диапазоне от 210 до 230°C с эндотермическим эффектом, после чего соединение трансформируется в структуру ксенотима. Определено, что термическая стабильность соединений со структурой черчита увеличивается незначительно в ряду от $GdPO_4 \cdot 2H_2O$ до $YPO_4 \cdot 2H_2O$ – от 250 до 300°C.

В отличие от соединений со структурой черчита в структуре рабдофана часто наблюдается несколько стадий потери массы, связанных с дегидратацией соединения [105,110,117,118,122,161] и, по всей видимости, приводящих к образованию безводного соединения со структурой рабдофана [105]. Большое количество исследований свидетельствует о переменном количестве структурносвязанной воды в рабдофане [38,105,107,109,110,115,117–119,161], в том числе для одного и того же безводного состава соединения. Переменное значение количества воды в соединении может быть связано с изменением размеров каналов в структуре рабдофана в зависимости от ионного радиуса REE^{3+} или, например, с точностью определения температурных интервалов удаления сорбированной воды с поверхности частиц и из каналов самой структуры рабдофана. Тем не менее, в работе [105] говорится о возможности существования промежуточных гидратированных соединений при структурном переходе из рабдофана в монацит, хотя в более ранних работах по исследованию термической стабильности структуры рабдофана образование промежуточных соединений не было обнаружено. В литературе приведено небольшое количество исследований, в которых описывается способность соединений со структурой рабдофана присоединять молекулы воды внутри каналов структуры

после дегидратации во время охлаждения, способствующих восстановлению вновь первоначальной гидратированной структуры рабдофана [112,115].

1.3 Фазообразование и фазовые равновесия в системах на основе ортофосфатов РЗЭ

Говоря о фазовых состояниях в одно- и многокомпонентных (когда в равновесиях участвуют два (и более) соединения $REPO_4$) системах ортофосфатов РЗЭ, как было указано в разделах 1.1 и 1.2, нельзя не отметить многообразие структурных типов, которые формируют данные соединения. Особый интерес среди однокомпонентных ортофосфатов РЗЭ – $REPO_4$, представляют те соединения, которые в зависимости от условий формируют все характерные для ортофосфатов структурные типы, например, такие, как ортофосфат гадолиния [78,86,87,89]. В ряде работ было показано, что гидратированные соединения со структурами рабдофана и черчита являются метастабильными предшественниками по отношению к безводным соединениям со структурами монацита и ксенотима [28,105].

Ортофосфаты подгруппы лантана при комнатной температуре формируют фазу со структурой рабдофана [111]. Термообработка соединений со структурой рабдофана приводит к структурной трансформации в фазу со структурой монацита [89]. Ортофосфаты иттриевой подгруппы при комнатной температуре, как отмечалось в [111], формируют часто рентгеноаморфную фазу. Старение осадков может приводить к образованию из рентгеноаморфной фазы структуры черчита. При термообработке соединений со структурой черчита происходит формирование структуры ксенотима [28,86,121,129].

Для ряда элементов средней подгруппы лантаноидов ($MREE=Gd, Tb, Dy$) ситуация со структурными отношениями несколько сложнее в связи с образованием дополнительных метастабильных фаз со структурами черчита и ксенотима для $GdPO_4 \cdot nH_2O$ [86,89], рабдофана и монацита – для $TbPO_4 \cdot nH_2O$ и $DyPO_4 \cdot nH_2O$ [85,110,111,122]. Кроме этого, в работах [117–119] было обнаружено формирование структуры рабдофана в соединениях ортофосфатов РЗЭ, принадлежащих иттриевой подгруппе, в условиях большого избытка фосфат-ионов и в присутствии лимонной кислоты. По всей видимости, синтез частиц $HREPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана возможен только с использованием лимонной кислоты или других реагентов (ПАВ) [289].

Стоит отметить, что механизм образования структуры рабдофана для $HREPO_4 \cdot nH_2O$ не определен до сих пор. При термической обработке $HREPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, как и для $LREPO_4 \cdot nH_2O$, происходит процесс дегидратации в несколько стадий, а затем формируется структура ксенотима при $T \geq 800^\circ C$. Таким образом, возможность образования структуры рабдофана для $HREPO_4 \cdot nH_2O$ вносит некоторую неопределенность в подход, в котором фазовый состав соединения определяется только ионным радиусом РЗЭ. Во многих работах, посвященных исследованию наночастиц в квазибинарных системах, содержащих $HREPO_4$, обращает на себя внимание мезопористая структура частиц, проявляющаяся при исследованиях методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 12). В работе по

синтезу соединений со структурой ксенотима данный эффект связывают с добавкой мочевины [290].

С другой стороны, есть работы по синтезу фаз со структурой ксенотима и рабдофана без использования органических веществ, в которых на снимках ПЭМ проявляется неоднородность частиц со структурой ксенотима [119,291–297], реже со структурой рабдофана [291,295,298,299]. В работе [294] было сделано предположение, что светлые области в частицах со структурой ксенотима – это поры с характерным размером 2 - 3 нм, образующиеся при агрегировании кислородных вакансий, с другой стороны, в работах [296,297] предположено, что мезопористое строение частиц со структурой ксенотима связано с упорядоченной агрегацией мелких кластеров в процессе фазообразования. Различие имеющихся трактовок данного явления, проявляющегося при синтезе иттрийсодержащих ортофосфатов со структурой рабдофана [295,298] и других ортофосфатов РЗЭ [299,300], показывает необходимость более подробного исследования этого явления.

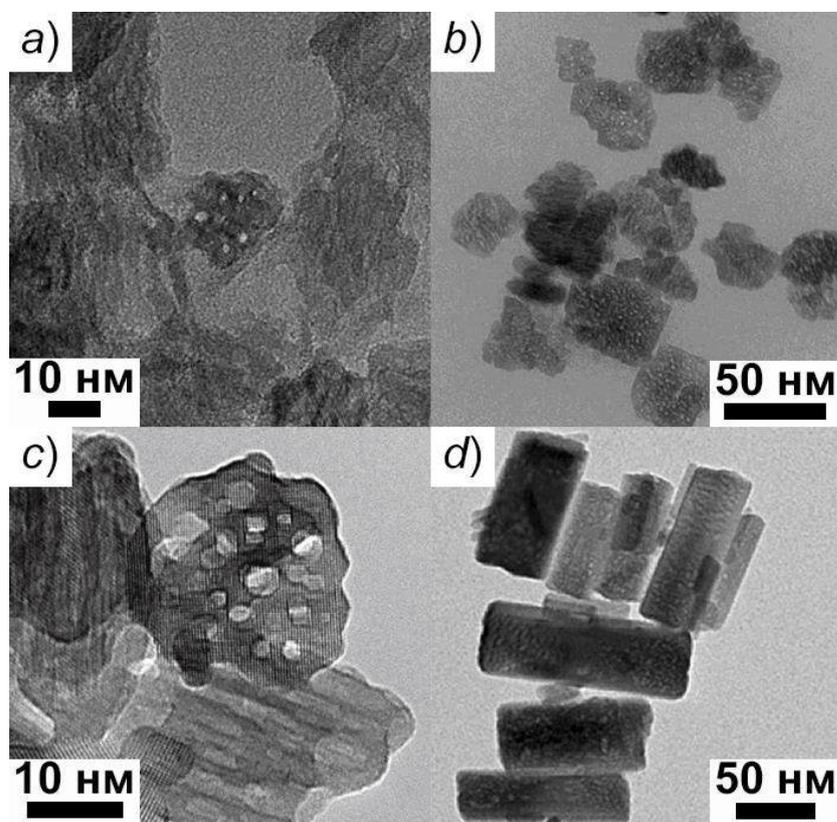


Рисунок 12. ПЭМ изображения частиц с неоднородностями: *a)* частицы $\text{Eu}^{3+}:\text{YPO}_4$ со структурой ксенотима, полученные в гидротермальных условиях с использованием микроволнового нагрева в течение 20 минут при 160°C , $\text{pH}=7$ [296], *b)* частицы YPO_4 со структурой ксенотима, полученные в гидротермальных условиях с использованием микроволнового нагрева в течение 4 часов при 200°C , $\text{pH}=9.3$ [119], *c)* частицы YbPO_4 со структурой ксенотима, полученные в гидротермальных условиях с использованием микроволнового нагрева в течение 4 часов при 200°C [294], *d)* частицы GdPO_4 со структурой рабдофана, полученные в гидротермальных условиях в течение 20 часов при 180°C , $\text{pH}=3$ [299]

Помимо состава реакционной среды и температуры синтеза влияние на процесс фазообразования в ортофосфатах РЗЭ оказывает повышенное давление. В работах [92,301–303] систематизированы исследования по определению влияния давления на деформационные и структурные изменения материалов со структурами монацита и ксенотима на основе индивидуальных ортофосфатов РЗЭ. Показано, что давление выше 10 ГПа оказывает влияние на $TbPO_4$ и $DyPO_4$ со структурой ксенотима, вызывая уплотнение элементарной ячейки и снижение симметрии, приводящее к переходу в структуру монацита (с изменением координации REE^{3+} с 8 до 9) [304]. Для $HREEPO_4$ ($HREE=Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc$) при $P \geq 20$ ГПа обнаружена трансформация в структуру шеелита (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$ (88)) [303]. В работе [137] сообщалось о появлении фазы со структурой ангидрита с пространственной группой Amm (63), которая является промежуточной (метастабильной) на пути к структуре монацита из структуры ксенотима на примере $(Gd,Dy)PO_4$. Среди ортофосфатов «легкой» подгруппы РЗЭ $LREEPO_4$ ($LREE=La \rightarrow Gd$) давление оказывает влияние только на $LaPO_4$ со структурой монацита: структура трансформируется в структуру пост-барита (пространственная группа $P2_12_12_1$ (19)), но не полностью [305]. Таким образом, до сих пор не обнаружено влияние давления на изменение фазового состояния соединений $LREEPO_4$ ($LREE=Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) со структурой монацита.

Синтез многокомпонентных ортофосфатов РЗЭ вызывает большой интерес в связи с получением мультифункциональных материалов с контролируемым химическим и фазовым составом, размерными и морфологическими параметрами [116,119,295,298–300,306–309]. Результатом замещения одного катиона REE^{3+} на другой (или другие) REE^{3+} в фазе на основе $REEPO_4$ является образование твердых растворов со структурами монацита и ксенотима в пределах подгруппы лантана и иттрия, соответственно. Реже встречаются работы по систематическому исследованию твердых растворов со структурами рабдофана и черчита [33,34,158,160,161]. Такие работы нередко связаны с исследованием безводных соединений переменного состава [36,90,92,142,143,159,189,196,197,200–203,205,210,211,216,246,279]. Значительное число работ посвящено получению многокомпонентных ортофосфатов РЗЭ различных структурных типов, обладающих люминесцентными свойствами. Исследования процессов формирования фаз переменного состава в системах ортофосфатов РЗЭ, содержащих различные катионы РЗЭ, представлены в работах [157,208,285,290,295,297,298,307,309]. Данные исследования привлекают особое внимание в связи с получением двухфазных материалов со структурами монацита и ксенотима с варьируемым коэффициентом термического расширения [189,215]. Кроме этого, многофазные материалы могут выступать в качестве тепловых барьеров из-за рассеивания фононов на межфазных границах.

К настоящему времени изучение фазовых равновесий в сложных системах на основе ортофосфатов РЗЭ было проведено только для стабильных фаз со структурами монацита и ксенотима при $T \geq 1000^\circ C$ (при температурах выше температуры плавления неавтономных фаз), так как ниже этой температуры скорость массопереноса компонентов достаточно мала, чтобы

приблизиться к равновесному состоянию и избежать метастабильных или кинетически "заторможенных" лабильных состояний. Для расчетного построения диаграмм состояния квазибинарных систем $LREEPO_4$ - $HREEPO_4$ в низкотемпературной области (ниже температуры плавления двумерной неавтономной фазы) необходим набор термодинамических данных, включающих энтальпии плавления индивидуальных компонентов и изменение энергии Гиббса при гипотетических структурных трансформациях из фаз со структурами рабдофана и черчита (метастабильных) в фазы со структурами монацита и ксенотима, а также изменение энергии Гиббса при гипотетическом структурном переходе из структуры монацита в структуру ксенотима (и наоборот) для большинства соединений $REEPO_4$. Вместе с тем, до сих пор остается актуальным синтез и исследование квазибинарных систем ортофосфатов РЗЭ с целью определения концентрационных границ устойчивости различных фаз. Важно отметить, что экспериментальное построение и термодинамическая оптимизация фазовых диаграмм и в высокотемпературной, и в низкотемпературной области имеет ключевое значение в прогнозировании поведения соединений, что является необходимым для прикладного использования многокомпонентных материалов, например, для иммобилизации и захоронения радиоактивных отходов.

Исследование систем $LREEPO_4$ - $HREEPO_4$ ($LREE = La \rightarrow Gd$, $HREE = Tb \rightarrow Lu$, Sc, Y), в которых наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии, и построение их диаграмм состояния представляет фундаментальный интерес. В работе [200] определены энергии Гиббса смешения для ряда твердых растворов в системах $LREEPO_4$ - $HREEPO_4$ ($LREE = La \rightarrow Gd$, $HREE = Tb \rightarrow Lu$, Lu, Y), в которых формируются устойчивые фазы со структурами монацита и ксенотима. При расчете было принято допущение, что энтальпия образования ортофосфатов РЗЭ линейно зависит от радиуса редкоземельного иона [89]. Это позволило получить термодинамические параметры регулярной модели твердых растворов для фаз со структурами монацита и ксенотима и показать, что несмешиваемость фаз имеет асимметричный характер (рис. 13).

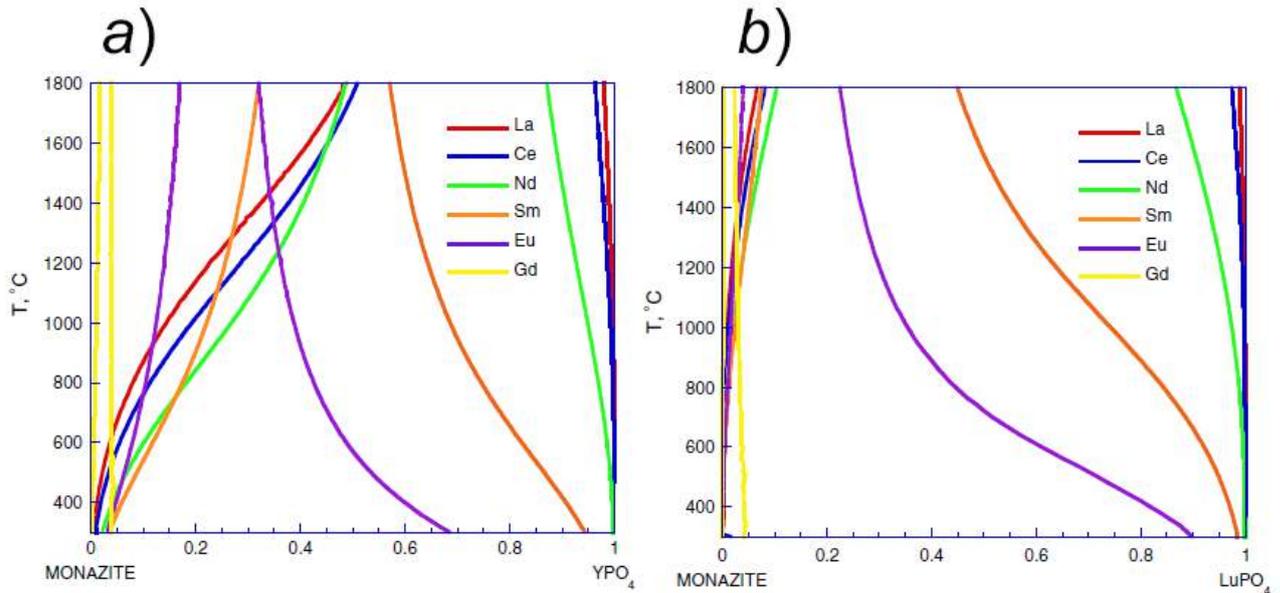


Рисунок 13. Границы смесимости фаз со структурами монацита и ксенотима: *a)* в системах $LREEPO_4-YPO_4$ ($LREE=La \rightarrow Gd$), *b)* $LREEPO_4-LuPO_4$ ($LREE=La \rightarrow Gd$) по данным [200]

Нельзя не отметить тот факт, что экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах $GdPO_4-YPO_4$ и $GdPO_4-LuPO_4$ в широком температурном интервале практически отсутствуют. Полученные в работе [200] линии сольвуса в системе $GdPO_4-YPO_4$ были построены по данным работы [78], синтез в которой был проведен в гидротермальных сверхкритических условиях с применением золотых ампул при $T=500-1000^\circ C$ и $P=200$ МПа, при этом экспериментов по термообработке на воздухе при $T \geq 1000^\circ C$ в системе $GdPO_4-YPO_4$ не проводилось. Согласно данным авторов [78], при рассмотрении тройной квазибинарной системы на основе $GdPO_4-CePO_4-YPO_4$ для образцов, содержащих $x_{Gd} \geq 0.90$ мол.д. (при $750^\circ C$, $P=200$ МПа и $400^\circ C$, $P=1500$ МПа), $GdPO_4$ содержит две фазы со структурами монацита и ксенотима одновременно, как отмечено на рис. 14. Повышение температуры до $1000^\circ C$ приводит к перераспределению $GdPO_4$ между фазами со структурой монацита ($CePO_4$) и ксенотима (YPO_4). Однако, как отмечают авторы в работе [78], для геотермобарометрических целей основной интерес представляют образцы с валовым составом $x_{Gd} \leq 0.10$ мол.д. Полученная в этой работе зависимость состава фаз от температуры может использоваться при создании геотермометров.

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазибинарной системе $LaPO_4-YPO_4$ были опубликованы в работах [189,200,201] в виде зависимости параметров элементарных ячеек ксенотима и монацита от состава при $T=1000-1600^\circ C$, а также элементного картирования (рис. 15). По результатам работ показано, что растворимость YPO_4 в фазе со структурой монацита ($LaPO_4$) с увеличением температуры увеличивается и может достигать 42 мол.% при $T=1600^\circ C$ [189]. Растворимость $LaPO_4$ в фазе со структурой ксенотима (YPO_4), напротив, крайне мала и не достигает 1.5% при $T=1590^\circ C$ [189].

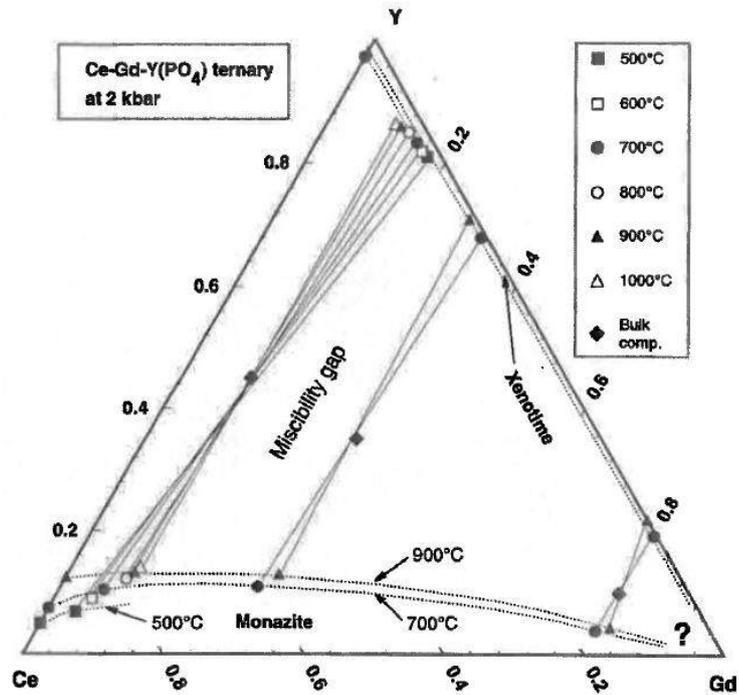


Рисунок 14. Экспериментальные данные фазовых равновесий в системе $\text{CePO}_4\text{-GdPO}_4\text{-YPO}_4$ в сверхкритических гидротермальных условиях при различных температурах и $P=200$ МПа по данным [78]

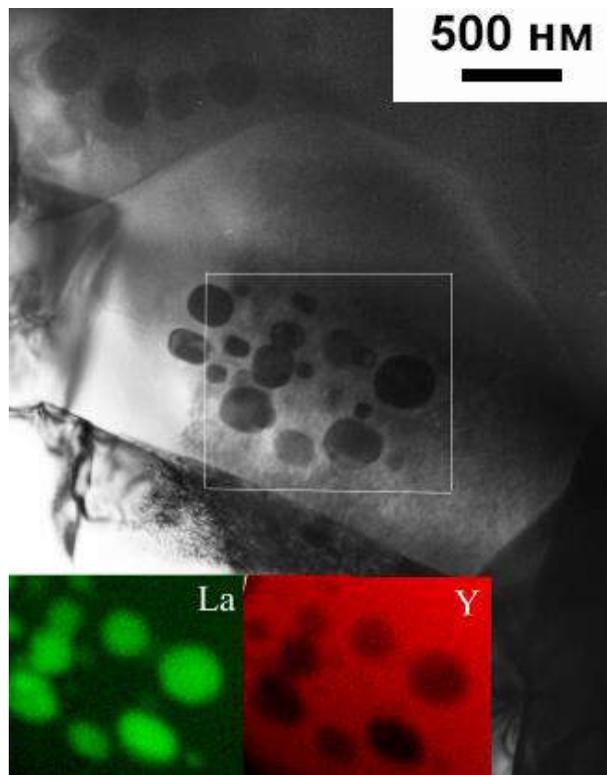


Рисунок 15. ПЭМ изображение и элементное картирование образца $\text{La}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{PO}_4$, термообработанного на воздухе 1400°C в течение одного часа согласно данным [189]

В работах [89,91–93] показано, что пятый структурный тип ортофосфатов РЗЭ – ангидрит (пр. гр. *Anma* или *Bmmb*) – проявляется как фаза переменного состава при термической обработке порошковых материалов, полученных осаждением и выращиванием монокристаллов при $T \approx 1400^\circ\text{C}$. В результате механического воздействия на соединение $(\text{Gd}_{0.4}\text{Dy}_{0.6})\text{PO}_4$ обнаружена взаимосвязь между структурами ксенотима, ангидрита и монацита [92,137]. Т.е. превращение в структуру ангидрита может происходить не только вследствие деформации структуры ксенотима при высоких давлениях, но и при воздействии высоких температур на различные соединения ортофосфатов РЗЭ, состав которых близок к границе стабильности структуры монацита [92] согласно модифицированной диаграмме Бастида [310] (рис. 16).

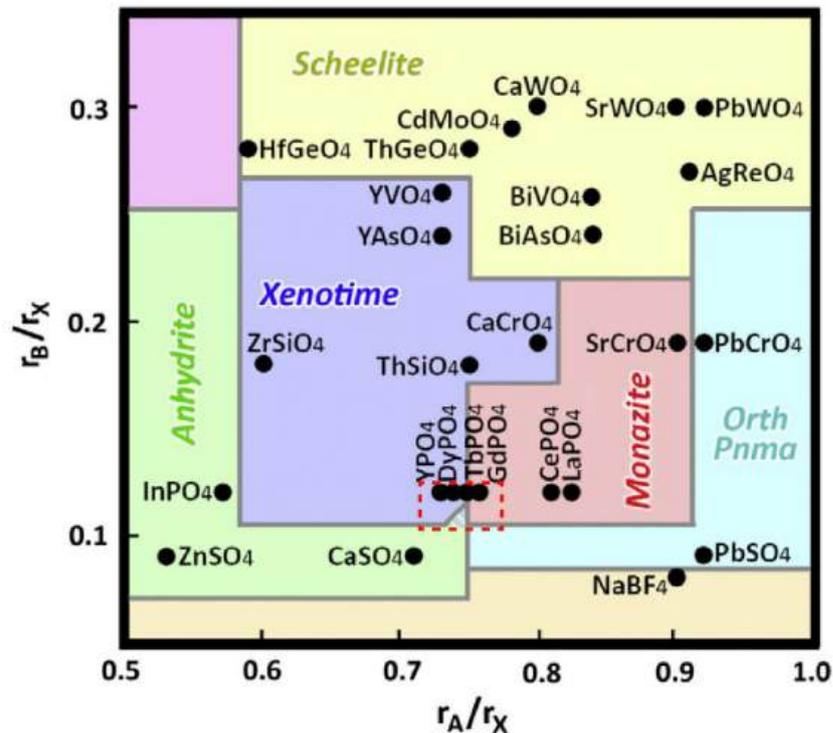


Рисунок 16. Модифицированная диаграмма Бастида для определения стабильности структурного типа в зависимости от ионных радиусов A , B и X для соединений ABX_4 [92]. Соотношения ионных радиусов A , B и X для структуры монацита приведены для координационного числа 8, а не 9. Автором диссертации выделена область на границе устойчивости структур ксенотима, монацита и ангидрита

Варьируя состав реакционной системы на основе ортофосфатов РЗЭ, можно регулировать как структуру, так и морфологию, и размерные параметры кристаллитов, частиц и зерен материалов [33,34,280,290,293,295,311]. Эффект влияния состава реакционной среды на средний размер кристаллитов и частиц ортофосфатов РЗЭ остается малоисследованным. Тем не менее такая информация может быть полезной для определения механизмов зародышеобразования фаз и их структурных превращений. В работах [312–318] показано, что при образовании и росте наночастиц нередко доминирует не механизм Оствальдовского созревания, а более сложный

процесс, который связан с ориентированным срастанием наночастиц или докритических нанокластеров [319]. Отмечено, что процесс роста частиц вследствие ориентированного срастания кристаллов [312–314] или агрегирования кластеров докритических размеров с их последующим аккомодационным срастанием [319] происходит суммарно с более высокой скоростью, чем в случае их перекристаллизации (Оствальдовского созревания). Одним из способов регулирования роста наночастиц является создание ограничений для массопереноса, которые могут, в том числе, и самоорганизовываться в процессе фазообразования [320]. В качестве ограничений могут выступать межфазные границы в микроэмульсиях [321,322], границы в нанореакторах [323–327], стенки в пористых телах [328–333], межслоевые пространства в слоистых соединениях и каналы трубок [334–340] и т.д. В химии многокомпонентных систем, в том числе, в химии ортофосфатов РЗЭ, пространственные ограничения создают сами компоненты, входящие в состав системы, стремящиеся к образованию частиц различных фаз со своими морфологическими особенностями и образующие преграду для образования других сосуществующих фаз.

1.4 Нанокристаллические ортофосфаты РЗЭ, методы получения

Известно, что неорганические нанокристаллические материалы проявляют особые свойства, определяющиеся их размерными и морфологическими параметрами [341]. В связи с этим получение наноматериалов, в том числе на основе ортофосфатов РЗЭ, остается актуальной задачей и имеет большое значение при получении катализаторов, люминофоров, биомаркеров, конструкционных и функциональных материалов различного назначения. Эффективным подходом для синтеза наноматериалов является использование группы методов «мягкой химии» [342], обеспечивающих возможность реализации процессов фазообразования при относительно невысоких температурах, как было отмечено в разделе 1.2, при температурах ниже температуры плавления двумерной неавтономной фазы (T_{m2n}). Далее такие методы будем рассматривать как низкотемпературные методы синтеза [170]. Для проведения такого синтеза необходимо наличие подвижной реакционной среды, обеспечивающей массоперенос компонентов между реагентами и продуктом. Следует отметить, что в отличие от массопереноса в жидкой неавтономной фазе, являющейся фазой конечной толщины [343], введение в реакционную систему подвижной среды не имеет таких строгих ограничений по соотношению твердое-жидкое. Вследствие этого, при взаимодействии компонентов возможен перенос не только атомов (или ионов) за счет диффузионной подвижности в среде, но и массоперенос отдельных кластеров или частиц, приводящий к возможности формирования кристаллов по альтернативному пути фазообразования, например, по агрегационно-аккомодационному механизму [319], к росту частиц путем ориентированного срастания кристаллов [312,317,318,344,345] или синтезу в условиях самоорганизующихся в реакционной среде пространственных ограничений [320].

К группе низкотемпературных методов синтеза, в частности, к группе так называемых методов «мягкой химии», можно отнести различные варианты методов осаждения, золь-гель

синтеза, процессы в сольво- и гидротермальных условиях или сверхкритических флюидах и др. Выбор того или иного подхода обусловлен широким диапазоном возможностей по контролированию параметров синтеза, влияющих на состав, структуру, строение, морфологию и размеры частиц. Для синтеза нанокристаллических ортофосфатов РЗЭ часто используют методы «мягкой химии» благодаря их простой схеме синтеза и доступности оборудования. Было показано, что применение метода осаждения или метода осаждения с последующей гидротермальной обработкой может быть использовано для синтеза наночастиц ортофосфатов РЗЭ различной морфологии и размерных параметров [346]. Добавление микроволнового излучения, ультразвукового воздействия, выбор растворителя или реакционной среды, использование органических реагентов - поверхностно-активных веществ (ПАВ) - могут в значительной степени оказать влияние на формирование наночастиц с заданной морфологией и размерами [346].

Синтез нанокристаллических частиц $REEPO_4 \cdot nH_2O$ методами «мягкой химии» проводят с использованием различных растворов реагентов. Например, источником фосфат-аниона могут являться соли фосфата аммония - $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, или ортофосфорная кислота (H_3PO_4), в качестве источников REE^{3+} используют их оксиды, хлориды, нитраты, реже – сульфаты [116,122,128,131,347,348]. Результатом взаимодействия растворов реагентов является выделение труднорастворимого осадка $REEPO_4 \cdot nH_2O$. Конкретный метод синтеза, температура, давление, кислотность среды, природа реагентов и растворителя и другие параметры оказывают влияние на размер, морфологию и структуру ортофосфатов РЗЭ и должны быть оптимизированы для решения конкретной задачи синтеза соединений с определенными составом, структурой, размерно-морфологическими характеристиками и, как следствие, с определенными свойствами.

Метод осаждения активно используется для синтеза наночастиц $REEPO_4 \cdot nH_2O$, поскольку данные соединения практически нерастворимы в воде в широком диапазоне pH [135,150,152,243,349]. Достоинством метода является простота установки для синтеза и быстрота эксперимента. Характер протекания реакции осаждения определяется величиной произведения растворимости продукта – $REEPO_4 \cdot nH_2O$, а также видом фосфорсодержащих компонентов в жидкой среде, зависит от кислотности среды и/или присутствия иных ионов в ней. В работах [348,350,351] показано, что наночастицы $LREEPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, синтезированные методом «мягкой химии» без использования ПАВ, имеют квази-одномерную форму, напоминают нанопроволоки или наностержни, толщина которых не превышает 50 нм и длина варьируется от 100 нм до нескольких мкм (рис. 17). Кроме этого, квазиодномерная морфология характерна для частиц со структурами черчита [28,103,104,129] (рис. 18(a,b)) и монацита [116,132,350] (рис. 18(c,d)).

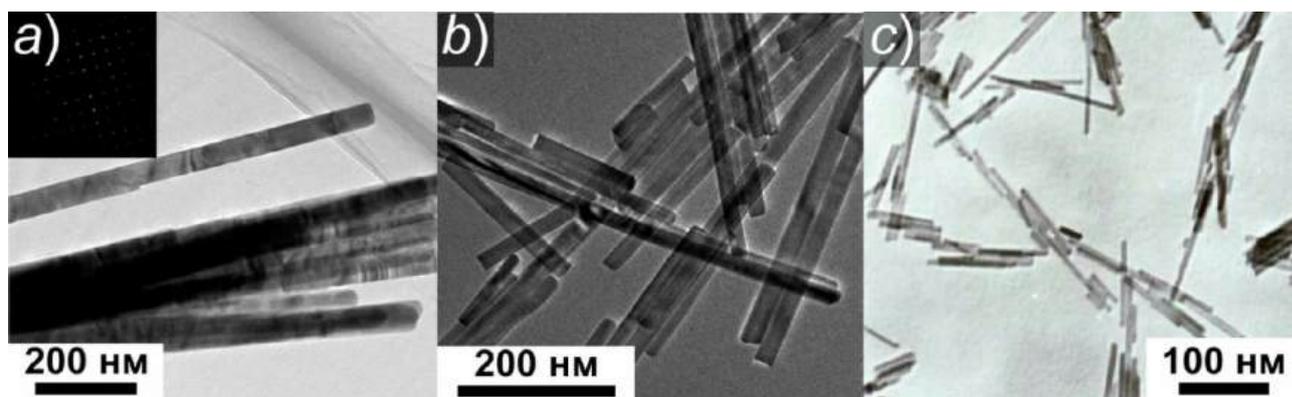


Рисунок 17. ПЭМ изображения наночастиц со структурой рабдофана: *a)* $\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получение в гидротермальных условиях при 180°C в течение 24 часов [348], *b)* $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получение в гидротермальных условиях при 150°C в течение 12 часов при $\text{pH}=1$ [351], *c)* $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получение в гидротермальных условиях при 100°C в течение 10 часов, $\text{pH}=3.5$ [350]

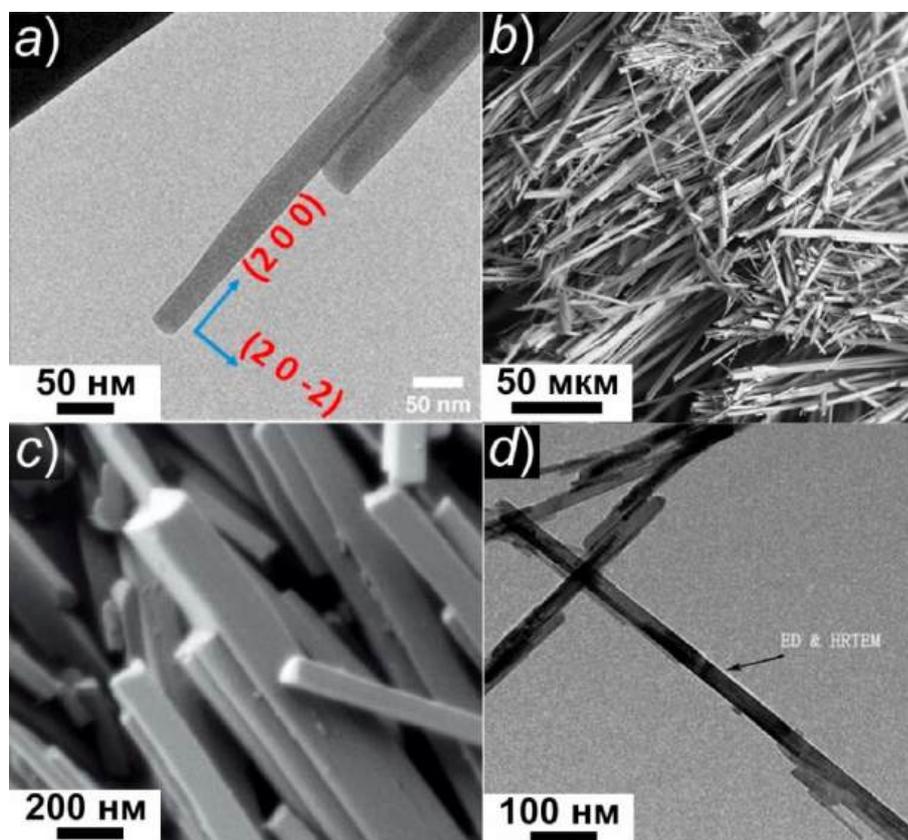


Рисунок 18. Изображения квазиодномерных частиц: *a)* $\text{DyPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой черчита, полученного в течение 3 суток перемешивания при $\text{pH}=1.5$ и соотношении $\text{P:Dy}=4$ [129], *b)* минерал черчит согласно данным [104], *c)* SmPO_4 со структурой монацита, синтез в гидротермальных условиях при 200°C в течение 55 часов при $\text{pH}=0-1$ [116], *d)* LaPO_4 со структурой монацита, синтез в гидротермальных условиях при 160°C в течение 24 часов [350]

В литературе не описан механизм формирования наночастиц со структурой черчита и не было проведено систематическое исследование условий их получения. Использование при

синтезе специального отклонения от стехиометрии $REE:P=1:1$ приводит к формированию частиц различной морфологии: шарообразной, призмаподобной, звездоподобной и др. с сохранением кристаллической структуры ортофосфата [289,306,352,353]. Однако говорить о систематическом изучении влияния соотношения $REE:P$ на морфологию частиц сложно из-за дополнительного влияния ПАВ при его использовании.

В качестве частного случая метода осаждения можно рассматривать осаждение в потоке, осуществляемое в микрореакторах [354–357]. Некоторые варианты конструкционного исполнения микрореакторов приведены на рис. 19. На сегодняшний день микрореакторное смешение является одним из бурно развивающихся технологических приемов при синтезе оксидных, гидроксидных, фторидных и других наночастиц [323,358–363]. При использовании микрореакторов с различным способом смешения реагентов и различных конструкций существует возможность изменять условия и параметры смешения растворов реагентов, например, температуру, pH, скорость и последовательность подачи реагентов. Особенностью смешения в микрореакторах являются самоорганизующиеся при определенных условиях смешения нанореакторы в виде вихрей масштаба Колмогорова, что ограничивает массоперенос реагентов между этими нанореакторами [364–366]. Во всех случаях особенностью фазообразования в микрореакторах является взаимодействие компонентов в процессе их смешения в сталкивающихся с большой скоростью струях жидкости, в том числе и в случае затопленных струй в объеме жидкости с необходимым значением pH [367].

Продукты осаждения могут быть термообработаны (обычно, при температурах 700–900°C) с целью удаления воды и кристаллизации аморфной фазы с образованием безводных структур монацита или ксенотима. При подборе условий синтеза – способа осаждения, мольного соотношения ионов РЗЭ, могут быть получены фазы переменного состава, при отжиге которых при $T \geq 1000^\circ\text{C}$ происходит фазовая трансформация с образованием двухфазного композита, состоящего из фаз со структурой монацита и ксенотима. Такая процедура может быть использована, в частности, для нанесения многофазного соединения на керамическое волокно [215].

Еще одним методом «мягкой химии» для получения гидратированных нанокристаллических материалов $REEPO_4 \cdot nH_2O$ является золь-гель технология [33,34,158,368]. Несмотря на то, что существует ряд исследований, указывающих на успешное получение ортофосфатов РЗЭ золь-гель методом, этот метод менее популярен по сравнению с осаждением, гидротермальным и твердофазным синтезом. Реакция золь-гель протекает многостадийно: на первом этапе образуется прозрачный золь, затем путем поликонденсации наночастиц золь превращается в гель, на третьем этапе происходит удаление жидкой фазы с помощью сушки и получение ксерогеля/аэрогеля [311,369]. Таким образом получены одномерные аэрогели на основе ортофосфата церия (рис. 20), что говорит о потенциале данного метода получения новых неорганических материалов, в том числе на основе $REEPO_4 \cdot nH_2O$.

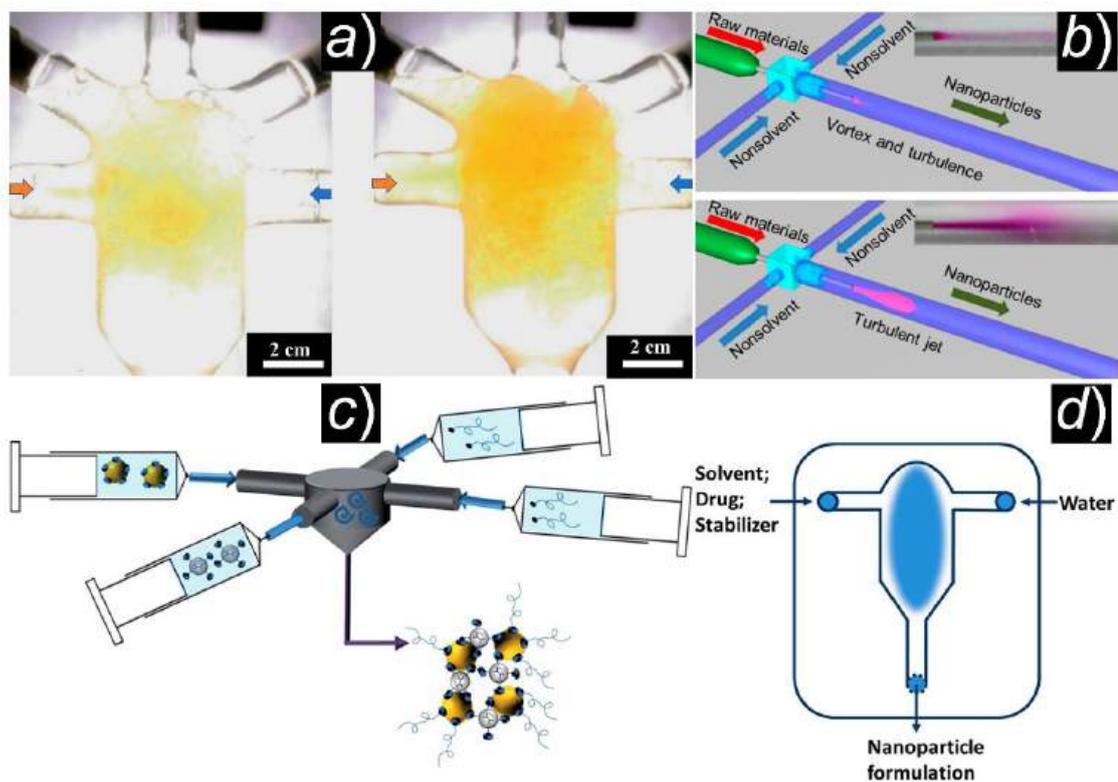


Рисунок 19. Микрореакторы для синтеза наночастиц: *a)* микрореактор с затопленными струями [367], *b)* схема-иллюстрация соосного турбулентного микрореактора [370], *c)* схематическое изображение вихревого микрореактора с несколькими входами [371], *d)* микрореактор со сталкивающимися струями [372]

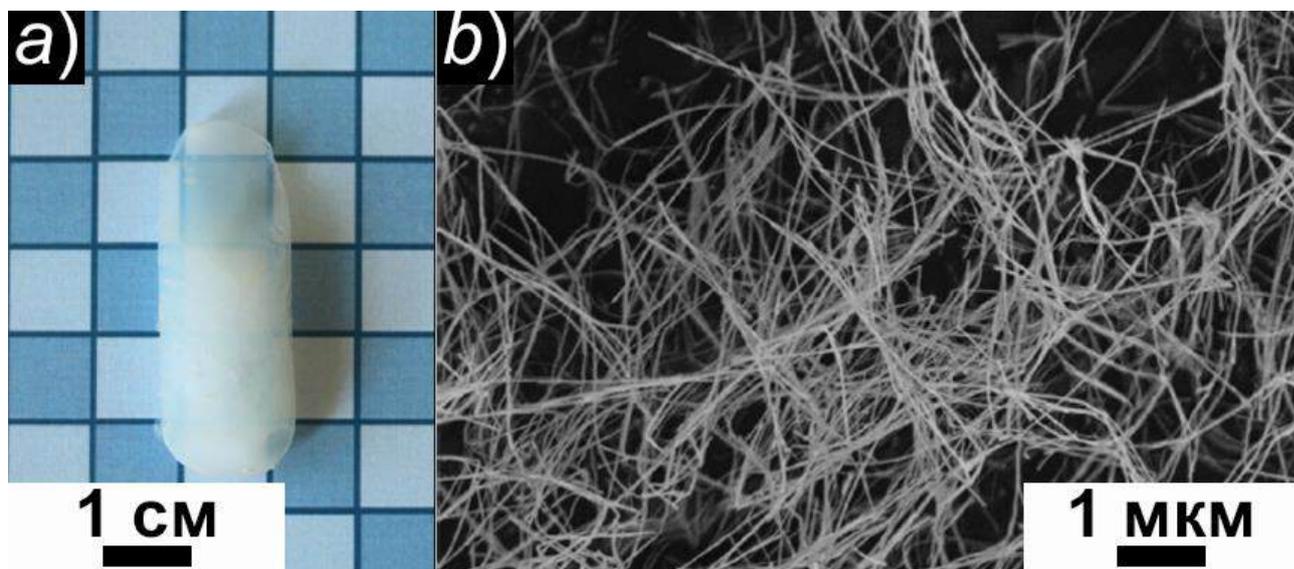


Рисунок 20. *a)* макроструктура и *b)* микроструктура аэрогеля на основе $\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана (получен при соотношении $\text{Ce}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:50$) [311]

Одним из наиболее широко используемых способов синтеза нанокристаллических материалов является гидротермальный (или сольвотермальный) синтез [373,374].

Гидротермальный синтез представляет собой гомогенную или гетерогенную реакцию, которая проводится в присутствии жидкого растворителя – воды или водного раствора солей, при температуре выше 100°C и давлении выше 1 атм. Реакцию проводят в закрытом сосуде (автоклаве), материал которого инертен по отношению к реагентам и реакционной жидкой среде, а также выдерживает температуру и давление синтеза. Для протекания реакции автоклав или нагревают в печи с помощью внешнего нагрева, или с использованием микроволновых установок. В случае синтеза материалов, для которых используются вещества, приводящие к коррозии стенок стальных автоклавов, в том числе в условиях низких значений рН гидротермального флюида, необходимо использовать тефлоновые или другие ампулы, защищающие материал автоклава от коррозии. Во многих автоклавах температура и давление могут быть непосредственно измерены с помощью термометров и манометров. В ряде случаев, зная температуру в автоклаве, давление рассчитывают с использованием P - V - T -зависимостей, предложенных Кеннеди [375]. На рис. 21(a) приведены изображения автоклавов общего назначения, которые достаточно просты по своей конструкции. В последнее время широко распространены автоклавы с перемешиванием и другими важными для направленного синтеза возможностями (рис. 21(b)). Эти реакторы обладают особыми характеристиками, например, содержимое реактора можно непрерывно перемешивать с разной скоростью, во время проведения гидротермального эксперимента можно отбирать пробы, а также подводить нужный газ в реакторы. Альтернативным способом нагрева реакционной среды можно считать микроволновый нагрев, который воздействует непосредственно на зону реакции, уменьшая продолжительность нагрева реакционной среды до необходимой температуры. Применение микроволнового и ультразвукового воздействия, действия электрических и магнитных полей на реакционную среду делает гидротермальный метод более универсальным для направленного синтеза материалов [376].

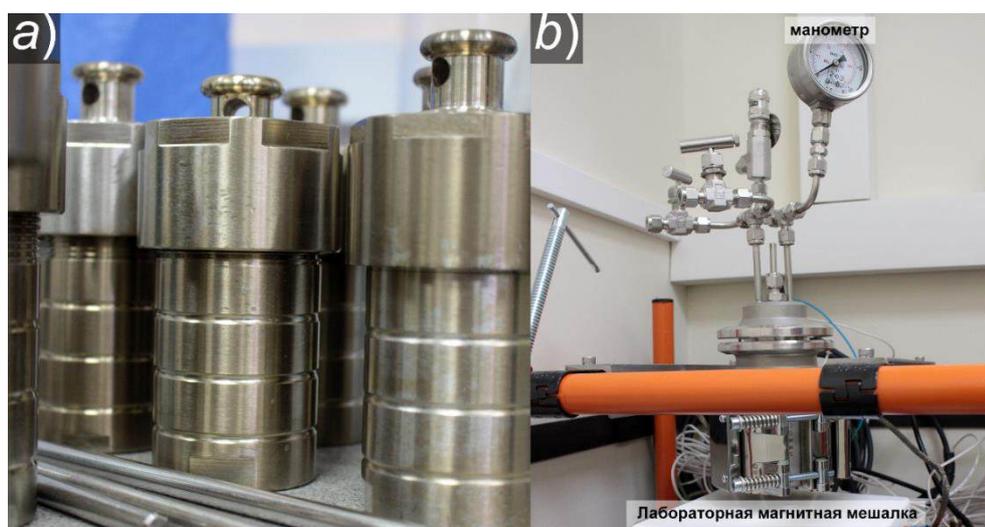


Рисунок 21. Реакторные установки общего назначения: а) стальные автоклавы с тефлоновой ампулой для синтеза при $T \leq 240^{\circ}\text{C}$, б) автоклав, оснащенный перемешивающим устройством (снизу) и датчиком давления

Влиять на условия синтеза можно различными способами: изменением концентрации реагентов, значения pH, продолжительности синтеза, температуры и давления, режима подвода энергии. Были разработаны различные подходы к синтезу неорганических наноструктур в гидротермальных условиях. Некоторые материалы удалось получить только в гидротермальных условиях, например, были успешно получены различные минералоподобные структуры: пирохлоры, плюмбогуммиты, различные гидросиликаты и т.д. [377–381]. Использование гидротермальной обработки позволяет синтезировать нано-, микро- и макрокристаллические материалы, в том числе различные фосфаты РЗЭ, с контролируемыми размерными и морфологическими параметрами. В современной технологии часто отдают предпочтение именно гидротермальному синтезу, поскольку он не требует высоких температур и позволяет настраивать условия синтеза под конкретную задачу.

Немаловажным параметром при гидротермальном (сольвотермальном) синтезе является состояние растворителя, который может находиться в суб- или сверхкритических условиях и иметь различные значения диэлектрической проницаемости, вязкости, pH в зависимости от давления и температуры. Вода является наиболее распространенным растворителем и используется для гидротермальной обработки. Однако некоторые соединения не проявляют высокой растворимости в воде даже в сверхкритических условиях, что приводило к небольшому выходу целевого кристаллического продукта вместе с большими временными затратами. Стоит отметить, что термодинамические исследования дают богатую информацию о поведении растворов при изменении давления и температуры. Некоторыми из обычно изучаемых аспектов проведения процесса в гидротермальных условиях являются растворимость, выход продукта, реакции растворения-осаждения и т.д. Гидротермальная кристаллизация – это еще одна из областей, в которой не хватает фундаментального понимания механизмов и кинетики гидротермальных процессов из-за отсутствия данных о промежуточных фазах, образующихся в растворе.

Для синтеза ортофосфатов РЗЭ в гидротермальных условиях используются такие же реагенты, как и в случае метода осаждения, так как этапу гидротермальной обработки предшествует этап осаждения. Двухстадийный подход к синтезу ортофосфатов РЗЭ позволяет уменьшить долю аморфной составляющей, формирующейся на этапе осаждения, или даже получить практически полностью кристаллический продукт.

В отличие от спонтанной кристаллизации в растворных средах, рост монокристаллов требует особенных технологических решений. В настоящее время фосфаты редкоземельных элементов синтезируются флюсовым методом [212,232,382] и из водных растворов (с использованием методов «мягкой химии») [123,207,350,351]. Материалы на их основе широко используются для волоконно-оптической связи, твердотельных лазеров и люминофоров [157,204,207,208,212,285,290,295,297,298,348,382]. Твердофазные реакции являются высокотемпературным методом синтеза, поскольку проводятся при температурах выше

температуры плавления двумерной неавтономной фазы T_{m2n} . Одним из главных его недостатков являются значительные потери фосфорсодержащих компонентов в связи с их высокой летучестью при температурах, близких к температуре твердофазного синтеза [383]. При синтезе твердофазным методом формируется жидкоподобная межфазная (межзеренная) среда за счет плавления двумерной неавтономной фазы, которая способствует быстрому массопереносу компонентов, что повышает скорость достижения состояний, близких к равновесным, по сравнению с синтезом тех же реагентов в условиях химии «низких» температур. Увеличение скорости передвижения компонентов по жидкоподобной межфазной (межзеренной) среде приводит к активному росту частиц и формированию поликристаллических (часто изотропных) зерен, размерные параметры которых выходят за границу наномасштаба.

На основании проведенного аналитического обзора показано, что одним из приоритетных направлений в химии ортофосфатов РЗЭ является определение условий формирования, структурных, размерных и морфологических параметров, физико-химических свойств наночастиц на основе ортофосфатов редкоземельных элементов, в частности лантана, иттрия и гадолиния, и областей устойчивости твердых растворов на их основе с целью установления связи между условиями формирования, составом, строением и свойствами этих соединений, в том числе, в виде нанокристаллических частиц. Актуальными составляющими исследования являются определение влияния методов и условий синтеза на структуру, морфологию, размерные параметры наночастиц и, как следствие, на свойства ортофосфатов редкоземельных элементов переменного состава, в том числе, на основе лантана, иттрия и гадолиния; установление механизмов формирования наночастиц со структурой рабдофана, синтезируемых с использованием методов «мягкой химии», и уточнение параметров кристаллической структуры ортофосфатов; определение механизмов структурных превращений частиц со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима, как в квази-бинарных системах на основе ортофосфатов редкоземельных элементов (лантана, иттрия и гадолиния), так и для индивидуальных соединений; определение областей устойчивости фаз переменного состава в широком диапазоне температур и составов рассматриваемых систем и построение термодинамически оптимизированных диаграмм фазовых равновесий в них; определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности материалов со структурой монацита в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ для их потенциального использования в качестве теплоизоляции.

2 Экспериментальная часть

2.1 Методы синтеза

Синтез наночастиц в системах $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE, REE'=La, Y, Gd$) осуществлялся в один или несколько этапов: I – осаждение, II – гидротермальная или гидротермально-микроволновая обработка полученных на этапе I осадков, III – высокотемпературная обработка на воздухе сухого нанодисперсного материала, полученного на этапе I или II.

2.1.1 Осаждение

На этапе I в качестве реактивов для синтеза наночастиц в системе $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE, REE'=La, Y, Gd$) были использованы 6-водные нитраты лантана, гадолиния и иттрия $REE(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (хч) и монозамещенный фосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ (хч). Осаждение (рис. 22) проводили при $T=25 \pm 5^\circ C$, добавляя к водному раствору нитрата РЗЭ или смеси нитратов РЗЭ (0.3 М) эквимольный водный раствор $NH_4H_2PO_4$ при постоянном перемешивании (350 об./мин), в соответствии с уравнением:



Полученная суспензия белого цвета при $pH \approx 1$ перемешивалась в течение 15 минут.

Для получения соединения $YPO_4 \cdot 2H_2O$ со структурой черчита продолжительность непрерывного перемешивания суспензии составляла 15 минут, 2 и 4 часа, 2 и 7 суток при $T=25 \pm 5^\circ C$ и $pH \approx 1$.

Полученный осадок промывали дистиллированной водой до $pH=7$, осаждали центрифугированием (10 000 об./мин), сушили при $T=75^\circ C$ в течение 24 часов и измельчали в агатовой ступке.



Рисунок 22. Выпадение осадка $REEPO_4 \cdot nH_2O$ в результате добавления раствора $NH_4H_2PO_4$ к раствору нитратов РЗЭ

2.1.2 Синтез с использованием микрореактора

В качестве исходных реагентов использовали б-водный нитрат лантана (хч) и монозамещенный фосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (хч). Для синтеза частиц ортофосфата лантана в микрореакторе со сталкивающимися струями был использован струйный микрореактор (рис. 23(a-c)), описанный в работе [384]. В струйный микрореактор подавались растворы нитрата лантана и фосфата аммония в виде тонких струй через два сопла диаметром 0.44 мм и 0.46 мм с фиксированным расходом 250 мл/мин. Струи сталкивались со скоростями около 23 м/с в вертикальной плоскости под углом 72° , при температуре $22 \pm 5^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Взаимное расположение сопел и расход были выбраны таким образом, чтобы при столкновении струй образовалась жидкостная пелена со средней толщиной 10–15 мкм, в которой происходил контакт и смешение растворов исходных компонентов.

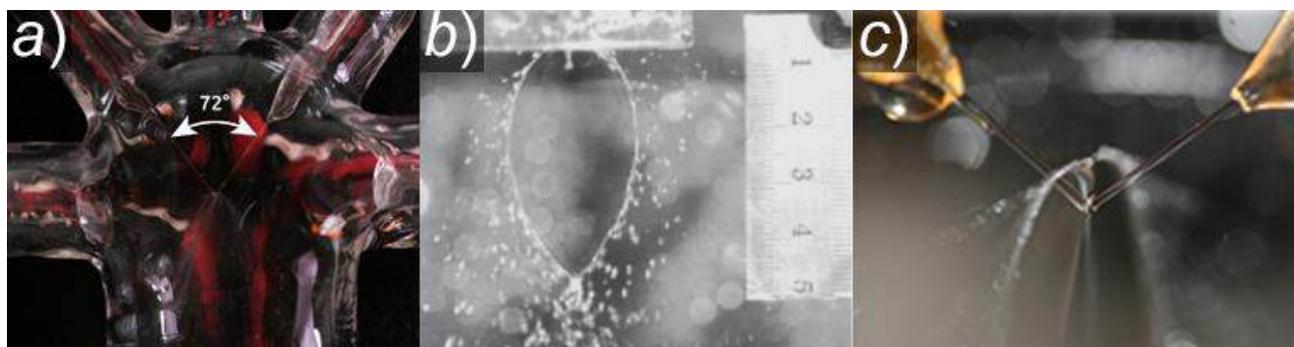


Рисунок 23. a) зона столкновения струй в микрореакторе со сталкивающимися струями, b,c) образования жидкостной пелены при столкновении струй

Осаждение ортофосфата лантана в струйном микрореакторе осуществлялось в течение 5–10 миллисекунд. В результате получалась суспензия, которая в течение 30 минут превращалась в устойчивый золь. Полученный золь промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$, осаждали центрифугированием (15 000 об./мин), осадок сушили при $T=105^\circ\text{C}$ в течение 24 часов и измельчали в агатовой ступке.

2.1.3 Гидротермальная обработка

Гидротермальную обработку суспензии $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{pH} \approx 1$, полученной на этапе I (см. раздел 2.1.1), проводили в стальном автоклаве с тефлоновой ампулой, который нагревался вместе с печью до $T=210^\circ\text{C}$ (внешний нагрев). Автоклав с помещенной внутрь суспензией выдерживался при этой температуре и $P \approx 10$ МПа (коэффициент заполнения 0.75) от 30 минут до 20 часов. После термообработки автоклав вынимался из печи и самопроизвольно остывал до комнатной температуры.

Гидротермальную обработку суспензий $\text{REEPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{REE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) с $\text{pH} \approx 1$, полученных на этапе I, после смешения в течение 15 минут (см. раздел 2.1.1), проводили в маточном растворе в стальном автоклаве с тефлоновой ампулой. Тефлоновую ампулу, содержащую суспензию, помещали в предварительно нагретый до $T=230^\circ\text{C}$ стальной автоклав. Автоклав выдерживался при $T=230^\circ\text{C}$ и $P \approx 10$ МПа (коэффициент заполнения 0.75),

продолжительность изотермической выдержки составила: для $GdPO_4 \cdot nH_2O$ – от 1 часа до 28 суток; для $LaPO_4 \cdot nH_2O$ – от 2 часов до 28 суток.

Гидротермальная обработка суспензий в системе $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE, REE'=La, Gd, Y$) с $pH \approx 1$ также проводилась в предварительно нагретом до $T=230^\circ C$ стальном автоклаве. Автоклав с помещенной внутрь суспензией выдерживался при $T=230^\circ C$ и $P \approx 10$ МПа (коэффициент заполнения 0.75), продолжительность изотермической выдержки составила: для композиций в системе $LaPO_4-GdPO_4-(H_2O)$ – 2 часа, 3 и 5 суток; для композиций в системе $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$ – 2 часа, 7 и 28 суток; для композиций в системе $GdPO_4-YPO_4-(H_2O)$ – 2 часа и 28 суток.

После гидротермальной обработки автоклав вынимался из печи и самопроизвольно остывал до комнатной температуры. Осадок отделялся декантацией и промывался дистиллированной водой до $pH=7$. Разделение промывной жидкости и осадка осуществлялось центрифугированием (10 000 об./мин). После промывки осадок сушили при $T=75-80^\circ C$ в течение 24 часов и измельчали в агатовой ступке.

2.1.4 Гидротермально-микроволновая обработка

Гидротермально-микроволновая обработка образцов ортофосфата лантана и образцов в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ была проведена с использованием гидротермально-микроволновой установки Anton Paar Monowave 400 (Anton Paar GmbH, Австрия). Суспензия, полученная на этапе I (раздел 2.1.1), перемещалась в автоклав из боросиликатного стекла (коэффициент заполнения автоклава 0.3) в микроволновую установку. В процессе термообработки содержимое автоклава перемешивалось якорем магнитной мешалки (600 об./мин). Температура синтеза образцов $LaPO_4$ составляла $210^\circ C$, образцов в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ – $180^\circ C$. Температура реакционной среды фиксировалась при помощи погружной термопары внутри автоклава. Давление в автоклаве составляло 1-1.5 МПа. Нагрев содержимого до заданной температуры осуществлялся в течение 1 минуты, изотермическая выдержка длилась от 3 до 210 минут в случае $LaPO_4$ и от 5 до 120 минут в случае синтеза образцов в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$, после чего содержимое автоклава охлаждалось до $70^\circ C$ за 8 минут.

Полученные осадки промывали и сушили по процедуре, описанной в разделе 2.1.3.

2.1.5 Высокотемпературная термообработка в воздушной атмосфере

Нанодисперсные порошки в системе $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$, полученные на этапе I (раздел 2.1.1), компактировались одноосным сухим прессованием при давлении около 0.1 МПа в пресс-форме из оргстекла. Термическую обработку образцов проводили в корундовых тиглях в следующих режимах: нагрев со скоростью $3.5^\circ C/мин$ в атмосфере воздуха до температуры отжига, выдержка при $T=1000^\circ C$ в течение 7 суток, или при $T=1200^\circ C$ в течение 5 суток, или при $T=1400^\circ C$ в течение 2 суток, после чего образцы охлаждались в печи до комнатной температуры.

Нанодисперсные порошки в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, полученные на этапе I (раздел 2.1.1) и на этапе II, после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C (раздел 2.1.3), компактировались при давлении около 0.1 МПа в пресс-форме из оргстекла. Термическую обработку образцов проводили в корундовых и платиновом тиглях в следующих режимах: нагрев со скоростью $3.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха до температуры отжига, выдержка при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 5 суток, при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 5 суток, при $T=1400^\circ\text{C}$ в течение 4 суток – для образцов, полученных на этапе I (раздел 2.1.1); при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 5 суток, при $T=1400^\circ\text{C}$ в течение 2 суток – для образцов, полученных на этапе II (после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C (раздел 2.1.3)). Образец GdPO_4 , полученный на этапе II отжигался при $T=1600^\circ\text{C}$ в течение 12 часов и 3 суток. Все образцы после термообработки охлаждались в печи до комнатной температуры.

2.1.6 Получение керамических материалов $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита

Предкерамический нанодисперсный порошок $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ был получен последовательным применением этапов I и II, описанных в разделах 2.1.1 и 2.1.3 (гидротермальная обработка суспензии проводилась в течение 2 часов). Порошок формовался в цилиндрические таблетки со средним диаметром 15 мм и толщиной около 1.5 мм путем одноосного сухого прессования при $P \approx 80$ МПа в стальной пресс-форме.

Спекание спресованных таблеток проводили в режиме «отжиг-закалка» в платиновом тигле, который помещали в нагретую печь при $T=1000^\circ\text{C}$, 1100°C , 1200°C , 1300°C и 1400°C (продолжительность выдержки составляла 20 минут), после чего образцы извлекали и оставляли остывать до комнатной температуры. После термообработки часть образцов измельчали в агатовой ступке для дальнейших исследований, другая часть была использована для определения микротвердости и температуропроводности, для подготовки шлифов материала в эпоксидной смоле.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный элементный микроанализ (РЭМ и РСМА)

Изображения и элементный состав образцов были получены с использованием растровых электронных микроскопов (РЭМ): FEI Quanta 200 (FEI Company, США) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) EDAX (Gatan, Inc., США) и Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чешская Республика) с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Oxford Instruments INCA x-act (Oxford Instruments, Великобритания). Изображения образцов фиксировались с помощью детекторов вторичных электронов (Secondary electrons, SE) и обратно-рассеянных электронов (Back scattered electrons, BSE). Анализ состава проводили в диапазоне до 20 кэВ по 5-15 разным областям, усредняя полученные значения. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам изображения анализировались с помощью программного обеспечения *ImageJ* [385]. Для получения гистограмм распределения частиц по

размерам рассматривали не менее 40 частиц, гистограммы распределения обрабатывали с использованием логнормального закона распределения.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция

Исследование кристаллической структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронных микроскопах ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) и JEM- 2100F microscope (JEOL Ltd., Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ в режиме высокого разрешения, электронной дифракции с локальной области и в двулучевых условиях в режимах светлого и темного поля. Пробоподготовка заключалась в диспергировании взвеси навески порошка в этиловом спирте ультразвуком в течение 8-10 мин. с последующим высаживанием и сушкой на тонкой поддерживающей углеродной пленке.

2.2.3 Преобразование Абеля для определения распределения компонентов в наночастицах по данным элементного картирования

Исследование кристаллической структуры и микроструктуры образца $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) с предельным разрешением 0.07 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Микроскоп ThemisZ оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, США) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ. Профили концентраций лантана и иттрия были получены из результатов химического картирования с усреднением по ширине по 20 точкам по девяти поперечным срезам наночастицы. Процесс усреднения проводился автоматически и был необходим для устранения случайных отклонений по интенсивности сигнала. Спектры интенсивности лантана и иттрия были преобразованы в карту количества сигналов EDS с учетом базовой линии энергетических спектров и обработаны независимо друг от друга для реконструкции распределения элементов на основе измеренных проекций с использованием интегрального преобразования Абеля для радиально-симметричной геометрии [386] (рис. 24). Количественные EDS-спектры были обработаны с использованием прямого (2) и обратного (3) преобразования Абеля. Каждый спектр с данными распределения элементов содержал не менее 500 точка-сигналов от атомов La и Y на фиксированном расстоянии 0.17 нм.

$$h(y) = 2 \int_x^{+\infty} f(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (2)$$

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{+\infty} \frac{h(y)'}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy, \quad (3)$$

где $h(y)$ – проекция осесимметричной функции $f(r)$, используемая для обозначения наблюдаемой интенсивности EDS-сигнала в двумерном пространстве, $f(r)$ – функция

плотности в трехмерном пространстве, x – координата точки-сигнала в двухмерном пространстве, r – полярная координата в трехмерном пространстве.

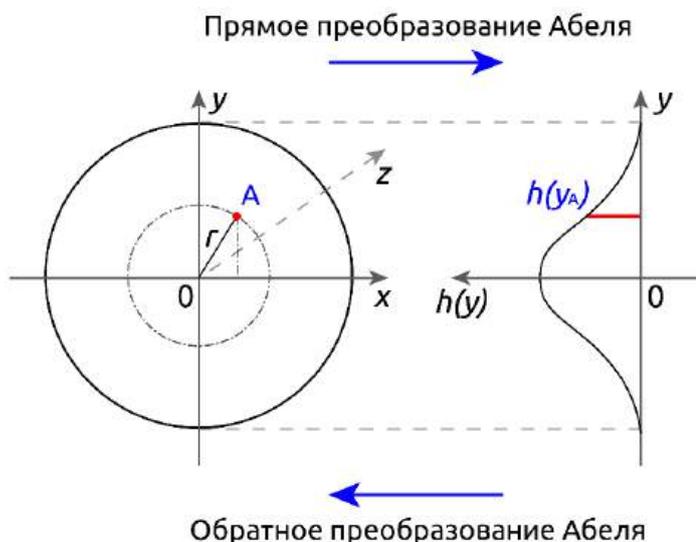


Рисунок 24. Схематическое представление прямого и обратного преобразований Абеля

Аппроксимация EDS-спектров степенными функциями (полиномами 1-ой, 2-ой и 3-ей степени) для получения зависимости $h(y)$ при их обратном преобразовании по уравнению (3) приводит к накоплению ошибки, что связано с неустойчивым решением обратной задачи (уравнение Фредгольма второго рода). В связи с этим, предложена модель $f(r)=b+cr^3$, описывающая распределение катионов в частице, для получения зависимости $f(r)$ каждого разреза по данным EDS-сигнала La и Y. При трансформации выражения $f(r)$ с использованием уравнения (2) была получена зависимость $h(y)$, которая удовлетворительно описывала первичный EDS-сигнал каждого спектра.

2.2.4 Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (РФА и РСА) проводили с использованием рентгеновских порошковых дифрактометров Rigaku SmartLab 3 (Rigaku, Япония), Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония) и ДРОН-8Н (ИЦ Буревестник, Россия) в условиях геометрии Брэгг-Брентано и с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (K_α дублет) с использованием монохроматизации $Ni-K_\beta$ фильтром. Съемка образцов осуществлялась в диапазоне углов Брэгга (2θ) от 10° до 90° (в отдельных случаях до 120°) с шагом 0.01° в непрерывном режиме со скоростью не более $1^\circ/\text{мин}$ или в режиме экспозиции не менее 6 с на точку. Дифрактометр ДРОН-8Н оснащен параболическим зеркалом Гебеля на выходе первичного пучка из рентгеновской трубки. Для регистрации дифрактограмм на приборах Rigaku SmartLab 3 и ДРОН-8Н установлен полупроводниковый кремниевый позиционно-чувствительный (PSD) линейный детектор D/tex Ultra 250 (Rigaku, Япония) и Mythen2 R 1D^o (DECTRIS Ltd, Швейцария), соответственно. Измерения порошков проводились на кварцевых и малофоновых монокристаллических держателях из Si(119).

Фазовый анализ образцов проводили с использованием баз данных ICSD PDF-2 и ICDD. Полнопрофильный фазовый анализ проводили с помощью программы *SmartLab Studio II* v4.4.241.0 (Rigaku Corporation, Япония) с применением метода Ритвельда [387] и метода Ле-Бейла [388]. Соотношения кристаллических фаз определялись по формуле Хилла и Ховарда [389] в пересчете на мол. %. Средневзвешенные значения размеров кристаллитов определяли с применением логнормального закона распределения по неперекрывающимся рефлексам каждой фазы: использовали рефлекс 200 для фазы со структурой монацита [81], 101 или 200 для фазы со структурой ксенотима [81], $11\bar{1}$ для фазы со структурой рабдофана [115,390] и 020 для фазы со структурой черчита [128]. Средний размер кристаллитов D для вышеперечисленных кристаллографических направлений был рассчитан на основании уширения линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера [391]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}, \quad (4)$$

где K – фактор формы кристаллита (0.94 в приближении изометричной формы) или константа Шеррера, λ – длина волны рентгеновского излучения (для Cu- K_α $\lambda=1.5405$ Å), L – уширение дифракционного максимума, рад, 2θ – положение дифракционного максимума, рад.

Для определения среднего размера кристаллитов также использовалась формула Халдера-Вагнера [392]:

$$\left(\frac{L}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{K \cdot \lambda}{D} \cdot \frac{L}{\tan \theta \cdot \sin \theta} + 16\varepsilon^2, \quad (5)$$

где ε – значение микродеформации в образце.

Рентгеноструктурный анализ образца $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтез которого описан в разделе 2.1.4, проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия), использующем Брэгг-Брентано геометрию и оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом и монохроматизацией Ni- K_β фильтром. Для регистрации дифрактограммы использовали полупроводниковый кремниевый позиционно-чувствительный (PSD) линейный детектор LYNXEYE (Bruker AXS, Karlsruhe, Германия) с углом раскрытия 5° . Температура в камере образца во время измерений составляла $41 \pm 1^\circ\text{C}$. Для измерений образец перетирался в порошок и помещался на малофононовый монокристаллический Si(119) держатель.

Для корректировки измеренной дифракционной картины на ноль счетчика ($\Delta 2\theta_{\text{zero}}$) и ввода поправки на смещение углов Брэгга рефлексов из-за непопадания поверхности образца в фокальную плоскость дифрактометра ($\Delta 2\theta_{\text{displ}}$) проводились дополнительные измерения порошкового образца, смешанного с порошковым рентгеновским стандартом Si640f (NIST, Gaithersburg, MD, США).

Для получения параметров индивидуальных рефлексов (углов Брэгга 2θ , полной ширины на половине максимума (ПШПВ), интегральной (I_{int}) и максимальной (I_{max}) интенсивности) проводилась подгонка суммарных профилей перекрывающихся рефлексов с помощью программы *TOPAS* [393] с последующей экстракцией профилей отдельных рефлексов и

обработкой их программой *EVA* [394]. Подобная процедура для получения параметров сильно перекрывающихся рефлексов ранее успешно применялась в работе [395].

Для расчета параметров элементарной ячейки структуры рабдофана по углам Брэгга 2θ наблюдаемых рефлексов с индексами Миллера hkl с внесенными угловыми поправками на нулевой сдвиг $\Delta 2\theta_{zero}$ и сдвиг $\Delta 2\theta_{displ}$ ($\Delta 2\theta_{displ} = 2 \cdot displ / R_{gonio} \cdot \cos(\theta)$, где R_{gonio} – радиус гониометра дифрактометра [395]) использовалась программа *Celsiz* [396], проводящая уточнение параметров методом наименьших квадратов. Образец проверялся на наличие микродеформаций в программе *SizeCr* [395] графическим методом анализа профиля рентгеновской линии, «Вильямсона-Холла» [397] и методом «размер кристаллита – микродеформация» [398] по процедуре, подходящей для рефлексов псевдо-Фойгтовского типа, наблюдаемым в образце. Уточнение структуры и подгонка теоретически рассчитанной дифрактограммы к экспериментальной проводились методом Ритвельда [387] программой *TOPAS* [393].

Изображение кристаллических структур было выполнено с помощью программы *Vesta* [399].

2.2.5 Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия проводилась в режиме *in-situ* с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония), оснащенного высокотемпературной приставкой НТК-1200N (Anton Paar GmbH, Австрия) в атмосфере воздуха в температурном диапазоне 25-1000°C. Измерение образцов проводилось в диапазоне углов Брэгга 13-33° и 10-36° (диапазон углов выбирался в зависимости от положения рефлексов первоначальной структуры образцов) с шагом 0.02° в режиме экспозиции в точке 4 с. Продолжительность изотермической выдержки образца при каждой температуре составляла 15 минут, скорость нагрева высокотемпературной камеры составляла 30°C/мин.

2.2.6 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Исследование малоуглового рассеяния рентгеновского излучения при комнатной температуре проводили на образце $La_{0.26}Y_{0.74}PO_4 \cdot nH_2O$, полученном в гидротермально-микроволновых условиях, с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония) и $Cu(K\alpha)$ излучения на расстоянии «образец-детектор» 330 мм. В данном эксперименте нанодисперсный образец помещался в плоскую кювету со стенками из лавсановой пленки толщиной 20 мкм. Малоугловое рентгеновское рассеяние исследовано в диапазоне модуля вектора рассеяния $Q = 0.04 \text{ nm}^{-1} - 5.4 \text{ nm}^{-1}$. В области больших значений Q интенсивность содержит постоянный вклад в рассеяние, обусловленный неоднородностями электронной плотности на уровне атомной структуры [400]. Для анализа надатомной структуры использовалась интенсивность I_{exp}^a , полученная после удаления этого постоянного слагаемого. Методика вычисления этого слагаемого описана в работе [401].

Образец валового состава $La_{0.27}Y_{0.73}PO_4 \cdot nH_2O$, полученный методом осаждения, был исследован в условиях высокого вакуума при комнатной температуре на установке Xeuss 3.0

(Хенос, Франция) на длине волны $Mo(K\alpha)$ на трех расстояниях «образец-детектор»: 550, 1825 и 4605 мм. Уровень фона полагался равным константе, величина которой определялась из усреднения данных по интенсивности рассеяния при больших значениях Q . В общем случае для рассеяния на пористых системах можно написать следующее соотношение (6) для интенсивности рассеяния [402]:

$$I(Q) = V_p^2 \cdot n_p^2 (\rho_p - \rho_s)^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q), \quad (6)$$

где V_p — объем пор, n_p — их плотность в пространстве, ρ_p и ρ_s — плотности амплитуд рассеяния (рассеивающая плотность) для материала в порах и самой матрицы, $P(Q)$ — форм-фактор для пор (или частиц в матрице), а $S(Q)$ — структурный фактор, который определяется пространственным упорядочением пор и описывает интерференционные эффекты от рассеяния на контрасте «пора-матрица», Q — переданный импульс.

В случае разупорядоченных систем, при отсутствии сильной корреляции между неоднородностями (флуктуаций в плотности рассеяния), а также при больших Q ($QR_g \geq 1$ — область Порода [403], здесь R_g — радиус гирации рассеивающей частицы (неоднородности)), как показано в работе [404] для сильно разветвленных поверхностей (поверхностных фракталов с размерностью $2 < D_s < 3$) $3 < \alpha \leq 4$, справедливо следующее выражение [404,405]:

$$I(Q) = A \cdot Q^{-(6-D_s)} + B, \quad (7)$$

где A и B — константы, B — это значение фона при больших Q .

Вместо величины $(6-D_s)$ в выражении (7) чаще используют параметр $\alpha = (6-D_s)$, характеризующий фрактальность системы. По значению самой величины α , точнее по ее отклонению от асимптотики $\alpha = 4$ (Закон Порода), делается вывод о фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей [406]. Значение $1 < \alpha < 3$ соответствует наличию массового фрактала в системе с размерностью $D_v = \alpha$, а величина $4 < \alpha < 6$ отвечает существованию так называемой диффузной поверхности [407,408].

В области Гинье, соответствующей малым значениям Q , для которой выполняется условие $QR_g < 1$, $S(Q) = 1$, для интенсивности рассеяния справедливо выражение:

$$I(Q) = I(0) \cdot \exp(-(Q^2 R_g^2)/3) \quad (8)$$

Из аппроксимации наклона кривой интенсивности рассеяния из зависимости $\lg(I) = f(Q^2)$ была получена величина радиуса гирации R_g . Для перехода в прямое пространство использовалось выражение $d_s = 2\pi/Q$.

2.2.7 Визуальный политермический анализ

Для определения температуры солидуса соединений в системах $LaPO_4$ - YPO_4 и $GdPO_4$ - YPO_4 применялся визуально-политермический анализ (ВПА) с использованием высокотемпературного микроскопа конструкции Н.А. Торопова [409] с иридиевым держателем, который обеспечивает практически полное отсутствие его взаимодействия с исследуемыми образцами. Появление первых капель расплава фиксировали с помощью высокоскоростной видеокамеры. Погрешность определенных таким образом значений температур солидуса

составляет около 30°C [410,411]. Измерения проводились в атмосфере воздуха в диапазоне температур 1000–2000°C. Значения температуры солидуса определялись интерполяционным методом по значениям температур плавления эталонов: метасиликата лития (Li_2SiO_3), хромдиоксида ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$), волластонита (CaSiO_3), титаната бария (BaTiO_3), муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), оксида кобальта (II) (CoO), корунда (Al_2O_3), титаната стронция (SrTiO_3).

2.2.8 Высокотемпературная масс-спектрометрия

Образцы в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$, полученные на этапе II (раздел 2.1.3), после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C, исследовались методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 (СКБ Аналитического Приборостроения, СССР), предназначенном для высокотемпературных термодинамических исследований до 3000 К. Образцы испаряли из сдвоенной одностепенной эффузионной камеры Кнудсена. В один из отсеков камеры загружали образец, а в другой (сравнительный) – стандарт. В качестве стандарта использовали попеременно индивидуальные соединения GdPO_4 и YPO_4 . Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, измерение температуры в камере проводили с помощью оптического пирометра ЭОП-66 (Завод "Прибор", Украина), точность определения значения ± 10 К. Ионизация молекулярного пучка, эффузирующего из камеры Кнудсена, производилась методом электронной ионизации. Энергия ионизирующих электронов составляла 30 эВ. Для определения молекулярных предшественников ионов масс-спектра измеряли их энергии появления методом исчезновения ионного тока и сопоставляли полученные величины с энергиями ионизации соответствующих молекул. Аппаратура предварительно калибровалась по давлению пара фторида кальция согласно [412].

Парциальные давления PO и PO_2 были определены методом сравнения ионных токов по уравнению (9):

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i}, \quad (9)$$

где p – парциальное давление, Па, I – интенсивность ионного тока с учетом фрагментации и изотопного состава, отн. ед., T – температура, К, σ – сечение ионизации, см^2 , γ – коэффициент конверсии вторично-электронного множителя, пропорциональный $1/\sqrt{M}$ (M – молекулярная масса иона, а.е.м.). Индексы “ i ” и “ s ” относятся к изучаемому веществу и стандарту давления, соответственно. В качестве внутреннего стандарта давления использовали серебро (рекомендовано ИЮПАК [413]). Сечения ионизации атомарных фосфора и серебра были взяты из [414]. Сечения ионизации монооксида фосфора, согласно рекомендациям [415], составило 0.65 от сечения ионизации фосфора. Сечение ионизации PO_2 равно 0.5 от сечения ионизации PO [415].

2.2.9 Термический анализ (ТГ/ДТГ, ДСК/ТГ и ДТА/ТГ)

Синхронный термический анализ материалов, полученных методом осаждения и гидротермальной обработкой суспензий (разделы 2.1.1 и 2.1.3), был выполнен на приборах

Shimadzu DTG-60 (Shimadzu, Япония) и STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gruppe, Германия) в диапазоне температур от 25 до 500, 1000 и 1500°C со скоростью нагрева 10°C/мин в среде воздуха (для экспериментов на Shimadzu DTG-60) и в аргоне (STA 449 F3 Jupiter).

В разделе 3.3 приведены данные для образцов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных методом осаждения, в режиме термоциклирования в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 25 до 488°C со скоростью нагрева и охлаждения 10°C/мин. Количество циклов «нагрев-охлаждение» составляло не менее 6 раз, по завершению каждого цикла образцы выдерживались около 2 часов в остывшей установке для стабилизации массы, после чего снова нагревались. Через 6 месяцев ТГ исследование было проведено на тех же образцах, что и после термоциклирования.

В разделе 3.3 приведены данные для образцов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые предварительно термообработывали в муфельной печи со скоростью нагрева 10°C/мин: в течение 5 минут при 300°C образец $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и в течение 5 минут при 400°C образец $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После изотермической выдержки образцы вынимались из печи и самопроизвольно охлаждались при комнатной температуре, вновь перетирались в агатовой ступке, исследовались методом рентгеновской дифракции для уточнения фазового состава. После этой процедуры проводился термический анализ образцов со скоростью нагрева 10°C/мин в динамическом режиме в диапазоне от 25 до 1000°C и в квазистатическом режиме в диапазоне от 25 до 500°C. Температурные шаги для квазистатического режима были выбраны таким образом, чтобы инициировать начало дегидратации структуры рабдофана на каждом температурном интервале.

2.2.10 Гелиевая пикнометрия

Пикнометрическая плотность порошкообразных образцов была определена на газовом пикнометре UltraPyc 1200 pycnometer (QuantaChrome, США) в токе гелия. Измерения проводились в ячейке объемом 1 см³, длительность дегазации составила 20 минут, после чего было проведено 10 последовательных измерений. Полученные данные усреднялись.

2.2.11 Реологические исследования зелей на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кривые течения зелей на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получены на реометре Anton Paar PHYSICA MCR302 (Anton Paar GmbH, Австрия), обработка данных произведена с использованием программного комплекса *RHEOPLUS/32 V.3.62*. Использовалась измерительная система конус-плоскость диаметром 25 мм, минимальная величина зазора 0.051 мм. Интервал между последовательными измерениями при построении кривой течения составил 2 с. Реологическое поведение зелей $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изучено в двух диапазонах скоростей сдвиговой деформации: при низких значениях скорости – от 0.01 до 1 с⁻¹, и в обычном для подобных исследований интервале от 0.5 до 200 с⁻¹. Съём кривой течения производили не менее четырех раз для каждого эксперимента.

2.2.12 Определение удельной площади поверхности частиц

Определение удельной площади поверхности материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Удаление сорбированных веществ осуществляли под вакуумом при $T=150^{\circ}\text{C}$ в течение суток.

Удельную площадь поверхности частиц рассчитывали также по данным о дисперсном составе и пикнометрической плотности частиц. Дисперсный состав определялся по данным о распределении частиц по размерам по снимкам ПЭМ. Расчет проводили с использованием выражения, которое учитывает аспектное отношение каждой частицы в предположении их цилиндрической формы:

$$A_{calc} = \frac{1}{N} \left\{ \frac{4}{\rho_n} \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{D_i} \left(1 + \frac{D_i}{2L_i} \right) \right] \right\}, \quad (10)$$

где A_{calc} – рассчитанная удельная площадь поверхности материала, N – измеренное количество частиц, ρ_n – пикнометрическая плотность образца, D_i , L_i – толщина и длина i -ой частицы, соответственно.

2.2.13 Определение коэффициента температуропроводности, теплоемкости и коэффициента теплопроводности материалов

Определение коэффициента температуропроводности материалов, расчет изобарной теплоемкости и коэффициентов теплопроводности проводили с использованием метода лазерной вспышки [416] с использованием установки LFA 457 MicroFlash (Netzsch, Германия) в диапазоне $T=25, 125, \dots, 825^{\circ}\text{C}$ не менее чем по трем выстрелам в образец для каждой температуры в токе азота.

Коэффициент температуропроводности для материалов рассчитывался с использованием данных о времени нагрева образца и относительном повышении температуры с использованием программного обеспечения *Proteus LFA Analysis* (Netzsch, Германия). Для адиабатических условий коэффициент температуропроводности α_{LFA} определяется по уравнению [417]:

$$\alpha_{LFA} = 0.1388 \frac{h^2}{t_{1/2}}, \quad (11)$$

где h – толщина образца, мм, $t_{1/2}$ – половина времени, за которое происходит повышение температуры образца, с.

Для определения удельной теплоемкости материалов $C_{p,s}$ были проведены измерения эталона пирокерамики с известной зависимостью теплоемкости $C_{p,ref}$ от температуры. При одинаковых условиях эксперимента для образца и эталона теплоемкость образца была определена следующим образом [417]:

$$C_{p,s} = \frac{Q_s}{Q_{ref}} \cdot \frac{T_{\infty,ref}}{T_{\infty,s}} \cdot \frac{V_s}{V_{ref}} \cdot \frac{\rho_{ref} \cdot h_{ref}}{\rho_s \cdot h_s} \cdot \frac{w_{orf,s}^2}{w_{orf,ref}^2} \cdot C_{p,ref}, \quad (12)$$

где Q_s – энергия образца (интегральная величина лазерного импульса), отн. ед./В, Q_{ref} – энергия эталона (интегральная величина лазерного импульса), отн. ед./В, $T_{\infty,ref}$ – скорректированное

увеличение сигнала детектора на эталоне, прямо пропорциональное адиабатическому увеличению температуры, отн. ед./В, $T_{\infty,s}$ – скорректированное увеличение сигнала детектора на образце, прямо пропорциональное адиабатическому увеличению температуры, отн. ед./В, V_s – коэффициент усиления на образце, V_{ref} – коэффициент усиления на эталоне, ρ_k – кажущаяся плотность образца, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, ρ_{ref} – плотность эталона, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$; h_s – толщина образца, мм, h_{ref} – толщина эталона, мм, $w_{orf,s}^2$ – площадь отверстия в держателе образца, мм^2 , $w_{orf,ref}^2$ – площадь отверстия в держателе эталона, мм^2 , $C_{p,ref}$ – удельная теплоемкость эталона, $\text{Дж}\cdot(\text{г}\cdot\text{К})^{-1}$.

Зависимость удельной теплоемкости материала при $T=25-825^\circ\text{C}$ была обработана с применением метода наименьших квадратов для получения коэффициентов a , b и c по формуле Майера-Келли [418]:

$$C_{p,s}(T) = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2} \quad (13)$$

Полученные теплофизические свойства позволяют рассчитать значение коэффициента теплопроводности λ ($\text{Вт}\cdot(\text{м}\cdot\text{К})^{-1}$) следующим образом:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot C_{p,s}(T) \cdot \rho_k(T) \quad (14)$$

2.2.14 Определение микротвердости и пористости образцов

Микротвердость керамических образцов определялась микротвердомером ПМТ-3 (ЛОМО, Россия) путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды (метод Виккерса) при нагрузке массой 200 г в течение 10 с. Было проведено не менее пяти измерений для каждого образца.

Пористость (P) спеченных образцов оценивалась по данным кажущейся (ρ_k) и истинной (рентгеновской) плотности (ρ_n) материала:

$$P = \frac{(\rho_n - \rho_k)}{\rho_n} \cdot 100\% \quad (15)$$

Кажущуюся плотность образцов ρ_k ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) в виде цилиндрических таблеток определяли согласно формуле (16):

$$\rho_k = \frac{m}{\pi \cdot h \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}, \quad (16)$$

где m – масса образца, г, h – усредненное значение высоты цилиндрической таблетки, см, d – усредненное значение диаметра цилиндрической таблетки, см. Измерение высоты и диаметра каждого образца производили не менее 5 раз с использованием электронного штангенциркуля.

2.3 Метод расчета фазовых равновесий

Параметры термодинамической модели твердой фазы переменного состава в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ определяли на основе комплекса экспериментальных данных, в том числе из литературных источников [189,200,201]. Так как растворимость LaPO_4 в фазе на основе YPO_4 со структурой ксенотима крайне мала, то при расчетах ее значением $-(1 - x_{\text{YPO}_4}^{\text{Xen}})$, пренебрегали.

Решение обратной задачи термодинамики фазовых равновесий проверялось на устойчивость параметров термодинамической модели к ошибкам в определении

экспериментальных данных о пределах взаимной растворимости компонентов методом, описанным в работах [419,420]. Для более устойчивого решения обратной задачи термодинамики фазовых равновесий первоначально была выбрана модель регулярного раствора на основе фазы состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, содержащая минимально возможное число неизвестных параметров:

$$G_{m(x,T)}^{\text{Mon}} = G_{m,0}^{\text{Mon}} \cdot (1 - x) + G_{m,1}^{\text{Mon}} \cdot x + x \cdot (1 - x) \cdot Q^{\text{Mon}} - T \cdot S^{\text{id}}, \quad (17)$$

где $G_{m(x,T)}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса фазы переменного состава на основе $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, Дж/моль, $G_{m,0}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента LaPO_4 в фазе со структурой монацита, Дж/моль, $G_{m,1}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента YPO_4 , гипотетически имеющего структуру монацита, Дж/моль, Q^{Mon} – параметр регулярной модели фазы со структурой монацита, Дж/моль, S^{id} – мольная энтропия идеального раствора, Дж/(К·моль), x – мольная доля компонента YPO_4 , T – температура, К.

В связи с пренебрежимо малой растворимостью LaPO_4 в фазе на основе YPO_4 со структурой ксенотима уравнение химического равновесия между твердыми фазами будет иметь вид:

$$\bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}}(x, T) = \bar{G}_{m,1}^{\text{Xen}}(T), \quad (18)$$

где $\bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}}$ и $\bar{G}_{m,1}^{\text{Xen}}$ – парциальные мольные энергии Гиббса YPO_4 в фазе на основе монацита и ксенотима, соответственно, Дж/моль.

Сопоставляя соотношения (17) и (18), по экспериментальным данным о значениях T, x^{Mon} определялись параметры термодинамической модели $Q^{\text{Mon}}, \Delta\bar{G}_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}} = \bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}} - \bar{G}_{m,1}^{\text{Xen}}$. После нахождения этих параметров регулярная модель твердых растворов в фазе монацита трансформировалась в субрегулярную с учетом выводов теории изоморфной смесимости [421] и в приближении параболической зависимости энтальпии смешения от концентрации компонентов [422,423]. Определенные таким образом термодинамические модели твердых фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ использовали для построения термодинамически оптимизированной диаграммы фазовых равновесий в твердофазной области [424].

Параметры термодинамической модели твердой фазы переменного состава со структурой монацита в квазибинарной системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ определяли из полученного выше термодинамического параметра Q^{Mon} для системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$, с учетом выводов теории изоморфной смесимости [421]. Для описания фазы переменного состава со структурой монацита была выбрана модель субрегулярных растворов:

$$G_{m(x,T)}^{\text{Mon}} = G_{m,0}^{\text{Mon}} \cdot (1 - x) + G_{m,1}^{\text{Mon}} \cdot x + x \cdot (1 - x) \cdot (Q_0^{\text{Mon}} \cdot (1 - x) + Q_1^{\text{Mon}} \cdot x) - T \cdot S^{\text{id}}, \quad (19)$$

где $G_{m(x,T)}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса фазы переменного состава на основе $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита, Дж/моль, $G_{m,0}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента LaPO_4 в фазе со структурой монацита, Дж/моль, $G_{m,1}^{\text{Mon}}$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента

GdPO_4 в фазе со структурой монацита, Дж/моль, Q_i^{Mon} – параметр субрегулярной модели фазы со структурой монацита ($i=0, 1$), Дж/моль, S^{id} – мольная энтропия идеального раствора, Дж/(К·моль), x – мольная доля компонента GdPO_4 , T – температура, К.

Для описания жидкой фазы переменного состава использована модель идеального раствора:

$$G_{m(x,T)}^L = G_{m,0}^L \cdot (1 - x) + G_{m,1}^L \cdot x - T \cdot S^{\text{id}}, \quad (20)$$

где $G_{m(x,T)}^L$ – мольная энергия Гиббса жидкой фазы переменного состава на основе $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$, Дж/моль, $G_{m,0}^L$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента LaPO_4 в жидкой фазе, Дж/моль, $G_{m,1}^L$ – мольная энергия Гиббса чистого компонента GdPO_4 в жидкой фазе, Дж/моль, S^{id} – мольная энтропия идеального раствора, Дж/(К·моль), x – мольная доля компонента GdPO_4 , T – температура, К.

В предположении о полной растворимости компонентов системы $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ друг в друге как в твердом, так и в жидком состоянии, уравнения химического равновесия будут иметь следующий вид:

$$\bar{G}_{m,0}^L(x, T) = \bar{G}_{m,0}^{\text{Mon}}(x, T), \quad (21)$$

$$\bar{G}_{m,1}^L(x, T) = \bar{G}_{m,1}^{\text{Mon}}(x, T), \quad (22)$$

где $\bar{G}_{m,i}^L$ и $\bar{G}_{m,i}^{\text{Mon}}$ – парциальные мольные энергии Гиббса i -го компонента в жидкой фазе и в фазе со структурой монацита ($i=0, 1$), соответственно, Дж/моль.

Значения ионных радиусов La^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , O^{2-} в соответствующем координационном окружении были взяты из данных, приведенных в таблице 1 [14]. Расчетные значения энтальпии и энтропии плавления индивидуальных компонентов LaPO_4 и YPO_4 определены по выражению, приведенному в [425], и с использованием данных о значениях температуры плавления индивидуальных фаз $T_{\text{пл}}=2072^\circ\text{C}$ для LaPO_4 [138], $T_{\text{пл}}=1980^\circ\text{C}$ для YPO_4 и $T_{\text{пл}}=2050^\circ\text{C}$ для GdPO_4 согласно данным [7].

3 Результаты и обсуждения

Данная глава посвящена определению условий формирования и характеристики наночастиц индивидуальных соединений ортофосфатов лантана, иттрия и гадолиния, а также исследованию фазообразования в квазибинарных системах $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE=La, Y, Gd$). В трех подразделах приведены основные результаты по изучению механизмов формирования и структурных трансформаций наночастиц в следующих квазибинарных системах: $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$, $GdPO_4-YPO_4-(H_2O)$ и $LaPO_4-GdPO_4-(H_2O)$, как в условиях методов «мягкой химии» [426–430], так и с использованием твердофазного синтеза [431,432]. Рассмотрен характер влияния условий синтеза на формирование частиц со структурой рабдофана, черчита, монацита и ксенотима, в том числе переменного состава, с целью установления связи между условиями формирования, составом, строением и свойствами этих соединений. Отдельный интерес представляет анализ фазообразования и определения областей устойчивости фаз переменного состава в системах $LaPO_4-YPO_4$ и $GdPO_4-YPO_4$, что привело к построению термодинамически оптимизированной диаграммы фазовых равновесий в системе $LaPO_4-YPO_4$ в широком температурном диапазоне [431], расчету диаграммы состояния $LaPO_4-GdPO_4$ и определению некоторых термодинамических величин для системы $GdPO_4-YPO_4$ [432].

3.1 Фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$

В подразделе приведены результаты исследования влияния способа и условий синтеза на формирование наночастиц $LaPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана и монацита [428], обсуждается механизм структурного превращения рабдофан→монацит в гидротермальных условиях. В дополнение к изложенному материалу приведены результаты реологического поведения золя на основе $LaPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, полученного методом осаждения в микрореакторе со сталкивающимися струями [324,363]. Кроме этого, в подразделе предложена схема формирования градиентных наночастиц переменного состава $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, полученных методом осаждения [433], а также результаты рентгеноструктурного анализа наночастиц со структурой рабдофана в моноклинной сингонии после гидротермально-микроволновой обработки [390]. В данной части работы изложены результаты по определению влияния продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях на формирование фаз в квазибинарной системе $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$ и исследованию механизма структурной трансформации фаз переменного состава в ней [426,429]. В завершающих частях подраздела рассматриваются экспериментальные данные по фазовым равновесиям с использованием твердофазного синтеза, на основании которых получена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $LaPO_4-YPO_4$ [431], а также получение материалов со структурой монацита для их потенциального использования в качестве теплоизоляции [434].

3.1.1 Формирование наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методами осаждения, в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях

Синтез ортофосфата лантана проводили в несколько этапов, на первом этапе было проведено осаждение $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после чего полученная суспензия обрабатывалась в гидротермально-микроволновых (режим 1) и гидротермальных (режим 2) условиях при $T=210^\circ\text{C}$ с различной продолжительностью изотермической выдержки. Анализ элементного состава синтезированных образцов показал, что соотношение элементов La:P во всех образцах составляет $(50\pm 2):(50\pm 2)$, т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии ортофосфата лантана.

Данные рентгеновской дифракции образцов, полученных в условиях режима 1 и режима 2, приведены на рис. 25(a,b). В результате осаждения раствора нитрата лантана раствором монозамещенного ортофосфата аммония при $\text{pH}\approx 1$ происходит формирование фазы со структурой рабдофана. В зависимости от способа нагрева реакционной среды, с использованием микроволнового или внешнего нагрева, при одной и той же температуре переход фазы из структуры рабдофана в структуру монацита происходит по-разному – данные о количестве фазы со структурой монацита в образцах приведены на рис. 26 (a,b). Использование микроволнового нагрева реакционной среды (режим 1) приводит к началу формирования фазы со структурой рабдофана после 10 минут изотермической выдержки. Для режима 2, где использовался внешний нагрев реакционной среды, имеет место значительная инерционность процесса нагрева автоклава, что приводит к расхождению значений номинального и реального времени изотермической выдержки. По-видимому, в результате этого фактора однофазные образцы со структурой монацита формируются за 30 минут в условиях режима 1 (микроволновый нагрев) и за 16 часов в условиях режима 2 (внешний нагрев).

Трансформация ортофосфата лантана со структурой рабдофана в структуру монацита сопровождается удалением из структуры рабдофана молекул воды, входящей в состав соединения, из-за чего такой фазовый переход не может быть отнесен к полиморфным превращениям. Сравнение результатов по изменению фазового состава ортофосфата лантана при гидротермальной обработке в различных режимах, при разных способах нагрева реакционной среды, показывает, что активная структурная трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита наблюдается только при достижении температуры автоклава (внешний нагрев) не ниже 210°C . Даже незначительное снижение температуры реакционной среды приводит к практически полному прекращению структурного превращения [428].

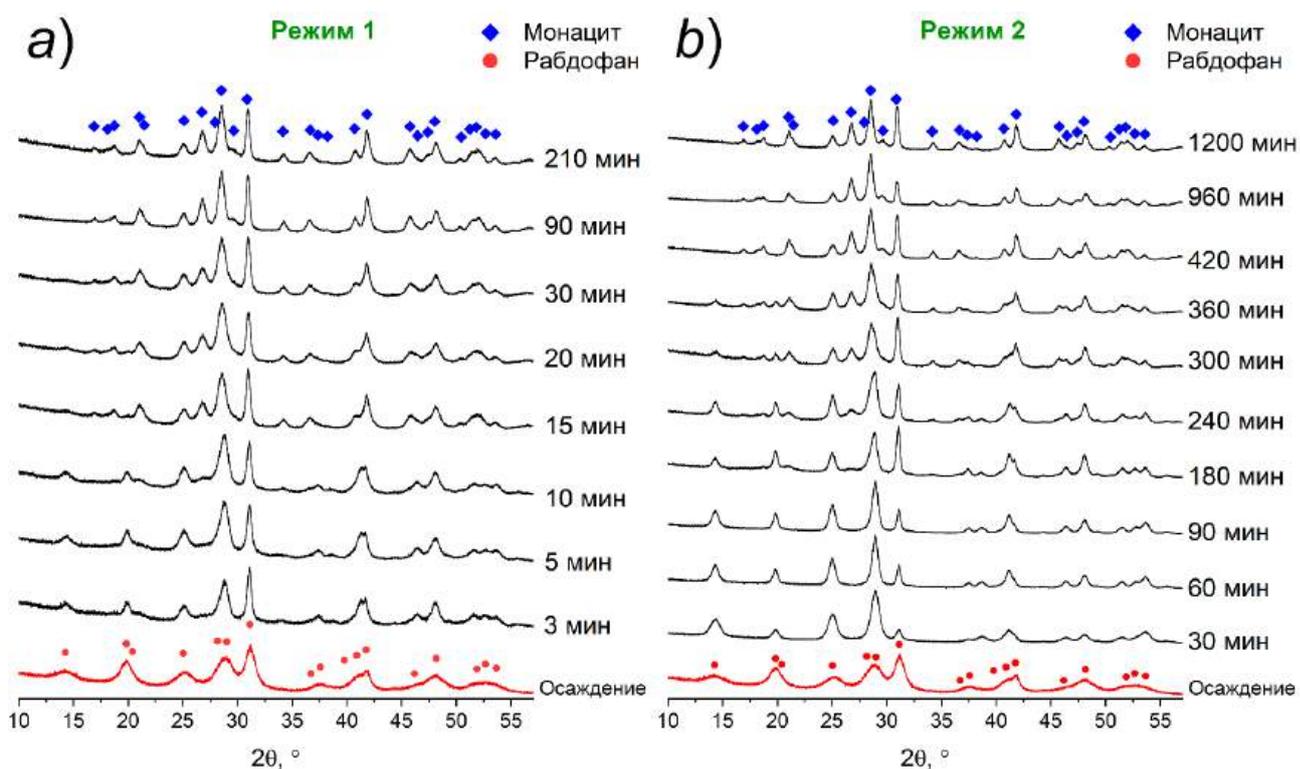


Рисунок 25. Дифрактограммы образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированного в условиях: а) режима 1 - с использованием гидротермально-микроволновой обработки и б) режима 2 – гидротермальной обработки с внешним нагревом автоклава, при различной продолжительности изотермической выдержки

На рис. 26(с,д) приведены данные зависимости среднего размера кристаллитов от продолжительности изотермической выдержки в условиях режима 1 и режима 2. Значение средних размеров кристаллитов определяли по неперекрывающимся рефлексам каждой фазы: для структуры монацита выбран рефлекс с hkl 200 и для фазы со структурой рабдофана выбран рефлекс с hkl $11\bar{1}$. До начала структурной трансформации в условиях режима 1 наблюдается увеличение значений средних размеров кристаллитов структуры рабдофана с 5 ± 2 нм (результат получен для образца до гидротермально-микроволновой обработки, т.е. осаждением) до 11 ± 1 нм. Появление кристаллитов структуры монацита приводит к уменьшению значения среднего размера кристаллитов со структурой рабдофана до 8 ± 1 нм, тогда как сформировавшиеся кристаллиты со структурой монацита имеют минимальный размер 10 ± 1 нм. По мере увеличения доли фазы со структурой монацита в системе средние размеры ее кристаллитов также растут (рис. 26(а,с)).

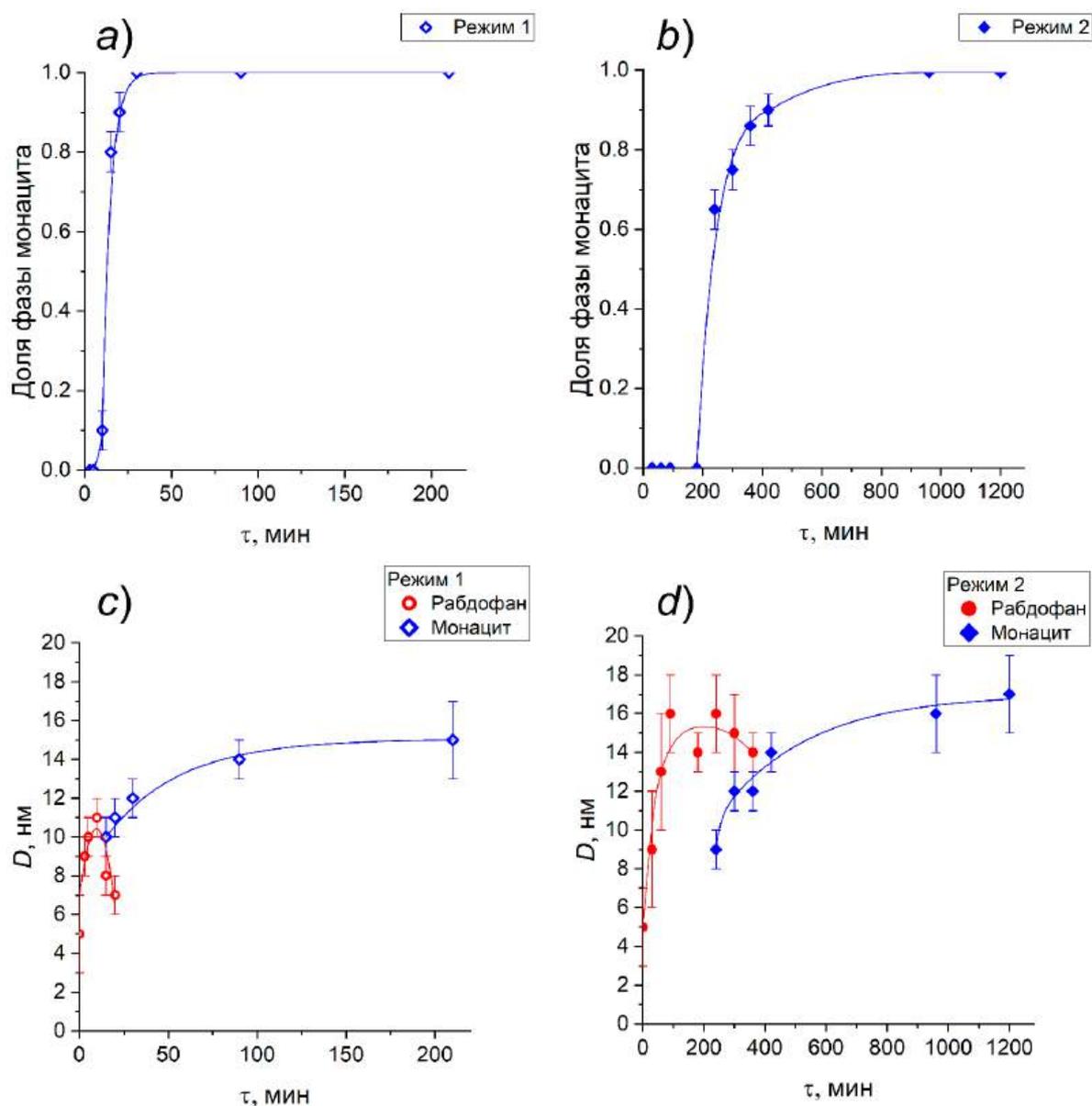


Рисунок 26. Доля фазы со структурой монацита в образцах $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных в условиях: *a)* режима 1 - с использованием гидротермально-микроволнового обработки и *b)* режима 2 - гидротермальной обработки (внешний нагрев автоклава). Зависимость среднего размера кристаллитов фаз со структурами рабдофана и монацита в условиях: *c)* режима 1 - с использованием гидротермально-микроволнового обработки и *d)* режима 2 - гидротермальной обработки (внешний нагрев автоклава) в зависимости от продолжительности синтеза

Данные о содержании фазы со структурой монацита и значениях среднего размера кристаллитов в условиях режима 2, при котором использован внешний нагрев автоклава, приведены на рис. 26 (*b,d*). Как и в случае режима 1, до начала структурной трансформации в фазу со структурой монацита кристаллиты фазы со структурой рабдофана увеличиваются в размерах с 5 ± 2 нм до 15 ± 1 нм. Начало структурного превращения сопровождается небольшим уменьшением средних размеров кристаллитов рабдофана, средний размер кристаллитов структуры монацита составляет 9 ± 1 нм (рис. 26(*d*)). Начало превращения фазы со структурой

рабдофана в фазу со структурой монацита начинается с образования кристаллитов этой структуры со средним размером 9-10 нм в гидротермальных условиях, что, по всей видимости, соответствует критическому зародышу структуры монацита. Независимо от способа гидротермальной обработки средний размер кристаллитов структуры монацита в однофазных образцах равен 12-15 нм.

Сопоставление изменения средних размеров кристаллитов структурных модификаций ортофосфата лантана и доли фаз от продолжительности термообработки (рис. 26) демонстрирует уменьшение значений среднего размера кристаллитов со структурой рабдофана в двухфазной области, которое может быть связано с уменьшением доли больших частиц со структурой рабдофана (рис. 26(a,b) и таблица 2) [428]. Не исключено, что структурная трансформация идет за счет перерождения больших частиц со структурой рабдофана в большие частицы со структурой монацита, что сказывается на характере зависимостей на рис. рис. 26(c,d).

Продолжительность структурной трансформации различается в зависимости от способа нагрева реакционной среды: в условиях режима 1 (микроволновый нагрев) трансформация рабдофан→монацит составляет не более 15 минут, в условиях режима 2 (внешний нагрев) полная трансформация занимает около 120 минут (рис. 26(a,b)). Такая разница может быть обусловлена как длительностью выхода гидротермальной среды на заданную температуру, отвечающую удалению воды из структуры рабдофана, так и возможной необходимостью достижения кристаллитов рабдофана размеров, при которых устойчивой становится фаза со структурой монацита.

Таблица 2. Доля фазы со структурой монацита и аспектное отношение частиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ различных структурных типов в образцах в зависимости от условий гидротермальной обработки

Режим гидротермальной обработки	Продолжительность гидротермальной обработки, мин	Количество фазы со структурой монацита, %	Аспектное отношение частиц в образце (L/H)
осаждение	0	0	11±2
1	3	следы	-
	5	следы	-
	10	10±5	7±6
	15	80±5	14±10
	20	90±5	-
	30	100	12±6
	90	100	11±7
2	210	100	10±9
	30	0	7±5
	60	0	-

Режим гидротермальной обработки	Продолжительность гидротермальной обработки, мин	Количество фазы со структурой монацита, %	Аспектное отношение частиц в образце (L/H)
2	90	0	13±12
	180	0	-
	240	65±5	14±9
	300	75±5	20±13
	360	86±5	-
	420	95±5	27±25
	960	100	27±25
	1200	100	-

Данные ПЭМ для образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана до гидротермальной обработки приведены на рис. 27. Наночастицы рабдофана, полученные при $\text{pH} \approx 1$ методом осаждения, имеют стержневидную форму. Статистическая обработка снимков ПЭМ позволила получить данные о средних размерах квазиодномерных частиц: средняя толщина 5 ± 1 нм, средняя длина 55 ± 5 нм и среднее аспектное отношение (отношение длины к толщине) равно 11. Сопоставляя данные рентгеновской дифракции и статистических данных, полученных с использованием ПЭМ, можно отметить, что значения средней толщины наночастиц (5 ± 1 нм) и среднего размера кристаллитов структуры рабдофана, составляющие 5 ± 2 нм, достаточно близки, что говорит о монокристаллическом характере наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, по крайней мере, в проекции поперечного сечения [324].

Результаты ДТА и ТГ для $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения, приведены на рис. 28. Как было показано в работах [105, 109–112], до сих пор остается неоднозначным ответ на вопрос о количестве молекул воды в составе структуры рабдофана. Одним из способов количественного определения содержания H_2O может являться анализ ТГ-кривой, на которой выделяется от 2 до 5 ступеней потери массы, связанных с дегидратацией воды, для структуры рабдофана [119]. По полученным данным для $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана общая потеря массы составляет $\Delta m \approx 9.73\%$. Нулевой этап потери массы в диапазоне $\Delta T \approx 25-130^\circ\text{C}$ связан с удалением адсорбированной на поверхности наночастиц воды. После завершения данной ступени наклон ТГ-кривой изменяется, что говорит о начале удаления молекул воды непосредственно из структуры наночастиц.

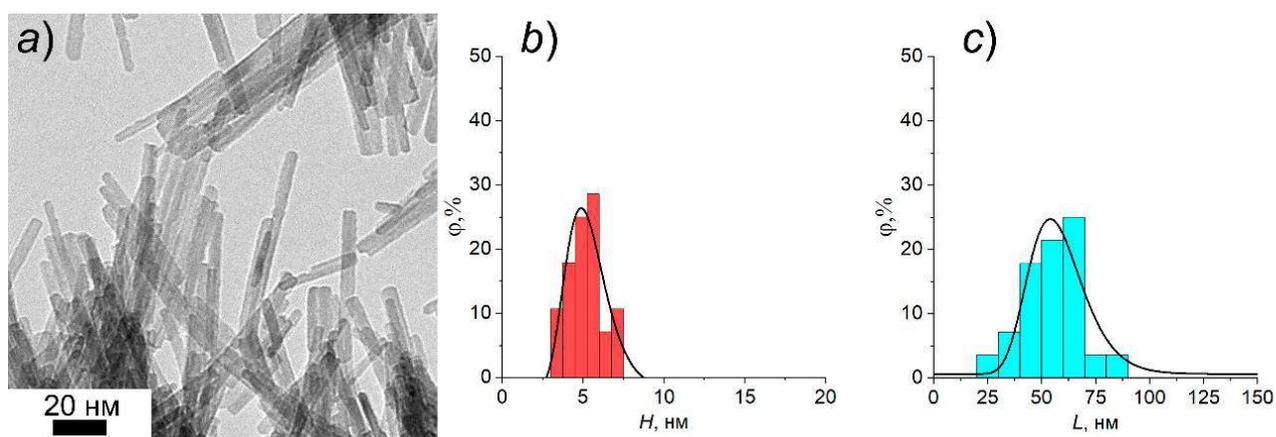


Рисунок 27. а) ПЭМ изображение наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученных методом осаждения. Распределение наночастиц по размерам: б) по толщине (H , поперечный размер), с) по длине (L , продольный размер)

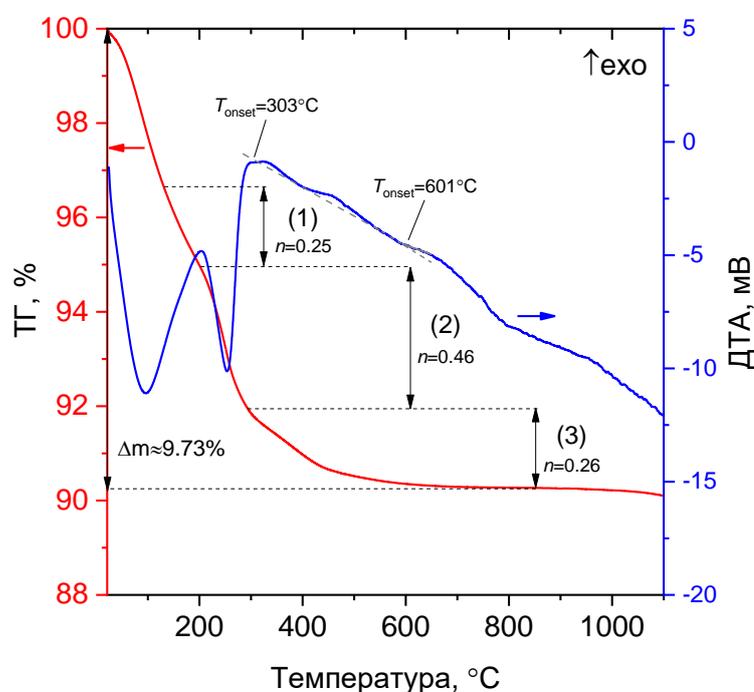


Рисунок 28. Термический анализ образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения, в воздушной атмосфере: n - количество молекул воды, приходящихся на формульную единицу структуры рабдофана, T_{onset} - начало теплового эффекта, положение которого определено по отклонению от базовой линии. Цифрами в круглых скобках показаны ступени потери массы, связанные с различным наклоном ТГ-кривой

В результате пересчета данных потери массы на количество молекул воды (n), приходящихся на формульную единицу структуры рабдофана, на (1) этапе ($\Delta T \approx 130\text{-}200^\circ\text{C}$) уходит $n \approx 0.25$ молекул H_2O . После $T = 200^\circ\text{C}$ начинается наиболее крутой наклон кривой ТГ, свидетельствующий о высокой скорости выхода воды из структуры на этапе (2) ($\Delta T \approx 200\text{-}295^\circ\text{C}$), где $n \approx 0.46$ молекул H_2O . По данным ДТА сигнала в температурном интервале $\Delta T \approx 25\text{-}295^\circ\text{C}$

наблюдается перекрывание эндотермических эффектов, связанных с удалением воды с поверхности наночастиц (нулевой этап) и из структуры на этапах 1-2. В интервале $\Delta T \approx 295-800^\circ\text{C}$ этапа (3) наклон ТГ-кривой вновь меняется на менее крутой и сопровождается малозаметным экзотермическим эффектом по данным ДТА. При детальном рассмотрении этапа (3) можно отметить, что кривая ТГ имеет несколько дополнительных ступеней, свидетельствующих не только о процессах дегидратации, но и разложении других примесных фаз, например, аморфной фазы и иных гидратированных соединений РЗЭ, которые обнаружить на дифрактограммах практически невозможно. Температура кристаллизации фазы со структурой монацита из фазы со структурой рабдофана по данным ДТА в воздушной среде начинается при температуре выше 400°C , что отражено на характере ДТА сигнала в диапазоне $\Delta T = 400-1000^\circ\text{C}$ и подтверждается данными рентгеновской дифракции на рис. 29. Суммарное количество воды, приходящееся на формульную единицу структуры рабдофана, составляет $n \approx 0.97$, однако, как было сказано ранее, это значение может быть завышено из-за удаления не только молекул воды из структуры, но и разложения примесных фаз.

Сравнение температуры трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита в гидротермальной среде и на воздухе, показывает, что переход структуры рабдофана 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 является, по-видимому, сама структурная перестройка, которая в гидротермальных условиях проходит быстрее благодаря облегчению процесса массопереноса в присутствии гидротермальной среды [428]. Контроль температурного режима в зоне структурной трансформации ортофосфата лантана особенно актуален в случаях, когда необходимо получать материалы с минимально возможными размерами кристаллитов.

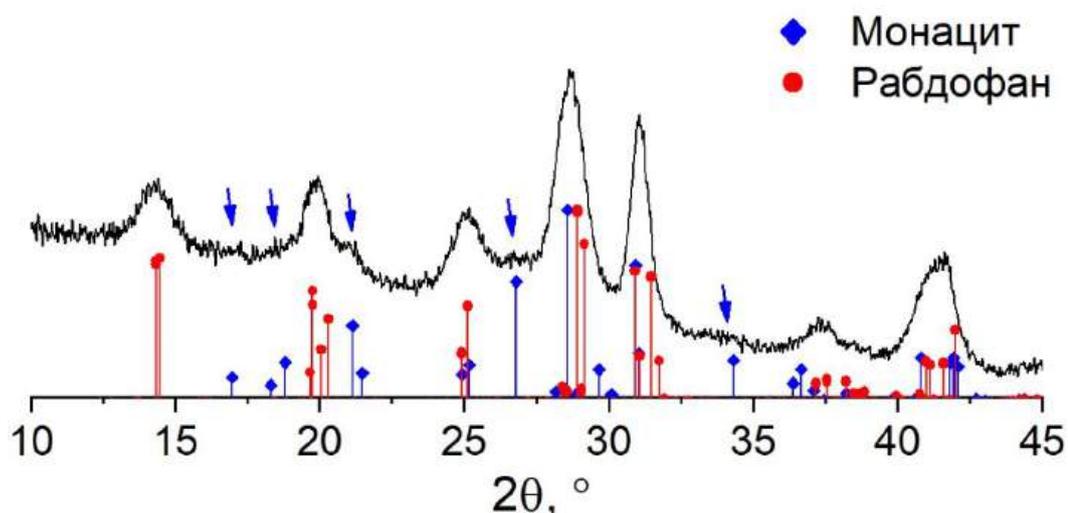


Рисунок 29. Дифрактограмма $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения и термообработанного при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 3 минут изотермической выдержки в воздушной атмосфере: стрелками указаны неперекрывающиеся рефлексы структуры монацита

Снимки наночастиц, полученных в условиях режима 1 и режима 2 с различным временем изотермической выдержки, приведены на рис. 30. Наночастицы ортофосфата лантана в основном представлены агломератами стержнеобразных частиц. Результаты статистической обработки снимков наночастиц, полученных в условиях режимов 1 и 2, по длине и толщине приведены на рис. 31 в зависимости от продолжительности изотермической выдержки; данные для образца, полученного методом осаждения без гидротермальной обработки (рис. 27(*b,c*)) проиллюстрированы на рис. 31 (0 минут). По полученным данным определено, что наночастицы со структурами рабдофана и монацита имеют квазиодномерное строение с аспектным отношением более 7 для всех образцов (таблица 2) [428]. Анализ данных показал, что наночастицы со структурой рабдофана, полученные в условиях режимов 1 и 2, увеличивают размерные параметры в несколько раз, причем скорость нагрева реакционной среды сказывается на среднем размере частиц. В условиях режима 1 получены наночастицы меньшего размера, чем в условиях режима 2, при котором имеет место инерционность процесса роста, и трансформации нанокристаллов идут медленнее. Процесс трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита приводит к уменьшению значения среднего размера частиц, как в поперечном, так и в продольном сечении (рис. 31), что коррелирует с данными рентгеновской дифракции, на которых определено уменьшение средних размеров кристаллитов со структурой рабдофана независимо от способа нагрева реакционной среды (рис. 26(*c,d*)).

Нельзя не отметить тот факт, что минимальная толщина наночастиц со структурой монацита составляет порядка 50 нм по данным снимков РЭМ и практически не растет с увеличением продолжительности выдержки в условиях и режима 1, и режима 2. Длина наночастиц со структурой монацита, полученных в гидротермально-микроволновых (режим 1) и гидротермальных условиях (режим 2), варьируется в широком диапазоне и зависит от продолжительности структурной трансформации и нахождения в гидротермальном флюиде. В случае внешнего нагрева (режим 2) могут быть получены наночастицы со структурой монацита с аспектным отношением более 25, представляющие собой наностержни (рис. 30(*f*)).

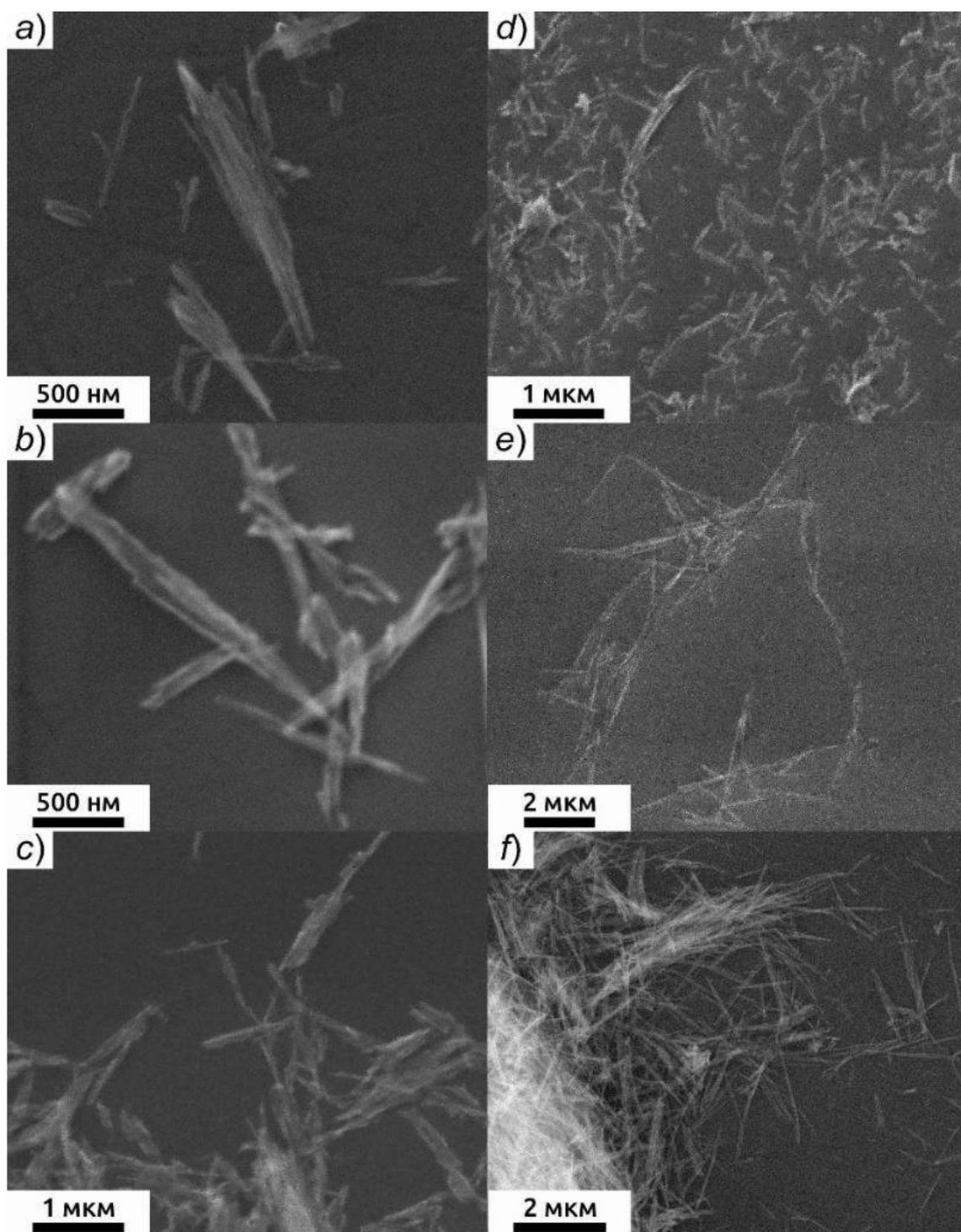


Рисунок 30. Изображения наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных в условиях режима 1 (*a-c*) в течение: *a*) 15 минут, *b*) 90 минут, *c*) 210 минут, и режима 2 (*d-f*) в течение: *d*) 30 минут, *e*) 210 минут, *f*) 420 минут изотермической выдержки

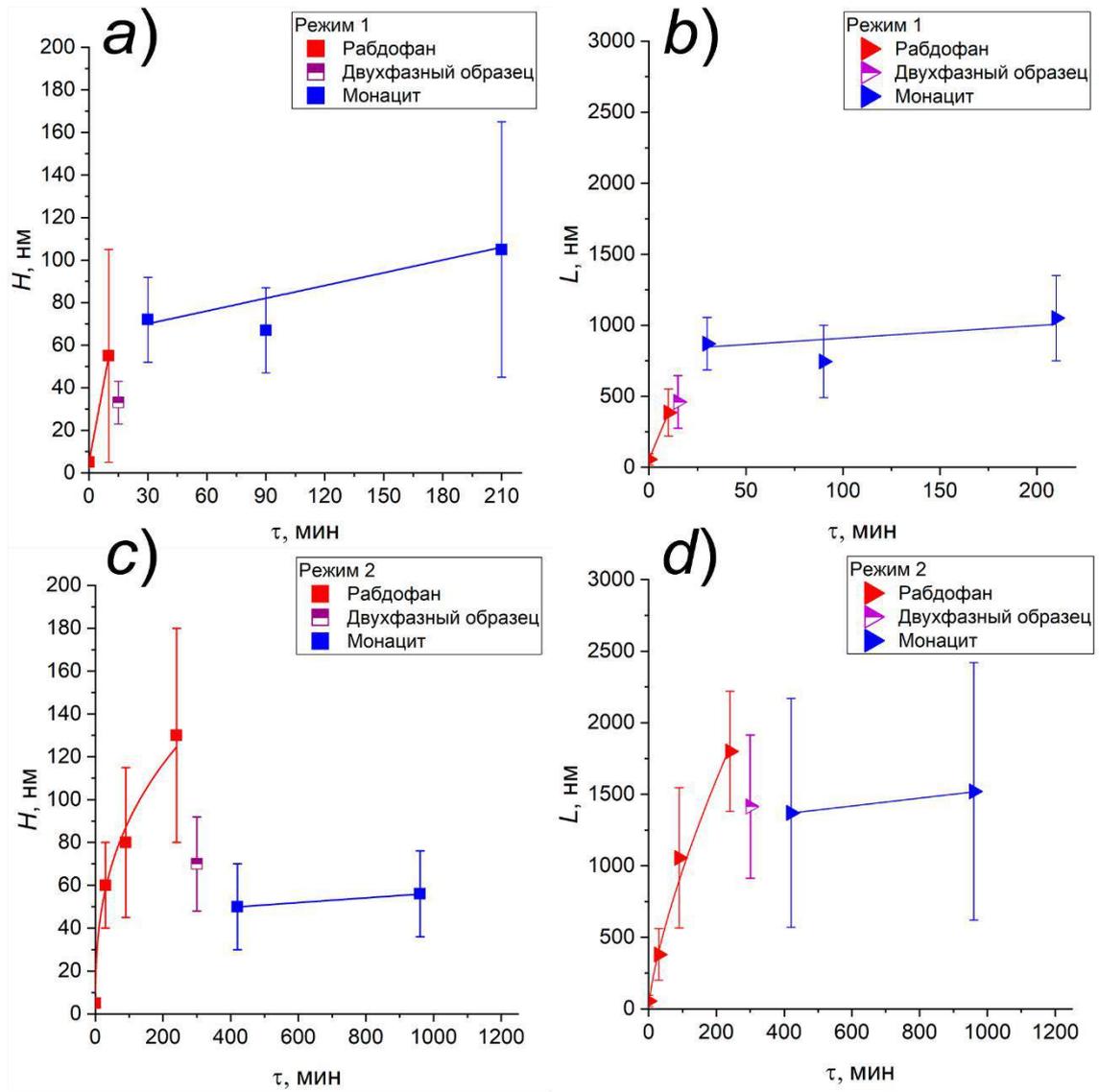


Рисунок 31. Средние значения размеров наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по толщине (H) и длине (L) (поперечный и продольный размер, соответственно) от продолжительности изотермической выдержки для: *a, b*) режима 1 (микроволновый метод нагрева среды), *c, d*) режима 2 (внешний нагрев). Полузакрашенные символы обозначают, что образец представлен смесью фаз со структурами монацита и рабдофана

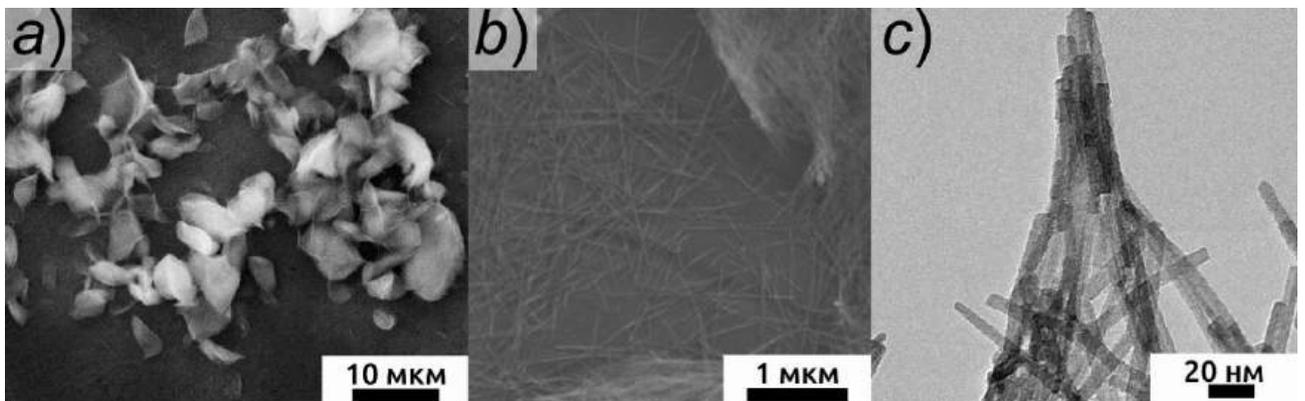


Рисунок 32. *a, b*) РЭМ и *c*) ПЭМ изображения наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных методом осаждения в микрореакторе со сталкивающимися струями

Таким образом показано, что процессом, определяющим трансформацию фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита после образования зародышей монацита, является массоперенос вещества от частиц со структурой рабдофана к кристаллам со структурой монацита не зависимо от способа и условий гидротермальной обработки (рис. 26(a,b)). Причем гидротермальная обработка при микроволновом нагреве реакционной среды (режим 1) обеспечивает получение нанокристаллического ортофосфата лантана с наибольшей скоростью, вместе с тем минимальный средний размер кристаллитов не зависит от способа нагрева (рис. 26(c,d)).

В том случае, когда синтез наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ производится в микрореакторе со сталкивающимися струями [324,363], то образующийся золь может рассматриваться как структурированная система, для которой характерно деформационное поведение, сопровождающееся сдвиговым разжижением [324]. Как и в случае метода осаждения (рис. 25 и рис. 27), наночастицы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в данном варианте синтеза имеют квазиодномерную морфологию (рис. 32) и кристаллизуются в структуре рабдофана.

Реологическое поведение образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного с использованием микрореакторного смешения, в области низких скоростей сдвига (до $\approx 1 \text{ c}^{-1}$) приведено на рис. 33(a) и в широком диапазоне скоростей сдвига (до $\approx 200 \text{ c}^{-1}$) на рис. 33(b). Номера кривых на всех изображениях с реологическими данными соответствуют номеру опыта в данной серии. Как показано на рис. 33(a) начальный участок кривых течения золя на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется аномалией, выражающейся в выходе на плато постоянного напряжения после короткого участка обычного сдвигового разжижения. Стоит отметить, что данная смена режима происходит в ряде случаев через максимум сдвигового напряжения (рис. 33(a), кривые 1, 2, 5, 6). Это характерно для структурированных тиксотропных систем. По мере увеличения скорости деформации (при небольших ее значениях) агрегаты не успевают разрушаться, что ведет к «накоплению» напряжения. В определенный момент начинается быстрая фрагментация агрегатов, что и является причиной аномального поведения. Характерно, что серия последовательных повторений эксперимента с минимальным интервалом между ними приводит к подобию вида кривых течения (рис. 33(a), кривые 3, 4), которое вновь исчезает после относительно продолжительной паузы (кривые 5, 6).

Схожая аномалия проявляется и на кривых течения в широком диапазоне скоростей сдвига $0.5\text{-}200 \text{ c}^{-1}$ (рис. 33(b)). Уже на втором воспроизведении эксперимента наблюдается подобие вида кривых течения (рис. 33(b), кривые 2, 3), которые становятся типичными для сдвигового разжижения и могут быть формально описаны, например, классическим уравнением Хершеля-Балкли [435]. Обычно подобный эксперимент не воспроизводится более 2-3 раз [436]. Однако, как следует из вида кривой 4 на рис. 33(b), аномалия может возвращаться при увеличении интервала между экспериментами.

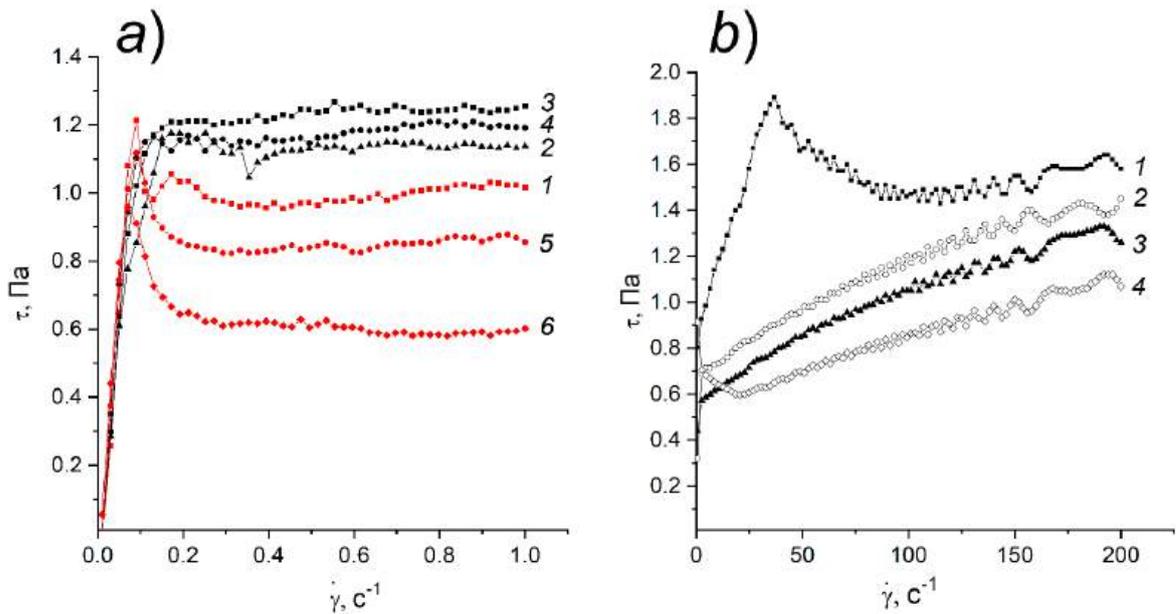


Рисунок 33. Зависимости напряжения от скорости сдвига золя LaPO₄·nH₂O, полученного методом осаждения с использованием микрореактора со сталкивающимися струями: *a*) в области низких скоростей сдвига, интервалы между соседними измерениями: 1-2, 2-3, 3-4 – 3 мин, 4-5 – 6 мин, 5-6 – 3 мин, *b*) в широком диапазоне скоростей сдвига, первая кривая – через 3 мин после последнего измерения предыдущей серии (рис. 33(*a*), кривой 6). Интервалы между соседними измерениями: 1-2 – 4 мин, 2-3 – 5 мин, 3-4 – 6 мин

Для образца LaPO₄·nH₂O, полученного методом осаждения, реологические кривые в области низких скоростей сдвига приведены на рис. 34(*a*) и в широком диапазоне скоростей сдвига на рис. 34(*b*). В области низких скоростей сдвига (до 1 с⁻¹) первые три кривых течения типичны для сдвигового разжижения (рис. 34(*a*), кривые 1-3). Далее появляется плато постоянного напряжения (кривые 4-6), и затем – максимум напряжения (кривые 7-9). Другим отличием от поведения зелей, полученных с использованием микрореакторного смешения, является отсутствие аномалий на кривых течения в широком диапазоне скоростей сдвига (рис. 34(*b*)). Уже со второго воспроизведения их вид становится характерным для пластичного течения. И даже относительно долгая пауза перед последним измерением (рис. 34(*b*), кривая 4) не вызывает появления ярко выраженной аномалии, как это наблюдалось на образцах, полученных микрореакторным синтезом.

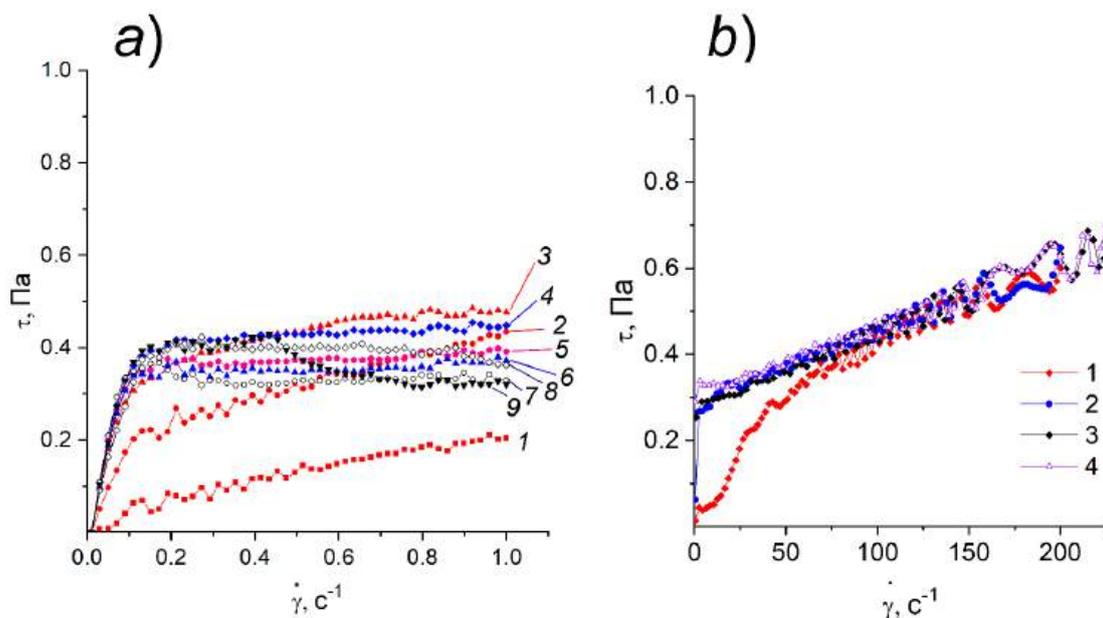


Рисунок 34. Зависимости напряжения от скорости сдвига образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения: *a)* в области низких скоростей сдвига, интервалы между соседними измерениями составляют 3 мин, *b)* в широком диапазоне скоростей сдвига, первая кривая – через 7 мин после последнего измерения предыдущей серии (рис. 34(*a*), кривой 9). Интервалы между соседними измерениями: 1-2 – 5 мин, 2-3 – 4 мин, 3-4 – 13 мин

Приведенные данные позволяют сделать вывод, что полученные золи на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются структурированными системами, для которых характерно деформационное поведение, сопровождающееся сдвиговым разжижением. Выявленные аномалии свидетельствуют о более прочном связывании частиц в структуре образцов, полученных с использованием микрореактора со сталкивающимися струями [324].

3.1.2 Формирование и структура наночастиц валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В разделе приведены результаты исследования фазообразования и структуры наночастиц, валовый состав которых отвечает формуле $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных с использованием метода осаждения и в гидротермально-микроволновых условиях.

Для образца, полученного методом осаждения, по данным рентгеноспектрального микроанализа, выполненного с использованием растрового и просвечивающего электронных микроскопов, мольная доля YPO_4 в образце составила 0.73 ± 0.03 , образец валового состава $x=0.73$, соотношение элементов $(\text{La}+\text{Y}) : \text{P}$ составляет 1.09 ± 0.05 , что в пределах погрешности метода отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ и химической формуле $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 35 приведена дифрактограмма образца $(\text{La},\text{Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, на которой определена фаза со структурой рабдофана переменного состава, проявляющаяся, в том числе, заметным расщеплением рефлексов фазы при $2\theta \geq 39^\circ$. Структура рабдофана может быть описана в моноклинной сингонии (пр. гр. C_2), которая учитывает атомы кислорода структурно связанной воды в первой координационной сфере РЗЭ [390]. Однако такое описание структуры приводит к

сложности определения параметров элементарных ячеек каждого состава структуры рабдофана из-за сильного перекрыwania рефлексов фазы.

На рис. 36(a) показан снимок ПЭМ наночастиц валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при небольшом увеличении, при рассмотрении которого можно отметить, что поперечное сечение наночастиц близко по форме к кругу или выпуклому шестиугольнику, а сами частицы имеют шероховатую поверхность. По данным статистической обработки снимков ПЭМ, представленной на рис. 36(b), наночастицы валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученные методом осаждения, имеют стержнеобразную форму с относительно широким распределением по поперечным размерам (по сравнению с $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, рис. 27), среднее аспектное отношение частиц в данном случае составляет около 2.2 ± 0.5 .

На рис. 37 представлены снимки ПЭМ наночастиц в режимах кольцевой визуализации в темном поле (HAADF) (рис. 37(a,c)) и элементного картирования (рис. 37(b,d)).

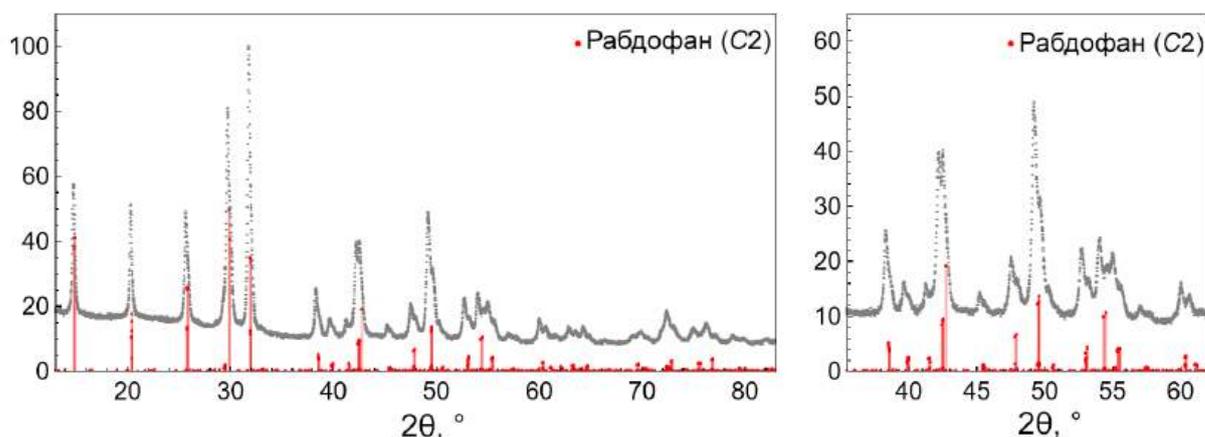


Рисунок 35. Дифрактограмма образца $(\text{La,Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученного методом осаждения. Справа – увеличенный масштаб

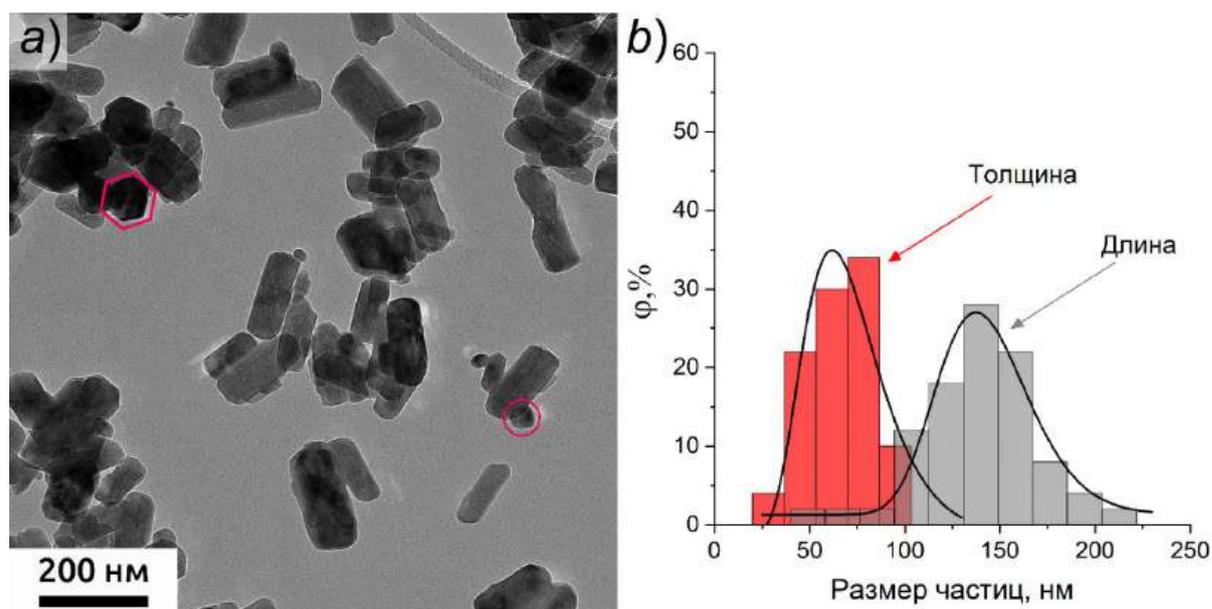


Рисунок 36. a) ПЭМ изображение наночастиц валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана (поперечные сечения выделены цветом) и b) распределение наночастиц по размерам

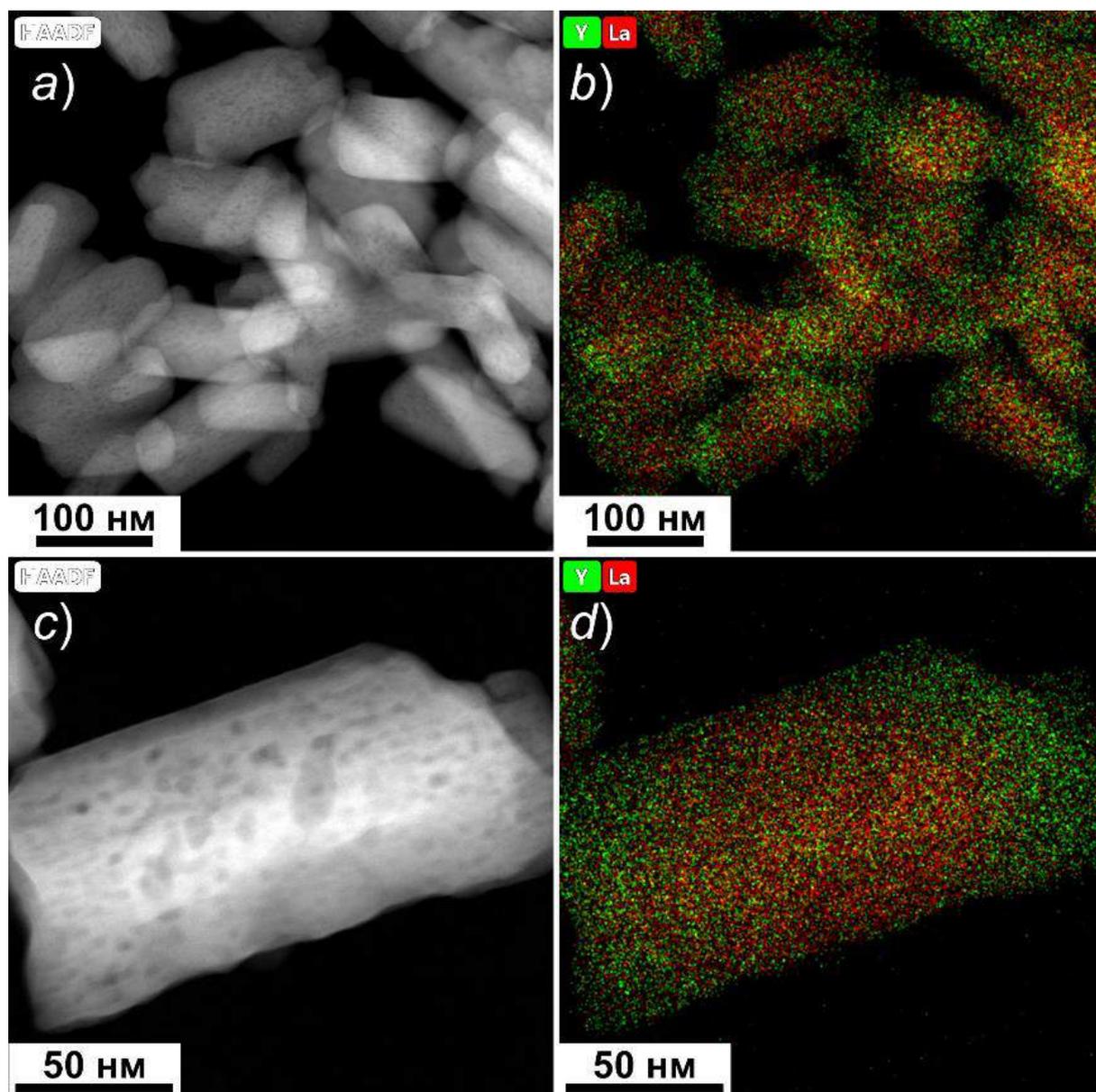


Рисунок 37. *a,c*) HAADF - STEM-изображения и *b,d*) результаты EDS-картирования наночастиц со структурой рабдофана со средним валовым составом $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Для частицы, изображенной на рис. 37(*d*), были получены данные о составе по результатам элементного картирования отдельно взятых областей (рис. 38): мольная доля YPO_4 на краях частицы (области 1 и 3) равна 0.80-0.82, а для середины частицы (область 2) – 0.62, валовому составу данной частицы отвечает содержание YPO_4 около 0.74 мол.д.

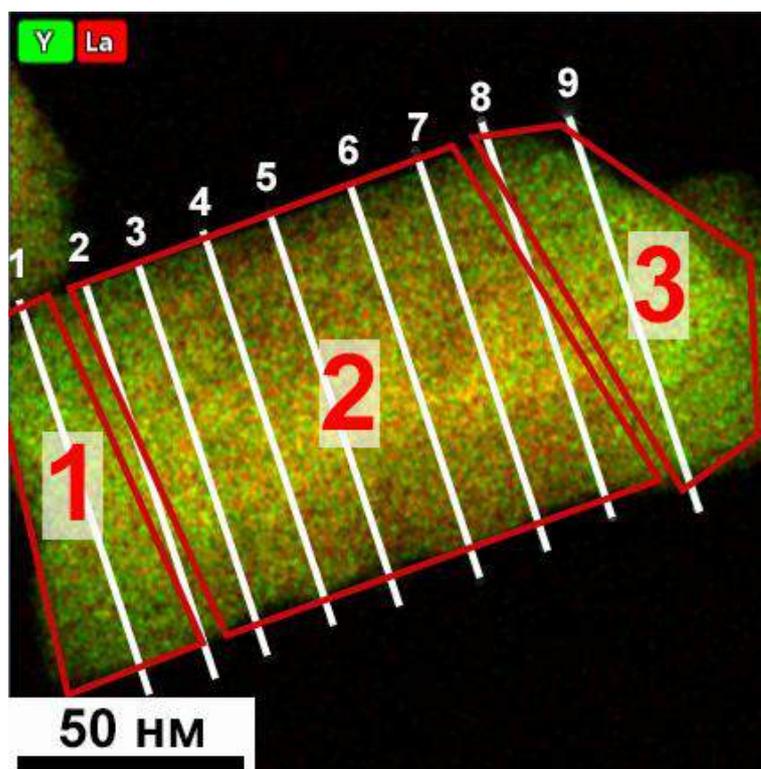


Рисунок 38. Схема поперечных сечений частицы $(\text{La}, \text{Y})\text{PO}_4$ со структурой рабдофана, на которой белыми цифрами обозначены порядковые номера разрезов, красными цифрами – анализируемые области

По данным EDS-сигнала лантана $h_{\text{La}}(y)$ и иттрия $h_{\text{Y}}(y)$ для разрезов 3-7 в предположении цилиндрической симметрии распределения элементов La и Y в частице методом обратного преобразования Абеля [386] были определены распределения La и Y по радиусу частицы $f_{\text{La}}(r)$ и $f_{\text{Y}}(r)$ и соответствующая концентрационная зависимость – $h_{\text{Y}}(y)$, как показано на рис. 39. Зависимости $f_{\text{Y}}(r)$ для поперечных сечений 3-7, отображающие обратное преобразование Абеля, приведены на рис. 39(a-1-5), зависимости $f_{\text{La}}(r)$ на рис. 39(b-1-5). В качестве модели для описания распределения La и Y по радиусу частицы $f(r)$ была выбрана функция $f(r)=b+c \cdot r^3$, при трансформации которой была получена функциональная зависимость $h(y)$, которая удовлетворительно описывала исходный EDS-сигнал каждого спектра, как показано на рис. 39(a-6-10) для YPO_4 и рис. 39(b-6-10) для LaPO_4 . Значения коэффициентов b и c , входящих в выражение $f(r)$, для разрезов 3-7 приведены на рис. 40(a,b) для YPO_4 и рис. 40(c,d) для LaPO_4 , и равны для YPO_4 : $b=0.192 \pm 0.016$ и $c=(8 \pm 4) \cdot 10^{-7}$ (нм^{-3}); для LaPO_4 : $b=0.308 \pm 0.023$ и $c=(-8 \pm 6) \cdot 10^{-7}$ (нм^{-3}).

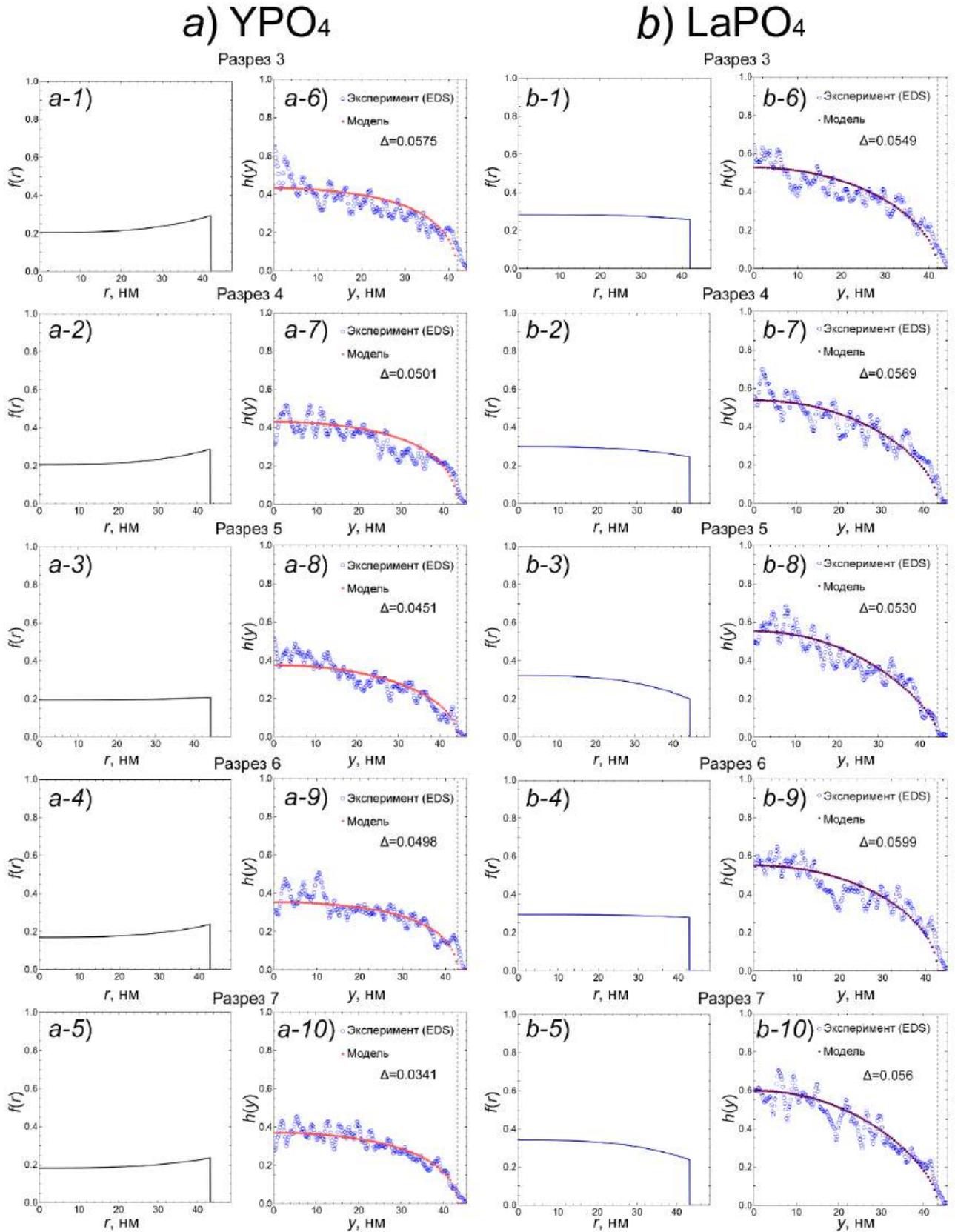


Рисунок 39. Результаты обратного и прямого преобразования Абеля EDS-сигнала для разрезов (проекций) 3-7 от: a) YPO₄ и b) LaPO₄

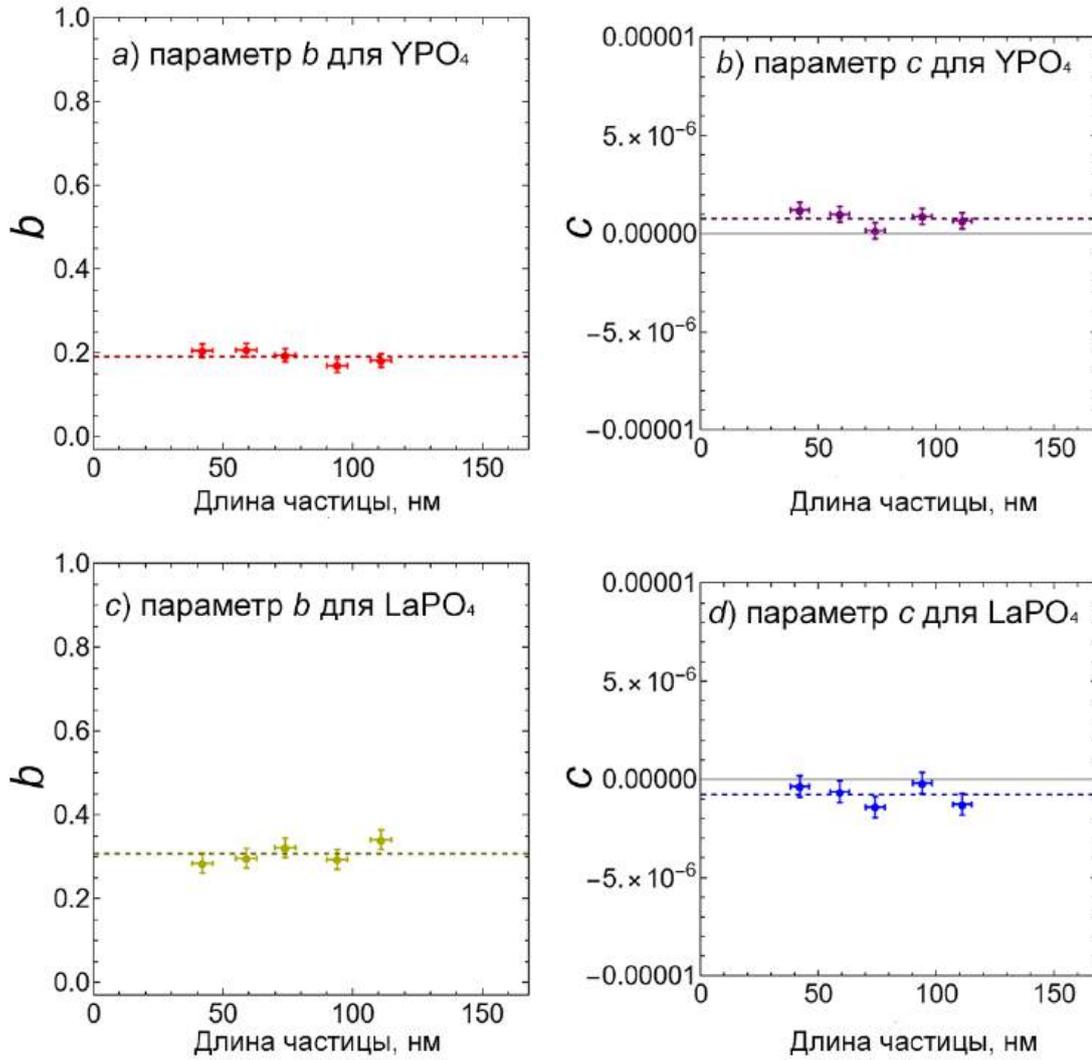


Рисунок 40. Значение параметров b и c для реконструкции обратного преобразования Абеля в зависимости от абсолютного значения длины частицы: a, b) для YPO_4 , c, d) для LaPO_4

По результатам обратного преобразования Абеля получены данные о мольной доле YPO_4 в области 2, которая составила 0.40 (рис. 41). При этом центральная часть и градиентный слой, формируемый по краям частицы, представляют собой фазу переменного состава со структурой рабдофана, что коррелирует с данными рентгеновской дифракции (рис. 35) [433]. Толщина градиентного слоя частицы, в котором происходит более интенсивное изменение состава, т.е. увеличивается доля YPO_4 , составляет 23 ± 2 нм при радиусе цилиндрической частицы r около 45 нм для конкретной частицы.

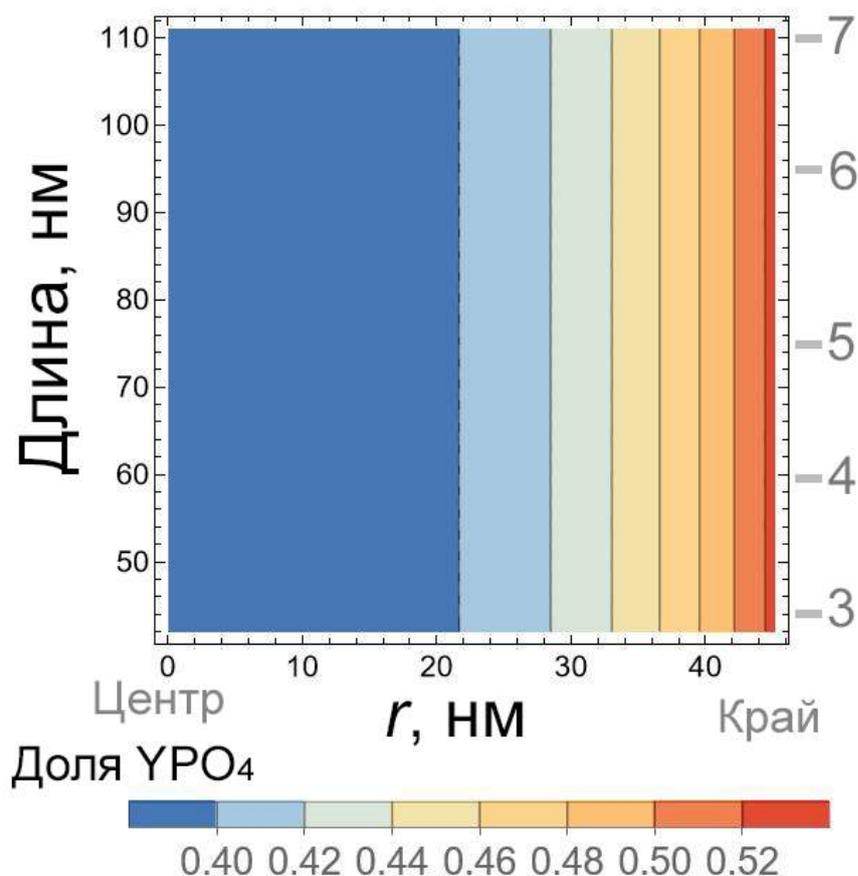


Рисунок 41. Распределение YPO_4 в области 2 для частицы $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, полученное методом обратного преобразования Абеля для разрезов 3-7 (рис. 38). Номера разрезов приведены серыми цифрами справа, длина и диаметр частицы даны в абсолютных единицах (нм)

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния при комнатной температуре для исследуемого образца $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в виде зависимости $I(Q)-Q$ (где Q – переданный импульс) приведены на рис. 42(a) и область Гинье в координатах $I(Q)-Q^2$ на рис. 42(b). Фон предполагался постоянным, его значение определялось из усреднения данных интенсивности рассеяния при больших Q (горизонтальная черная линия на рис. рис. 42(a)). Из данных аппроксимации наклона кривой интенсивности рассеяния определен радиус гирации $R_g=30.2\pm 0.2$ нм. Наночастицы со структурой рабдофана имеют стержнеобразную морфологию, близкую к цилиндрической, с аспектным отношением 2.2 ± 0.5 , радиус гирации может быть определен по формуле $R_g^2=r^2/2 + l^2/12$ [437]. Используя это выражение, было получено среднее значение радиуса $r=21.0\pm 0.2$ нм (т.е. среднее значение толщины около 42 нм) и среднее значение длины $L=91.0\pm 0.2$ нм наночастиц, что коррелирует с данными ПЭМ (рис. 36(b)).

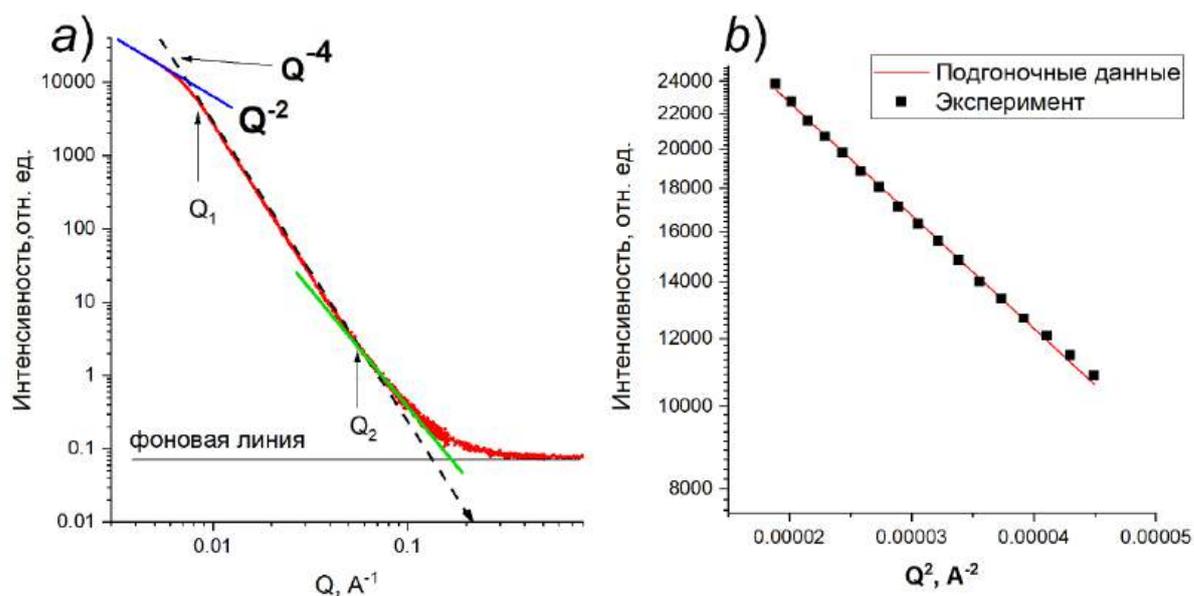


Рисунок 42. *a*) Результаты малоуглового рассеяния электронов в виде зависимости $I(Q)$ для образца $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана: красная линия – экспериментальные данные, штриховая черная линия – закон Порода $I \sim Q^{-4}$, синяя линия – область Гинье, сплошная черная линия – уровень фона, зеленая линия - аппроксимация наклона зависимости $I(Q)$ при $Q > Q_2$ и *b*) область Гинье: экспериментальные точки (черные квадраты) и подгоночные данные (красная сплошная линия)

В диапазоне от $Q_1 = 0.0083 \text{ \AA}^{-1}$ до $Q_2 = 0.0566 \text{ \AA}^{-1}$ на рис. 42(*a*)) интенсивность рассеяния $I(Q)$ хорошо описывается степенным законом $Q^{-\alpha}$ с параметром $\alpha = 4.12 \pm 0.02$, который несколько больше, чем ожидается для рассеяния на гладкой поверхности (закон Порода – $I(Q) \sim Q^{-4}$), и связана с рассеянием на диффузной поверхности (в случаях $\alpha > 4$) [438,439]. В таком случае наночастицы $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ могут рассматриваться как пористое твердое тело с гладкими границами пор и непрерывным степенным переходом плотности амплитуды рассеяния в области границы края частиц со степенным показателем перехода, вызванным переменной состава в области края частиц. Таким образом, изменение плотности амплитуды рассеяния от 0 вне частицы до ρ_0 внутри будет изменяться по закону $\rho(r) = \rho_0(r/a)^\beta$, где a – толщина градиентного слоя, в котором наблюдается более интенсивная переменная состава, β – степенной параметр, ответственный за изменение плотности амплитуды рассеяния ($0 < \beta < 1$), r – текущая координата от поверхности частицы к ее центру. Связь степенных параметров α и β будет выражаться как $\alpha = 4 + 2\beta$, в случае наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ параметр $\beta \sim 0.06$. Если принять, что толщина градиентной области по данным обработки EDS-сигнала равна $a = 23 \pm 2 \text{ нм}$ (рис. 41), то распределение этой плотности, вызванное переменной состава, будет выглядеть, как показано на рис. 43 с учетом химического состава [433].

В области 0.06 \AA^{-1} (10.4 нм) $< Q < 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ (5.2 нм) параметр $\alpha = 3.55 \pm 0.03$ (зеленая линия на рис. 42(*a*)). Исходя из размеров наночастиц, можно предположить, что это рассеяние связано с

неоднородностями на внутренней структуре объекта, как видно из данных ПЭМ (рис. 37(c)). Такие неоднородности, видимо, образуют достаточно развитый поверхностный фрактал и, возможно, в эту часть рассеяния вносит вклад и вода, заполняющая пространство поры внутри частиц.

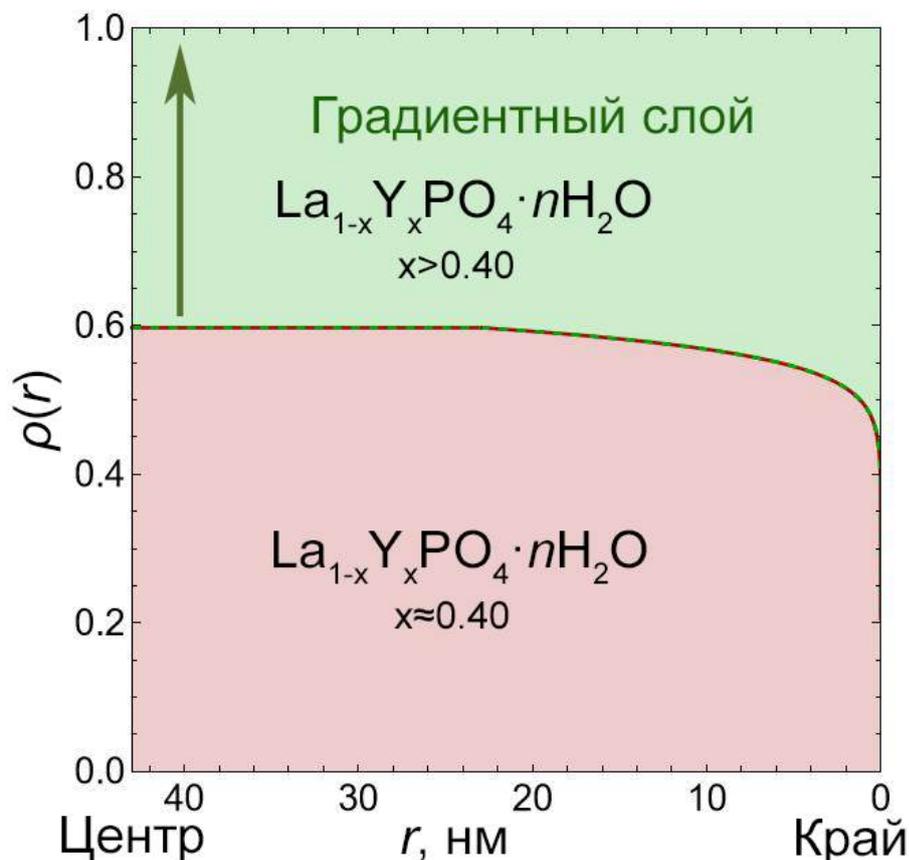


Рисунок 43. Распределение плотности амплитуды рассеяния в наночастицах $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана по данным малоуглового рассеяния электронов и ПЭМ

На основании полученных данных на рис. 44 приведено обобщенное схематическое изображение наночастиц переменного состава $(La,Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, которые обладают внутренним неоднородным распределением катионов (градиент на рисунке) и внутренними пустотами. Различие между значениями длины и толщины частиц, согласно данным ПЭМ (рис. 36(b)) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис. 42), вероятно, вызвано локальной выборкой частиц по снимкам ПЭМ (в данном случае проанализировано 50 частиц). Вместе с тем, оба метода дают достаточно близкие значения среднего размера неоднородностей (пор) внутри частиц – 5-10 нм (рис. 37). Комбинирование результатов ПЭМ и МУРР позволило определить толщину градиентного слоя, которая составляет не менее 50% от общей толщины частиц (рис. 41).

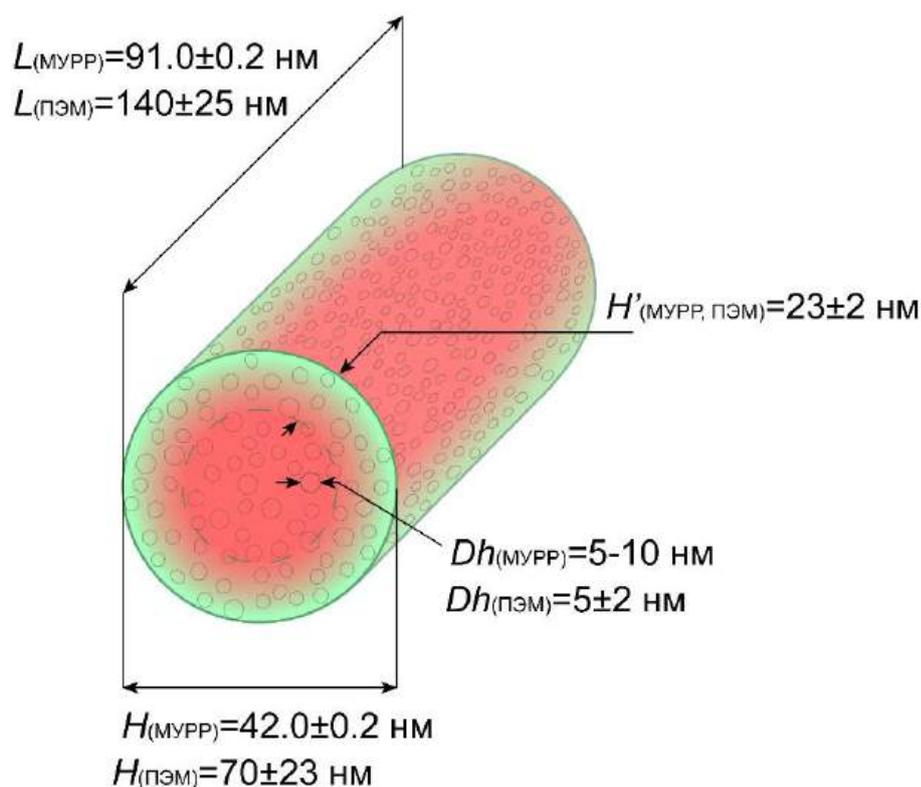


Рисунок 44. Схема, отображающая строение наночастиц валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученного методом осаждения, и их усредненные размерные параметры: L – длина, H – толщина, H' – толщина градиентного слоя, Dh – диаметр внутренних пор, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

С использованием гидротермально-микроволновой обработки были получены наночастицы номинального состава $\text{La}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{PO}_4$ со структурой рабдофана [390]. По данным элементного анализа после гидротермально-микроволновой обработки соотношение La:Y в образце составляет 26:74 (ат.%), а соотношение (La+Y):P равно 54:46, что в пределах погрешности (± 2 ат.%) близко к стехиометрии ортофосфата РЗЭ и валовому составу $x=0.74$ системы $0.26\text{LaPO}_4-0.74\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$.

Стоит отметить, что гидротермально-микроволновая обработка наночастиц, обладающих градиентным слоем (рис. 43) приводит к гомогенизации La и Y внутри частиц, что подтверждается данными рентгеновской дифракции (рис. 45). На дифрактограмме полученного образца не наблюдается расщепление рефлексов, соответствующих твердым растворам разного состава, в отличие от данных, полученных для образца до гидротермальной обработки (рис. 35). По-видимому, процесс гомогенизации состава наночастиц в гидротермальных условиях можно связать с массопереносом внутри частиц, аналогичным по механизму с тем, который предлагается для описания «холодного» спекания [440].

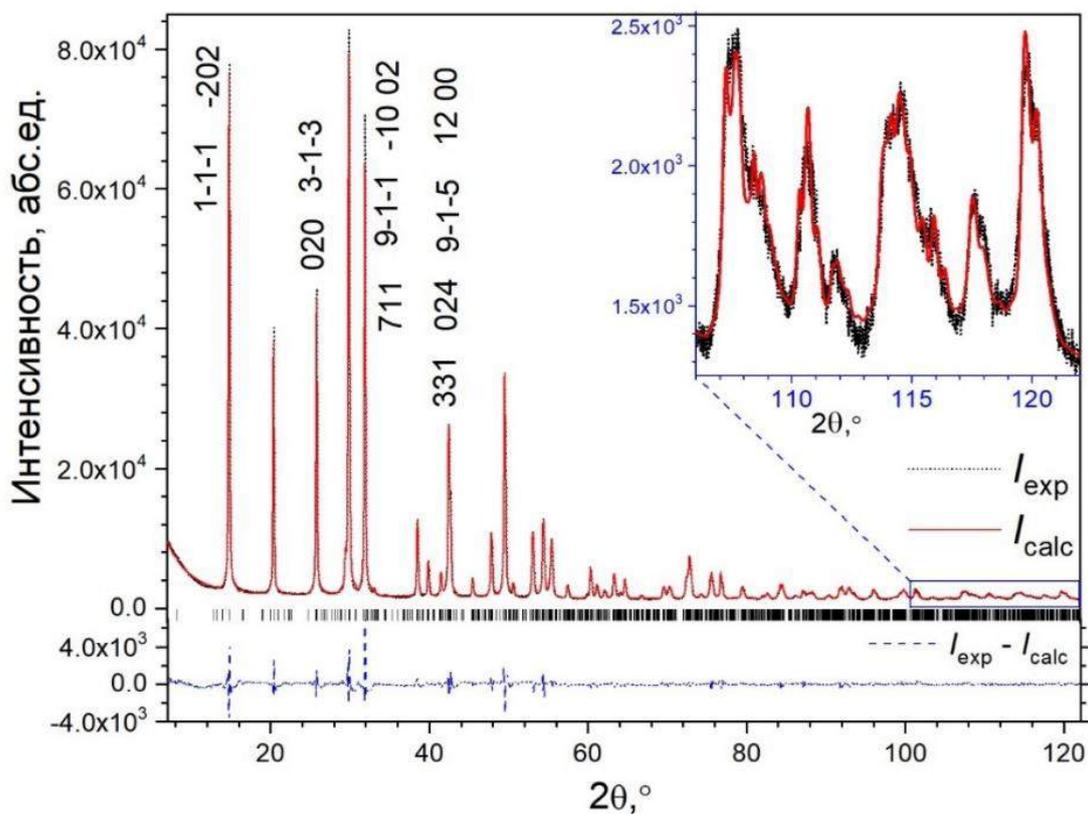


Рисунок 45. Результаты структурного уточнения $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2$). Достиженные значения профилно-взвешенного фактора согласия R_{wp} и профилного фактора R_p составляют $R_{wp}=5.85\%$ и $R_p=4.37\%$. Указаны индексы Миллера выбранных отражений, вносящих вклад в наблюдаемые перекрывающиеся отражения. На вставке показаны результаты подгонки диапазона больших углов 2θ в большем масштабе

Попытка анализа и уточнения структуры с валовым составом $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4$ в рамках гексагональной модели [94,113] (пр. гр. $P6_222$) привела к большому финальному значению весового профилного $R_{wp}=15.73\%$ и Брэгговского $R_B=8.46\%$ факторов. Поэтому далее описываются только результаты анализа и уточнения структуры в рамках моноклинной модели (пр. гр. $C2$), которая использовалась во всей работе. В качестве начальных данных для уточнения структуры фазы переменного состава со структурой рабдофана были выбраны координаты атомов из модели [115]. Достиженные факторы согласия (рис. 45), характеризующие качество подбора модели, весовой профилный R_{wp} и профилный R_p , имеют относительно низкие значения, $R_{wp}=5.85\%$ и $R_p=4.37\%$ [390].

В таблице Таблица А-1 (Приложение А) представлены данные, полученные в результате уточнения структуры: относительные координаты x/a , y/b , z/c атомов, изотропные температурные факторы, индивидуальные для $REE=(Y/La)$ атомов и общие для атомов одного сорта (P, O, или O_w), и коэффициенты p заселенности позиций Y атомами Y и La. Полученный в результате уточнения состав соединения, $\text{La}_{0.266(3)}\text{Y}_{0.734(3)}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$, близок по соотношению Y:La:P к составу $\text{La}_{0.26(2)}\text{Y}_{0.74(2)}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, определенному методом РСМА. Следует подчеркнуть, что

количество воды n в составе $REEP\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ не определялось методами РСМА и Ритвельдовского уточнения структуры по дифракционным данным из-за малой чувствительности этих методов к содержанию легких элементов на фоне тяжелых и рассчитывалось исходя из номинального количества молекул воды на формульную единицу согласно структурным данным, предполагая полное заполнение всех позиций атомами кислорода, включая позиции атомов кислорода, относящиеся к молекулам воды ($n=16/24=0.67$, см. таблица А-1 в Приложении А). Брэгговский фактор согласия, характеризующий согласие уточненной модели структуры с наблюдаемыми интенсивностями Брэгговских рефлексов, показывает низкое значение $R_B=0.85\%$, т.е. свидетельствует о хорошем согласии уточненной модели структуры с экспериментом.

На рис. 46 представлена структура $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая построена из восьмиконечных полиэдров $(\text{Y/La})\text{O}_8$, соединенных вершинами с полиэдрами PO_4 в виде тетраэдров. Молекулы воды (атомы O_w) располагаются в каналах. Средние межатомные расстояния в индивидуальных многогранниках структуры, а также между атомами O_w воды и атомами $\text{REE}=(\text{Y/La})$ и O соседних многогранников даны в таблице А-2 (Приложение А) вместе со среднеквадратичными стандартными отклонениями. Расстояния, усредненные методом наименьших квадратов по всем однотипным полиэдрам, составляют в тетраэдрах PO_4 , $\langle \text{P} - \text{O} \rangle 1.519(28) \text{ \AA}$ и $\langle \text{REE} - \text{O} \rangle 2.482(24) \text{ \AA}$ в полиэдрах REEO_8 . Расстояния от молекул воды в каналах структуры до ближайших атомов O в полиэдрах REEO_8 и PO_4 , $\text{O}_w - \text{O}$ показывают значения от $2.06(3) \text{ \AA}$ до $3.128(35) \text{ \AA}$ со средним значением $\langle \text{O}_w - \text{O} \rangle 2.787(39) \text{ \AA}$, и до атомов REE , $\langle \text{O}_w - \text{REE} \rangle 2.393(28) \text{ \AA}$.

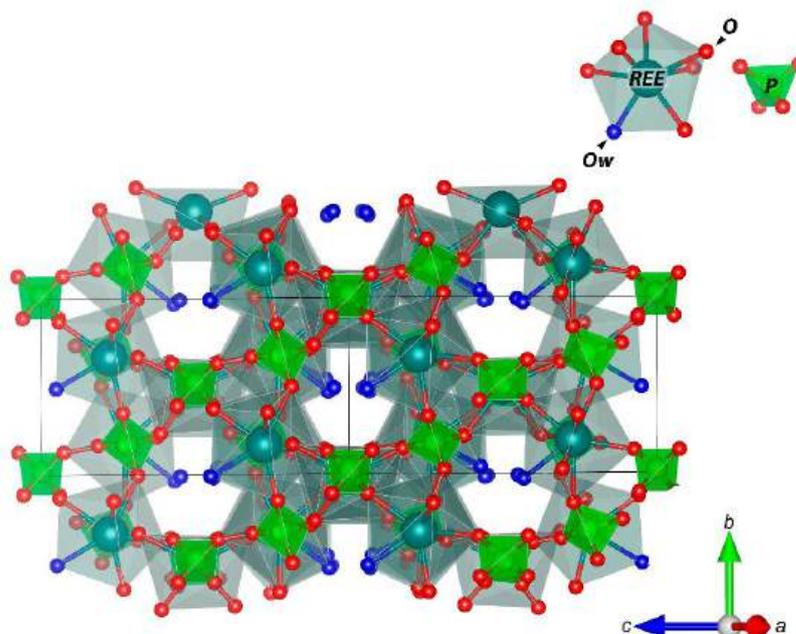


Рисунок 46. Изображение структуры рабдофана $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ в пространственной группе $C2$ [390]

Стоит отметить, что в отличие от данных работы [115], в данном случае удалось определить значение теплового параметра B_{iso} для атомов кислорода O_w , входящих в состав молекул воды, которое выше более чем в 4 раза, чем для кислорода, связанного с полиэдрами PO_4 и многогранниками РЗЭ.

На рис. 47 приведены результаты расчета средних размеров кристаллитов с использованием двух методов: «Вильямсона-Холла» [397] и «размер кристаллита– микродеформация» [398] с учетом псевдо-Фойгтовского типа наблюдаемых рефлексов. Оба метода показали отсутствие микродеформаций в образце. Уширение рефлексов обеспечивается только размерами кристаллитов, которые достигают средней величины $D=68\pm 22$ нм. Величина D получена при помощи программы *SizeCr* [395] путем среднеквадратичного усреднения размеров кристаллитов, вычисленных по формуле Шеррера с коэффициентом $K_{\text{Scherrer}}=0.94$ для каждого рефлекса, вклад которого удалось экстрагировать из дифрактограммы до углов $2\theta=60^\circ$, так как многие рефлексы, особенно в высокоугловой области, сильно перекрываются.

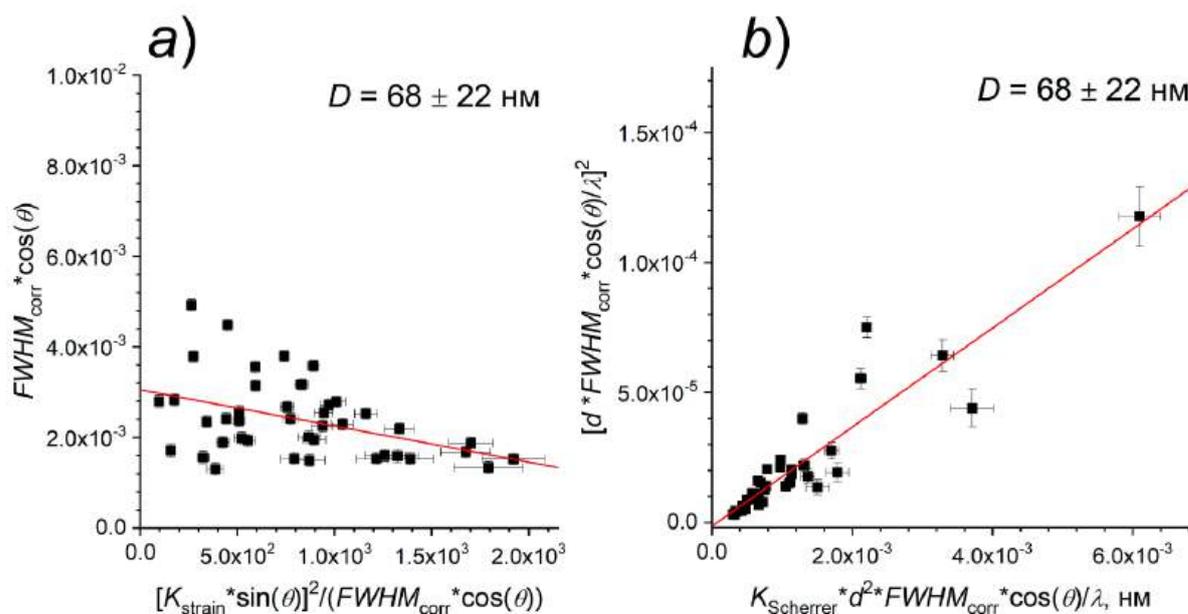


Рисунок 47. Результаты определения среднего размера кристаллитов образца $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана согласно: *a*) методу «Вильямсона-Холла», *b*) методу «размер кристаллита – микродеформация». На изображениях: θ — половина угла Брэгга 2θ после внесения угловых поправок, $FWHM$ и B_{int} — соответственно наблюдаемая ПШПВ (полная ширина на полувысоте) и интегральная ширина рентгеновских рефлексов, $FWHM_{\text{corr}}$ — ПШПВ, скорректированная с учетом инструментального уширения в соответствии с процедурой для псевдо-Фойгтовских отражений, d — межплоскостное расстояние рентгеновского рефлекса с углом Брэгга 2θ ; λ — длина волны $\text{Cu-K}\alpha_1$ после поправки на вклад $K\alpha_2$, $K_{\text{Scherrer}}=0.94$ и $K_{\text{strain}}=4$, D — среднее значение размеров кристаллитов

На рис. 48(a,b) приведены кривые ДСК/ТГ для образца с номинальным составом $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На кривой ТГ (рис. 48(b)) можно выделить этап удаления сорбированной воды с поверхности наночастиц ($T=25-160^\circ\text{C}$), две ступени потери массы, связанных с дегидратацией образца со структурой рабдофана, в температурном интервале $T=160-800^\circ\text{C}$ и потеря массы при $T \geq 1100^\circ\text{C}$. Общая потеря массы образца составила 6.96%. Потеря массы, связанная с удалением воды из каналов структуры рабдофана, при пересчете на количество молекул воды на формульную единицу соединения равна $n=0.58$: при $T=160-250^\circ\text{C}$ уходит $n=0.50$ молекул H_2O , при $T=250-800^\circ\text{C}$ уходит $n=0.08$ молекул H_2O . Определение границы между нулевым и первым шагом дегидратации, т.е. переход от процесса удаления воды с поверхности к процессу удаления воды из каналов структуры, является наиболее затруднительным, как по данным ДСК, так и по ТГ-кривой. Если принять во внимание тот факт, что в работах [122,151], посвященных исследованию структуры рабдофана, зафиксировано $n=0.667$ молекул воды на формульную единицу соединения, то в данном случае это значение равно $n=0.58$. Рассогласование данных, по всей видимости, связано с определением начала дегидратации структуры рабдофана при нагревании: в работах [122,151] потеря массы образцов, связанная со структурными особенностями рабдофана, фиксируется с 25°C , тогда как в данном исследовании данная граница находится вблизи 160°C .

Процесс выхода воды из структуры рабдофана заканчивается при $T \approx 600^\circ\text{C}$, после чего кривая ТГ выходит на плато до $\approx 1100^\circ\text{C}$. Потеря массы при $T \geq 1100^\circ\text{C}$ наблюдается и в работах [114,131,441,442] и может быть связана с началом испарения фосфорсодержащих компонентов. Как показано на рис. 48(a), экзотермический процесс фазовой трансформации для $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наступает при температуре выше 950°C , что согласуется с данными высокотемпературной дифракции (рис. 48(c)). Согласно этим данным, структура рабдофана переменного состава устойчива до $900-950^\circ\text{C}$, выше этих значений температуры образец трансформируется в фазы со структурами монацита и ксенотима.

Результаты рентгеновской дифракции образца после высокотемпературного рентгенодифракционного исследования приведены на рис. 48(d). На дифрактограмме полностью остывшего образца обнаружены рефлексы фазы со структурой ксенотима состава близкого к чистому YPO_4 , и рефлексы фаз со структурой монацита нескольких составов, которые проявляются в виде раздвоенных рефлексов (см. вставку на рис. 48(d)). Стоит отметить, что рефлексы фазы со структурой монацита, состав которой обеднен компонентом YPO_4 (черно-белое обозначение на рис. 48(d)), имеют явное уширение рентгеновской линии по сравнению с рефлексами фазы со структурой монацита, обогащенной YPO_4 (синее обозначение на рис. 48(d)), что может быть связано с суперпозицией целой серии метастабильных соединений переменного состава. Таким образом, нагрев образца валового состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой

рабдофана приводит к структурному превращению при $T_{\text{onset}}=954^{\circ}\text{C}$ в фазы со структурами ксенотима на основе YPO_4 и монацита переменного состава, причем фаза со структурой монацита не является устойчивой и распадается на серию твердых растворов.

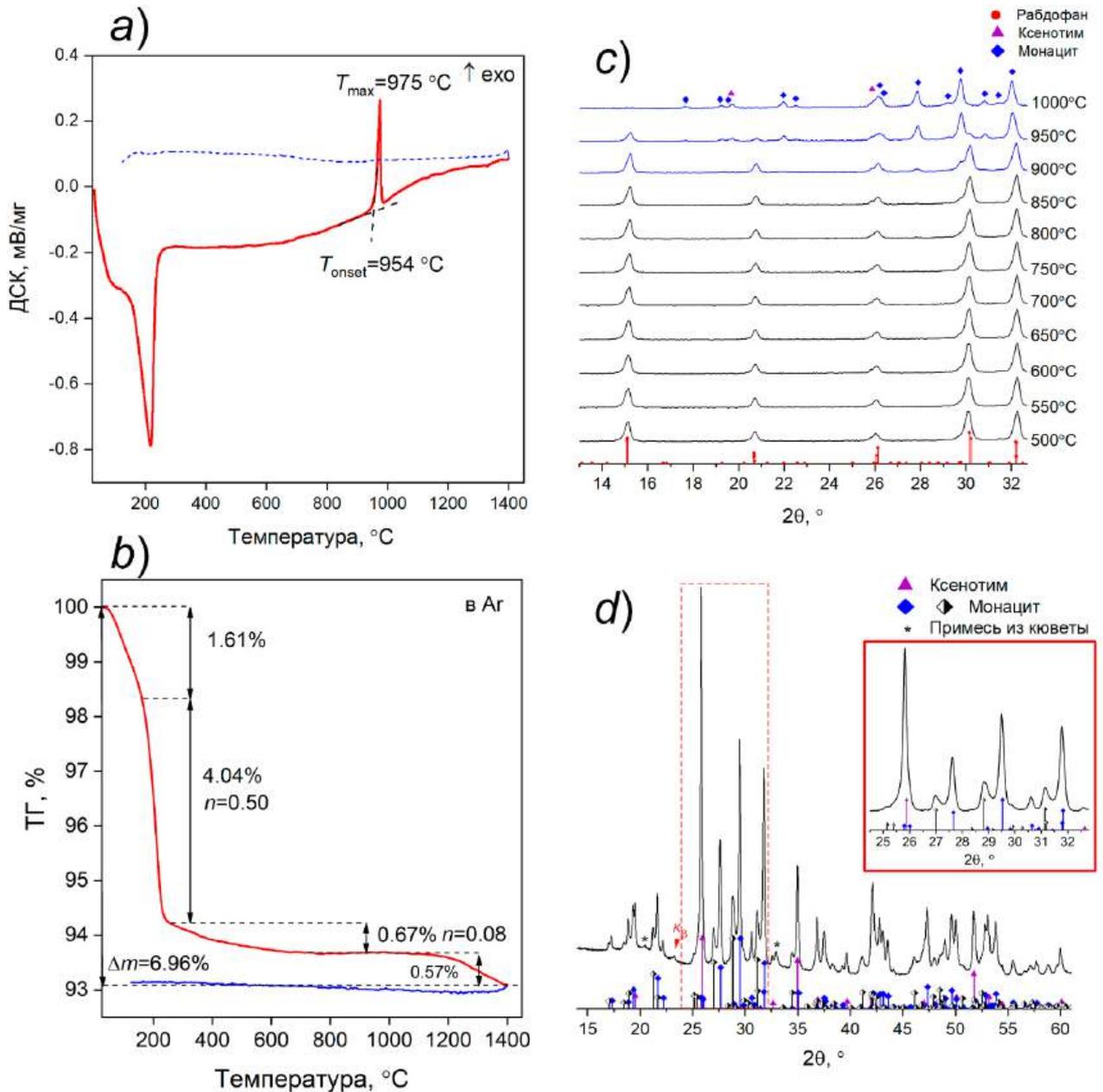


Рисунок 48. *a)* ДСК и *b)* ТГ кривые образца валового состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана. Красным цветом отмечены линии нагрева образца, синим – охлаждения, *c)* высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия (*in-situ*) при нагреве $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образца от 500 до 1000°C , *d)* рентгеновская дифрактометрия образца после высокотемпературного рентгенодифракционного исследования (при 1000°C), на вставке показан подробный фрагмент расщепления фазы со структурой монацита для диапазона углов $2\theta=24.5-32.8^{\circ}$

Результаты ПЭМ образца с валовым составом $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученного в гидротермально-микроволновых условиях, приведены на рис. 49. Частицы имеют стержнеобразную форму с неоднородным контрастом, как показано в темнопольном режиме на рис. 49(d). На некоторых частицах видны непрерывные и плавные толщинные контуры (участки, попавшие в брэгговские условия), что говорит о монокристалличности частиц и отсутствии межзеренных границ внутри них. Длина частиц варьируется в диапазоне от 50 до 500 нм, толщина от 25 до 120 нм со средневзвешенным значением 89 ± 20 нм (рис. 49(e)). Среднее значение аспектного отношения частиц составляет 2.9 ± 0.6 , что несколько больше, чем для образца, полученного только методом осаждения. Средний размер кристаллитов, определенный по профилю линии рентгеновской дифракции $D = 68 \pm 22$ нм, хорошо коррелирует с данными ПЭМ по величине средней толщины частиц.

На рис. 49(d) приведено темнопольное изображение группы частиц в рефлексе $g = 11\bar{1}$. Дифракционная картина со всей этой группы приведена на вставке и представляет собой, за небольшим исключением, дифракцию от монокристалла. Это возможно при одновременности двух условий: 1) частицы имеют одинаковую ориентацию по всем осям 2) «разориентированные» частицы располагаются относительно электронного пучка так, что ни одна их система плоскостей не попадает в брэгговское положение и не дает вклад в дифракцию дополнительными рефлексами.

На дифракционной картине на вставке рис. 49(d) сильно выражены два ортогональных ряда рефлексов, которые образуют прямоугольную, лишь слегка отличающуюся от квадратной, сетку. После индексации видно, что длинная сторона стержневидных частиц направлена по нормали к плоскостям (400). Индексы орта для второго ряда рефлексов допускают две различные системы плоскостей: $(20\bar{2})$ и $(11\bar{1})$. Однако, после изучения расчетных плоскостей обратной решетки структуры рабдофана (010) было установлено, что помимо рефлексов $20\bar{2}$ должны присутствовать рефлексы $00\bar{1}$ и $20\bar{1}$. Поэтому для второго орта мы считаем предпочтительными индексы $(11\bar{1})$.

На рис. 49(c) приведено изображение отдельной частицы и вставка локальной микродифракции, по данным которой показано, что частица является монокристаллом, также сильно вытянутым по нормали к плоскостям ($h00$). Снимок края частицы, приведенный на вставке рис. 49(c), демонстрирует проекцию всей кристаллической решетки, включая пустоты размером 3-6 нм. Кроме этого, на рис. 49(a) на каждой частице заметны четкие светлые пятна, ассоциирующиеся с такими же пустотами. Причем на темнопольных изображениях рис. 49(d) эти «пустоты» светлее окружающего вещества, и ассоциируются с порами, ограниченными сверху и снизу кристаллическим веществом частицы. Поры уменьшают эффективную толщину просвечиваемого участка и его отношение к экстинкционной длине становится меньше, чем в окружающей области «цельного» кристалла.

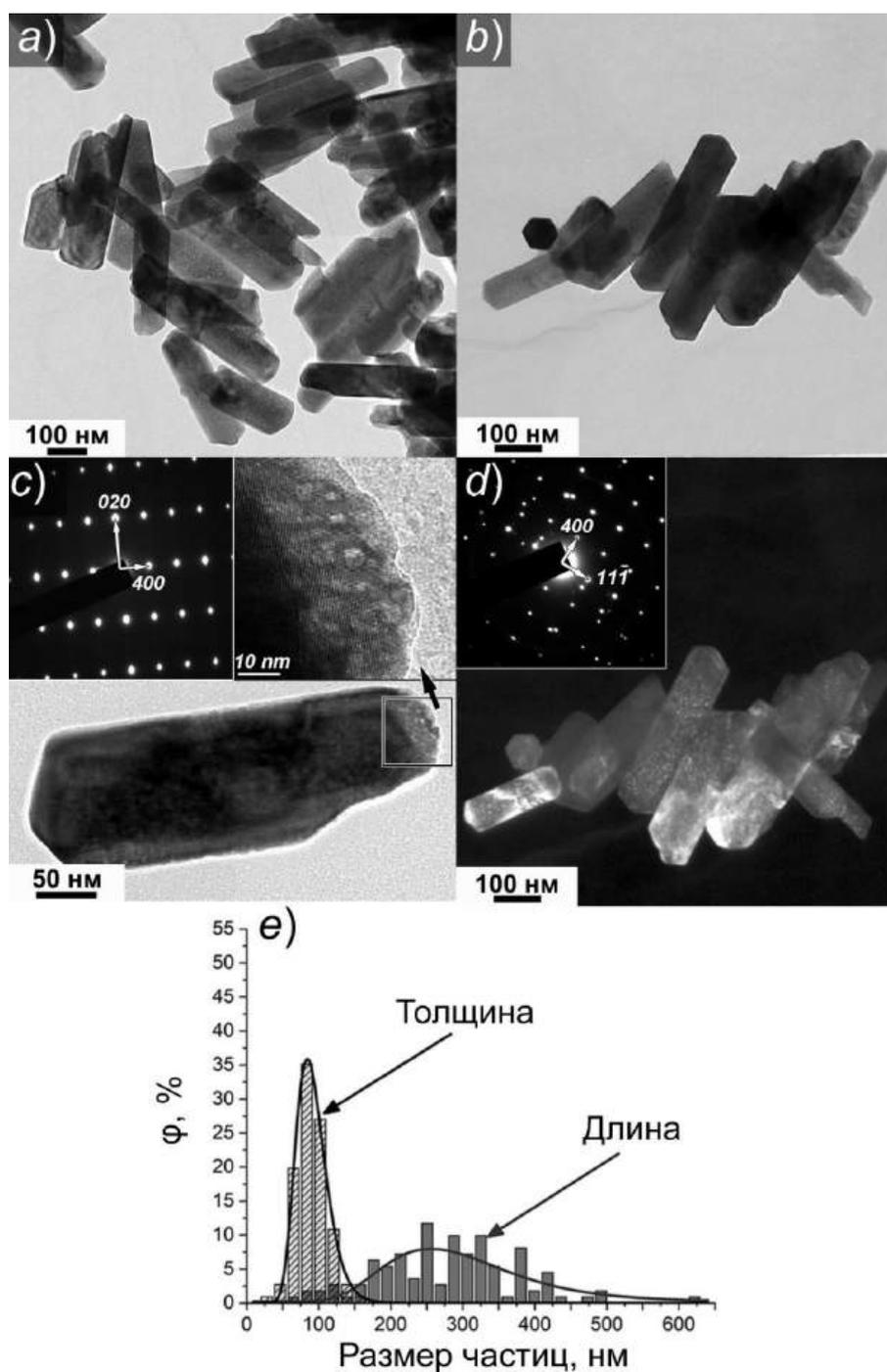


Рисунок 49. ПЭМ изображения образца с валовым составом $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана: *a, b*) светлопольные изображения частиц со структурой рабдофана, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, *c, d*) темнопольные изображения частиц и дифракции исследуемой области, на рисунке *c* приведена вставка с изображением высокого разрешения, *e*) гистограммы распределения частиц по размерам

В связи с обнаружением пористой структуры на снимках ПЭМ был проведен эксперимент по определению пикнометрической плотности образца валового состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, которая оказалась равна $\rho_{\text{п}}=3.08(14)$ г/см³, что на 22.3% ниже его рентгеновской плотности, $\rho_{\text{и}}=3.9704(12)$ г/см³. Полученная разница между значениями может

быть объяснена наличием полостей внутри кристаллических частиц. Объемная доля этих полостей (пористость) по полученным данным может быть оценена равной $P \approx 0.22$.

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота определена удельная площадь поверхности исследуемого порошкообразного образца $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Во время пробоподготовки (дегазации порошка при температуре 150°C продолжительностью 24 часа) потеря массы образца составила около 7 масс.%, что согласуется с данными термического анализа по содержанию воды (около 6.33 масс.%). Полученная изотерма адсорбции-десорбции, изображенная на рис. 50, соответствует типу II, а петля гистерезиса по классификации ИЮПАК отвечает типу *H3* [443].

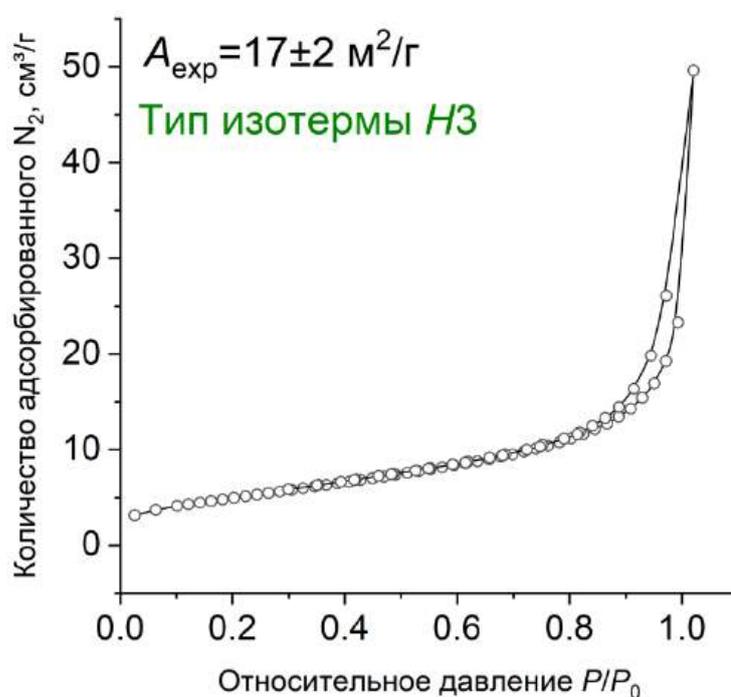


Рисунок 50. Изотерма адсорбции-десорбции азота на наночастицах валового состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана

Данный вид изотермы адсорбции характерен для частиц, не содержащих открытых пор, а образованная петля не выходит на плато, свидетельствующее о полном заполнении газом-адсорбатом доступного пространства, т.е. насыщения в данном эксперименте не наблюдается. Это свидетельствует о том, что порошок представляет собой не жесткие агрегаты вытянутых частиц, с глубокими межчастичными щелевидными порами. Отсутствие открытых пор у частиц и, соответственно, их гладкая поверхность согласуется с результатами ПЭМ (рис. 49). Исходя из предположения, что поверхность является идеально-гладкой, а сами частицы представляют собой цилиндры со средними размерами, определенными по данным ПЭМ, была рассчитана

удельная площадь поверхности без учета торцевых дефектов частиц, которая составила $A_{\text{calc}}=18.2 \text{ м}^2/\text{г}$. Экспериментально определенная методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота удельная площадь поверхности нанодисперсного образца валового состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана составила $A_{\text{exp}}=17\pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$, что в пределах погрешности метода хорошо согласуется со значением A_{calc} , приведенным выше.

Из полученных данных о пористости образца и средних размерах пустот в кристалле в предположении равномерного распределения пустот в частицах и их изометрической форме можно вычислить среднее значение минимального расстояния между пустотами, которое оказалось равным около 3.3 нм для случаев, когда размер таких пустот составляет 5 нм.

Данные малоуглового рентгеновского рассеяния образца $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученного в гидротермально-микроволновых условиях, представлены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 51(a). В области больших значений Q интенсивность содержит постоянный вклад в рассеяние, обусловленный неоднородностями электронной плотности на уровне атомной структуры [400]. Для анализа надатомной структуры использовалась интенсивность I_{exp}^a (рис. 51(a)).

На графике интенсивности I_{exp}^a можно выделить два участка модуля вектора рассеяния с различным поведением интенсивности: $0.04 \text{ нм}^{-1} - 0.2 \text{ нм}^{-1}$ и $0.2 \text{ нм}^{-1} - 5.4 \text{ нм}^{-1}$. Первый участок обусловлен рассеянием от относительно крупных неоднородностей, второй – рассеянием от неоднородностей значительно меньшего размера. Причем в конце каждого из этих участков интенсивность ведет себя $\sim Q^{-4}$ (закон Порода – $I(Q) \sim Q^{-4}$), что, по-видимому, свидетельствует о гладкости границ неоднородностей обоих типов. Такое поведение интенсивности согласуется с данными ПЭМ (рис. 49). При моделировании рассеяния крупным неоднородностям (стержневидным частицам) приписывалась цилиндрическая форма, мелким – сферическая. Отношение длины к толщине цилиндрических частиц (аспектное отношение) в процессе моделирования было определено как $\varepsilon=3$, что близко к значению аспектного отношения 2.9 ± 0.6 , полученному из данных ПЭМ (рис. 49(e)) [390].

В процессе подгонки I_{mod} были найдены по методике, описанной в [444], функции распределения объемных долей частиц и включений по радиусам инерции, а из них затем определены нормированные функции распределения объемных долей по толщине для цилиндрических частиц $f_{\text{cyl}}(D)$ и сферических включений $f_h(D)$. Полученные функции распределения представлены на рис. 51(b,c).

С помощью методики, описанной в [444], оценка для цилиндрических частиц из функции распределения $f_{\text{cyl}}(D)$ дает значение соотношения площади поверхности на единицу собственного объема частиц $S/V=(81\pm 11) \text{ м}^2/\text{см}^3$. Средняя толщина стержнеобразных

(цилиндрических) частиц с учетом $f_{cyl}(D)$ равна 64 ± 8 нм. Исходя из функции распределения $f_h(D)$, средний диаметр сферических включений равен 5.1 ± 0.2 нм.

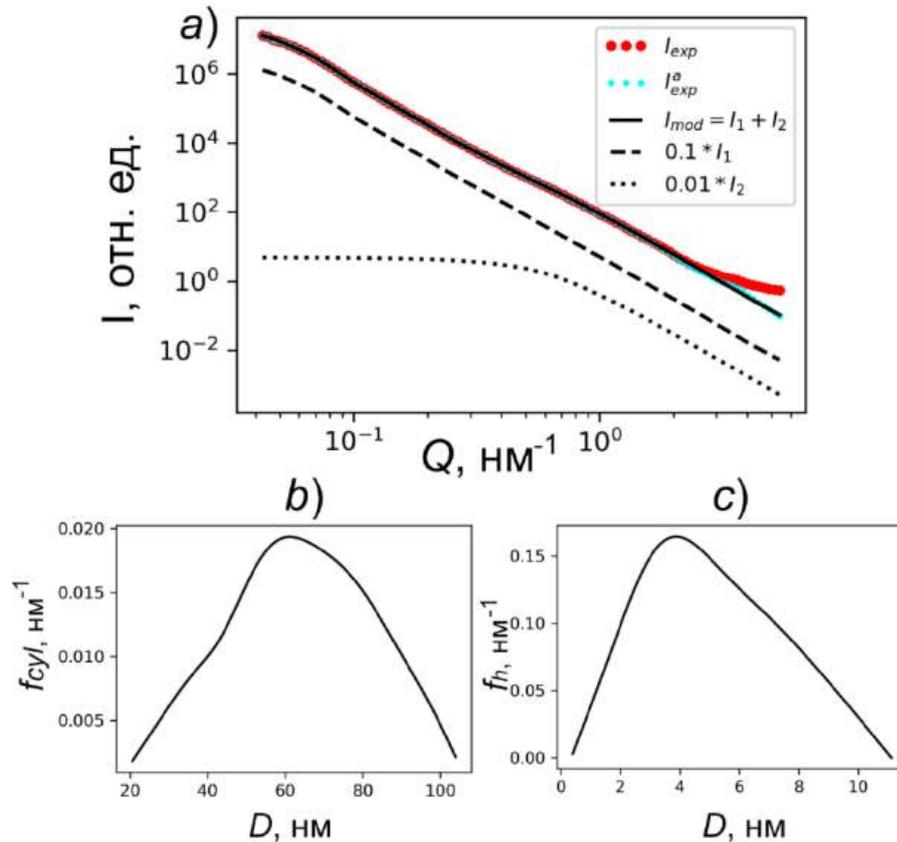


Рисунок 51. *a*) Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от модуля вектора рассеяния: I_{exp} – экспериментальная интенсивность; I_{exp}^a – экспериментальная интенсивность после вычитания вклада атомных неоднородностей; I_{mod} – модельная интенсивность; I_1 – интенсивность рассеяния от цилиндрических частиц; I_2 – интенсивность рассеяния от сферических включений внутри частиц. Для удобства визуального представления на рисунке показаны масштабированные интенсивности I_1 и I_2 путем умножения на множители 0.1 и 0.01, соответственно, *b*) распределение f_{cyl} объемной доли по диаметрам для цилиндрических частиц $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с аспектным отношением $\varepsilon=3$ и *c*) распределение f_h объемной доли по диаметрам для сферических включений

Данные ПЭМ, малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской дифракции, отображающие строение и размерные параметры наночастиц $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, синтезированных в гидротермально-микроволновых условиях, приведены на рис. 52. Согласно результатам малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) толщина наночастиц после гидротермально-микроволнового синтеза составляет 64 ± 8 нм, что хорошо коррелирует с данными среднего размера кристаллитов по рентгеновской дифракции (дифр на рис. 52, рис. 47) и данными статистической обработки снимков ПЭМ (рис. 49(е)). Средний диаметр сферических

включений коррелирует с размерами пустот, наблюдаемых в частицах после гидротермально-микроволнового синтеза, и составляет 5 ± 2 нм согласно снимкам ПЭМ.

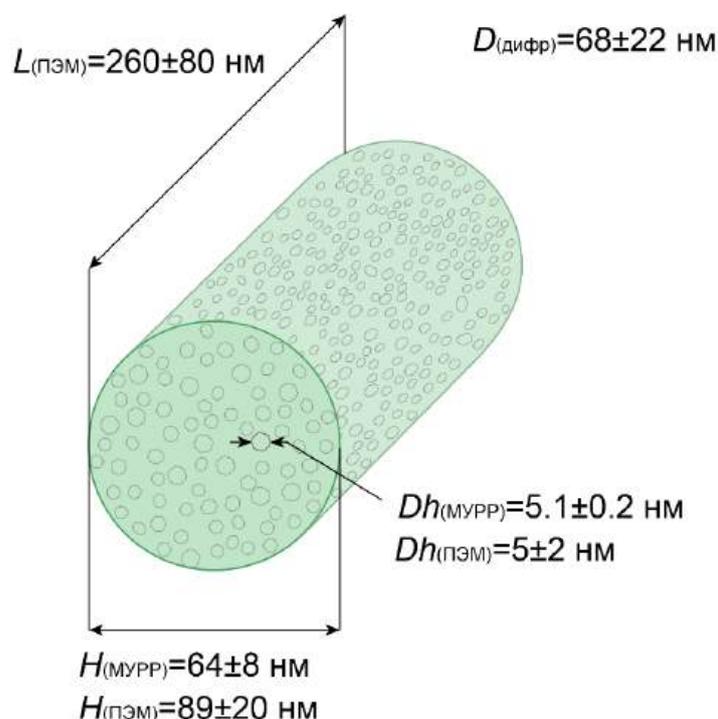


Рисунок 52. Схема, отображающая строение наночастиц в образце валового состава $La_{0.26}Y_{0.74}PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, полученного в гидротермально-микроволновых условиях при $T=180^\circ C$ в течение 2 часов, и их усредненные размерные параметры по данным малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции (дифр): L – длина, H – толщина, Dh – диаметр внутренних пор, D – средний размер кристаллитов

Необходимо отметить, что наночастицы $LaPO_4 \cdot nH_2O$, кристаллизующиеся в структуре рабдофана, не обладают неоднородным контрастом по данным ПЭМ (рис. 27(a)) в отличие от наночастиц с валовым составом $La_{0.26}Y_{0.74}PO_4 \cdot nH_2O$ (рис. 37(c) и рис. 49(c,d)). Вместе с тем, в литературе можно обнаружить примеры мезопористого строения наночастиц ортофосфатов РЗЭ, в том числе переменного состава, со структурой ксенотима [119,291–297]. Для других частиц со структурой рабдофана подобного эффекта обнаружено не было [427,445,446]. С одной стороны, проявление неоднородного контраста в частицах со структурой рабдофана на снимках ПЭМ может быть результатом дегидратации структуры под действием электронного пучка при условии высокого вакуума. С другой стороны, не исключено, что мезопористое строение наночастиц (с изолированными порами) переменного состава на основе $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ является результатом особенностей процесса кристаллизации, схема которого отображена на рис. 53 [390,433]. Анализ описанных выше данных по формированию, структуре, морфологическим и размерным параметрам частиц $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$ позволяет предложить,

что при взаимодействии компонентов водного раствора нитратов лантана и иттрия с раствором монозамещенного фосфата аммония формируются кристаллические кластеры, которые агрегируют по механизму когерентно-аккомодационного срастания [319]. При этом из-за неоднородности исходных частиц по составу, размеру и форме, и вследствие особенностей процесса срастания кристаллических зародышей формируются монокристаллические частицы с внутренними полостями 3-6 нм (рис. 42). Последующая гидротермальная обработка наночастиц приводит к увеличению размера частиц и изменению их формы за счет массопереноса по поверхности сформированных на этапе осаждения наночастиц. В результате ориентированного срастания нанокластеров с их аккомодационной подстройкой происходит выравнивание состава и изменение распределения пор по размерам от середины к периферии.

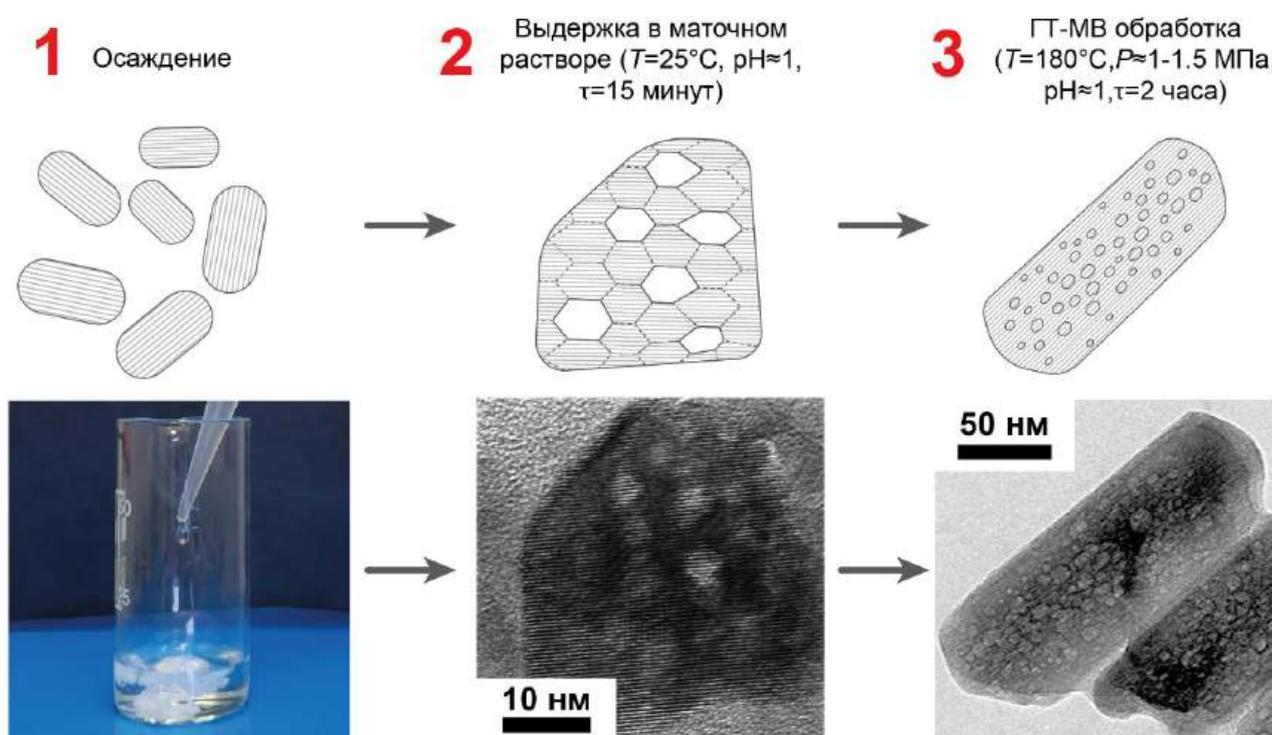


Рисунок 53. Схема образования наночастиц $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана: 1 – нуклеация (формирование нанокристаллических кластеров со структурой рабдофана), 2 – когерентно-аккомодационное срастание кластеров фазы с образованием монокристаллических пористых наночастиц со структурой рабдофана с неоднородным распределением (La:Y) от центра к периферии кристаллов (рис. 44), 3 – ориентированное срастание нанокристаллов с их аккомодационной подстройкой, выравниванием состава и изменением распределения пор по размерам от середины к периферии (рис. 52)

3.1.3 Фазовые равновесия и метастабильные состояния в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$

По данным РСМА молярное соотношение $(\text{La}+\text{Y}):\text{P}$ близко к соотношению 1:1 во всех образцах, что отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Далее для обозначения образцов используется экспериментально определенный валовый состав (x мол.д. ортофосфата иттрия) в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$. Результаты элементного анализа, отображающие содержание YPO_4 в системе, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, синтезированных в условиях методов «мягкой химии»

Номинальный состав, мол.д.	Валовый состав по данным РСМА			
	В образцах, полученных методом осаждения (x), мол.д.	В образцах после гидротермальной обработки при 230°C (x), мол.д.		
		в течение 2 часов	в течение 7 суток	в течение 28 суток
0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.10	0.10±0.03	0.11±0.01	–	–
0.20	0.20±0.01	0.21±0.03	–	–
0.25	0.23±0.01	0.27±0.02	0.26±0.05	0.26±0.03
0.30	0.28±0.02	0.33±0.02	–	–
0.35	0.36±0.02	0.39±0.05	–	–
0.45	0.46±0.04	0.46±0.06	–	–
0.55	0.53±0.03	0.58±0.02	0.53±0.30	0.54±0.29
0.65	0.68±0.01		–	–
0.70		0.71±0.01	–	–
0.75	0.73±0.03	0.74±0.02	0.74±0.20	0.74±0.14
		0.76±0.02		
0.80	0.81±0.03	0.80±0.04	–	–
0.85		0.86±0.01	0.84±0.08	0.84±0.06
		0.87±0.02		
0.90	0.90±0.01	0.89±0.02	–	–
0.95	0.93±0.01	0.92±0.01	–	–
0.97	0.97±0.01	0.97±0.01	–	–
1	1.00.	1.00	1.00	1.00

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения, представлены на рис. 54. Нанокристаллические образцы валового состава $0.00 \leq x \leq 0.73$ кристаллизуются в структуре рабдофана (пр. гр. $C2$). В образце валового состава $x=0.81$

присутствуют рефлексы фазы со структурой рабдофана и уширенные рефлексы, соответствующие структуре ксенотима, которые наблюдаются и в образцах с валовым составом $0.93 \leq x \leq 1.00$.

На рис. 55 приведены результаты исследования с помощью ПЭМ образца $x=1.00$, где на рис. 55(a,b) приведены светлопольное и темнопольное изображения скопления кристаллических наночастиц YPO_4 в рентгеноаморфной фазе. При анализе снимков высокоразрешающей электронной микроскопии (рис. 55(c)) определено среднее межплоскостное расстояние $d \approx 3.45 \text{ \AA}$, которое соответствует плоскости (200) структуры ксенотима [81]. По данным электронной дифракции, приведенной на рис. 55(d), в образце присутствует кристаллическая фаза на основе структуры ксенотима [81]. Диаметр наночастиц со структурой ксенотима в образце $x=1.00$ варьируется в пределах 4-10 нм.

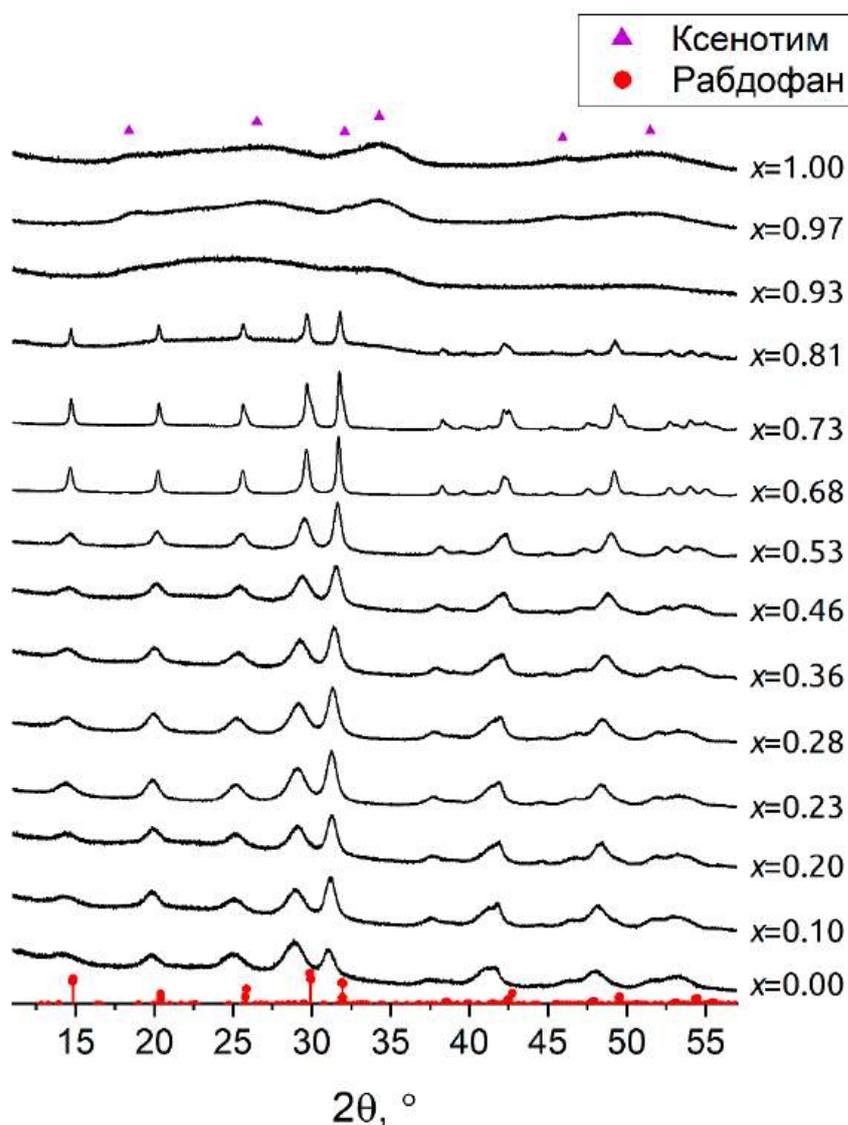


Рисунок 54. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных методом осаждения

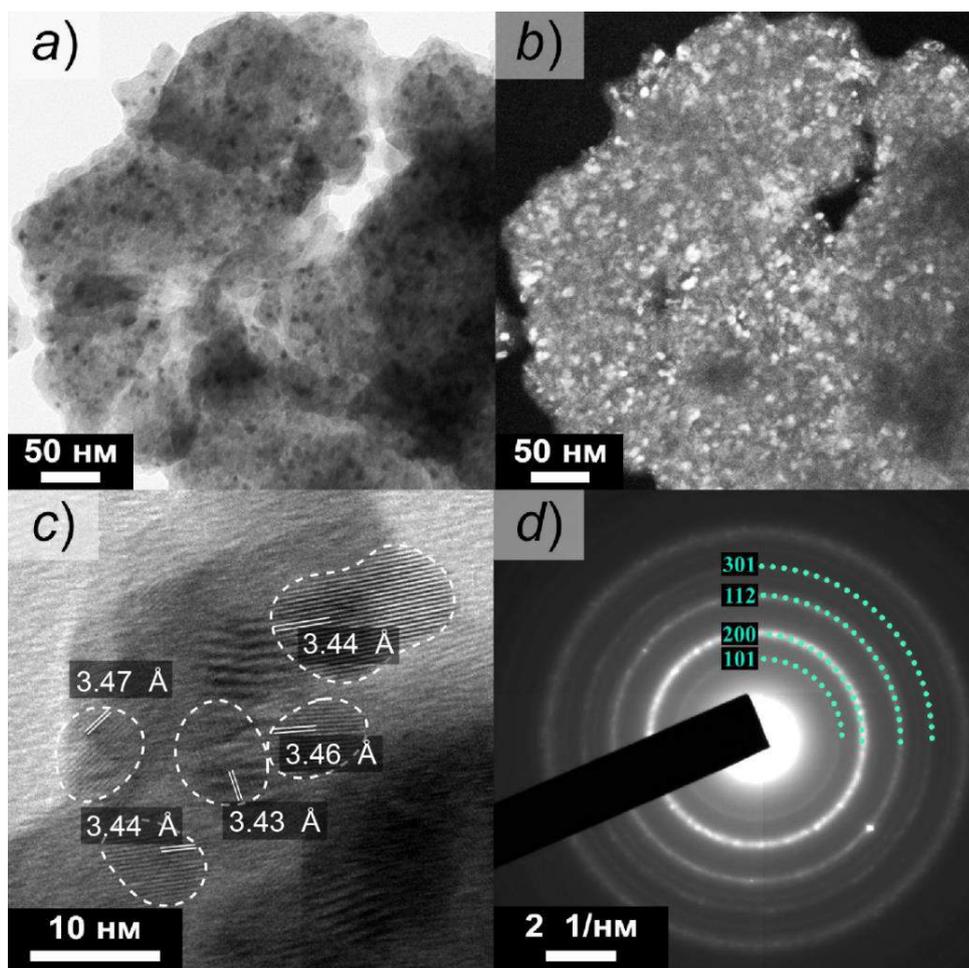


Рисунок 55. *a-c*) ПЭМ изображения и *d*) электронная дифракция образца $x=1.00$ (YPO_4), содержащего наночастицы со структурой ксенотима

На рис. 56(*a,b,c*) приведены изображения наночастиц образцов валового состава $x=0.23$, 0.46, 0.73, полученных методом осаждения. По результатам анализа снимков построены гистограммы распределения частиц по размерам по их поперечному (толщине) и продольному (длине) размеру – результат представлен на рис. 56(*d,e,f*). Все наночастицы со структурой рабдофана имеют стержневидную форму, но с меньшим значением аспектного отношения, чем для соединения $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (таблица 2). При увеличении мольной доли YPO_4 до 0.46 в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ сохраняется достаточно узкое распределение наночастиц со структурой рабдофана по толщине, среднее значение толщины наночастиц для образцов валового состава $x=0.23$ и $x=0.46$ составляет 6 ± 2 нм и 8 ± 3 нм, соответственно. Распределение наночастиц по их продольным размерам (длине) становится шире с увеличением доли YPO_4 в этих образцах. В образце валового состава $x=0.73$ частицы имеют вытянутую форму со значительно меньшим аспектным отношением геометрических параметров (рис. 56(*c*)), чем для образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (таблица 2). Средняя толщина наночастиц со структурой рабдофана в образце валового состава $x=0.73$ составляет 68 ± 24 нм, среднее значение длины частиц 142 ± 25 нм (рис. 56(*f*)), что в разы больше, чем для образцов с меньшей долей ортофосфата иттрия в системе (рис. 56(*d,e*)).

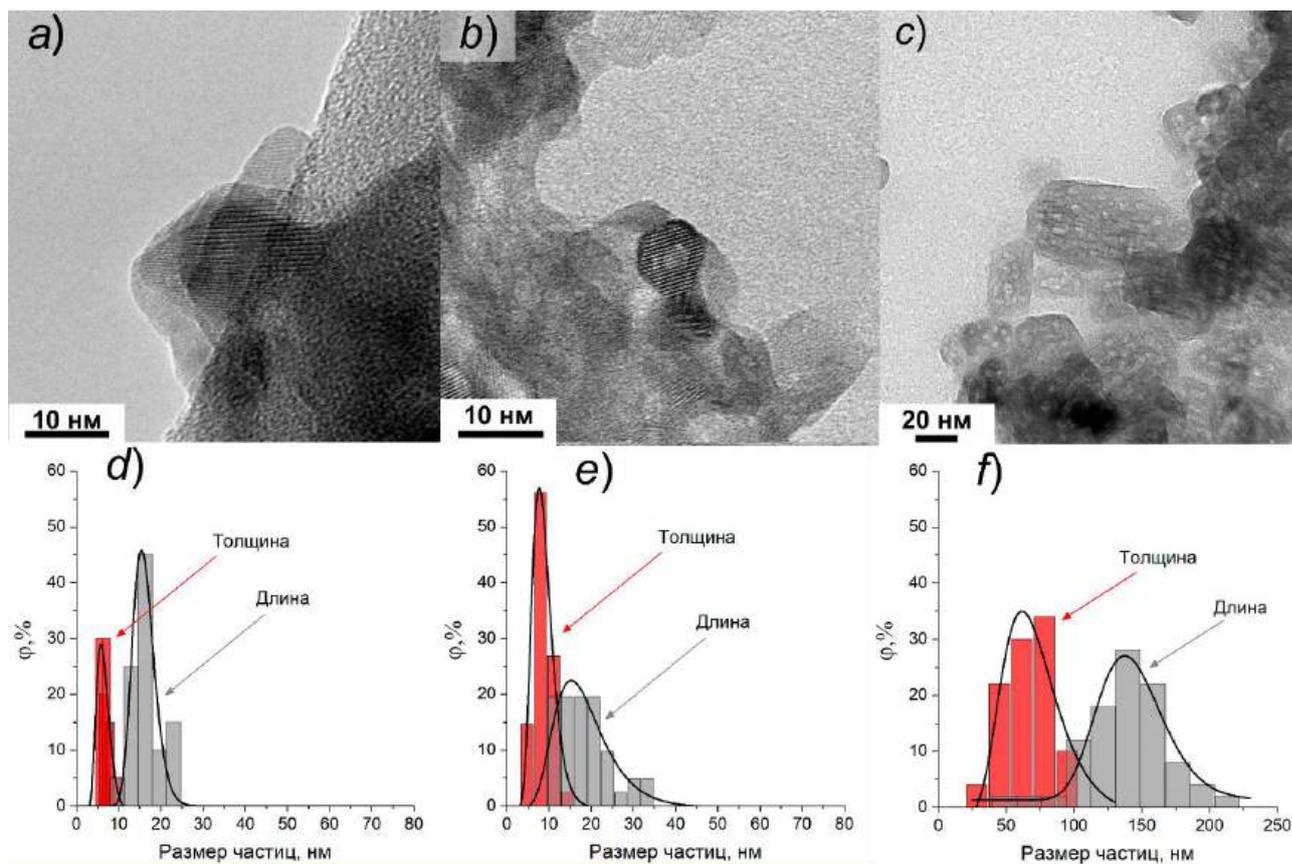


Рисунок 56. Снимки наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана валового состава: *a)* $x=0.23$, *b)* $x=0.46$, *c)* $x=0.73$ и распределение длины и толщины частиц по размерам для образцов: *d)* $x=0.23$, *e)* $x=0.46$, *f)* $x=0.73$ по данным снимков ПЭМ

На рис. 57(*a*) приведены зависимости объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), от состава системы для образцов, полученных методом осаждения. Стоит подчеркнуть, что для образца валового состава $x=0.73$, обсуждаемого в разделе 3.1.2, достоверно определить параметры элементарной ячейки рабдофана не представляется возможным. Предел растворимости YPO_4 в фазе со структурой рабдофана находится вблизи валового состава $x=0.70$. Т.е. при добавлении более 0.70 мол.д. YPO_4 в системе может происходить кристаллизация структуры рабдофана, обедненная YPO_4 по сравнению с валовым составом образца, как, например, в образце валового состава $x=0.81$, или формирование градиентных частиц со структурой рабдофана переменного состава валового состава $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 41). На рис. 57(*b*) приведены зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов от химического состава фаз в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ согласно данным рис. 57(*a*) и среднее значение толщины частиц (пустые символы) от валового состава системы. Для образцов валового состава, где мольная доля ортофосфата иттрия составляет $x < 0.50$, характерно образование кристаллитов со средневзвешенным значением размеров от 5 до 10 нм. Дальнейшее увеличение мольной доли ортофосфата иттрия в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ приводит к увеличению размеров

кристаллитов со структурой рабдофана в несколько раз. Для фазы рабдофана состава $\text{La}_{0.30}\text{Y}_{0.70}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в образце валового состава $x=0.81$) это значение составляет 45 ± 30 нм. Средние размеры кристаллитов для наночастиц валового состава $x=0.23$ и $x=0.46$ со структурой рабдофана достаточно хорошо коррелируют со средней толщиной частиц этих образцов, говоря об их монокристаллическом строении в поперечном сечении. Для образца валового состава $x=0.73$ существует неопределенность при расчете средневзвешенного значения размеров кристаллитов, что связано с переналожением группы рефлексов структуры рабдофана (рис. 35 в разделе 3.1.2). Среднее значение толщины частиц в образце валового состава $x=0.73$ оказывается достаточно близко к экстраполяционной зависимости $D(x)$, для которой отмечается близкий к экспоненциальному характер зависимости для образцов валового состава $x > 0.50$ (рис. 57(b)).

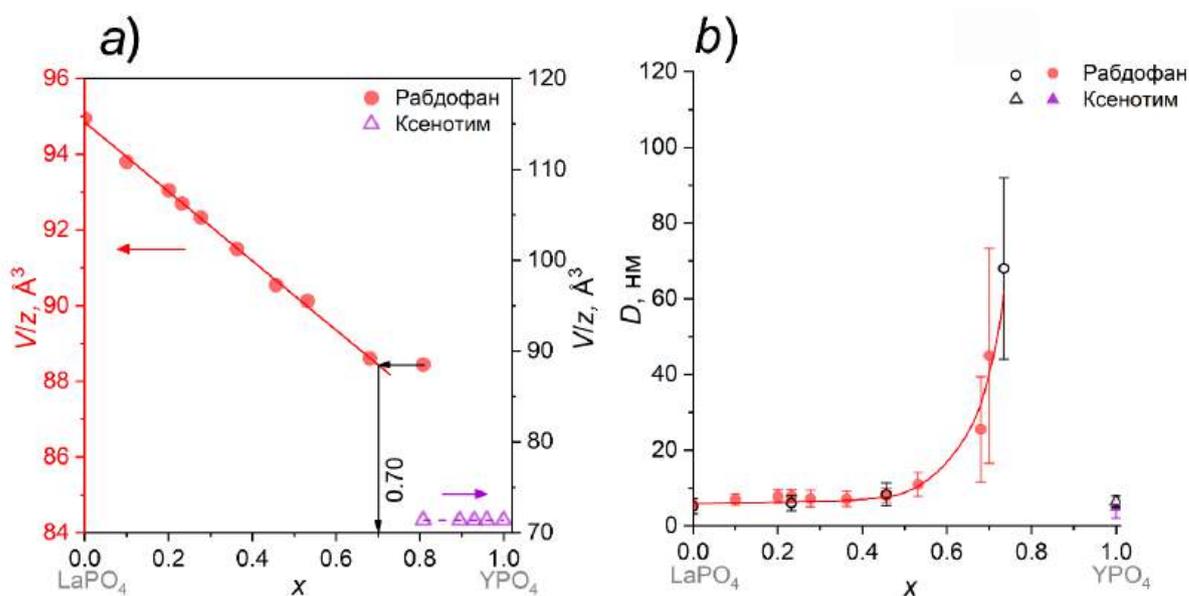


Рисунок 57. *a*) зависимость объемов элементарной ячейки фаз, отнесенных к одной формульной единице, от валового состава системы и *b*) зависимость средневзвешенного значения размеров кристаллитов (D) (цветные обозначения) фаз в образцах, полученных методом осаждения, от состава фаз, и зависимость средневзвешенного значения толщины частиц по данным ПЭМ (черные пустые значки) от валового состава системы

Согласно данным [189,200] показано, что растворимость LaPO_4 в структуре ксенотима на основе YPO_4 при $T \geq 1000^\circ\text{C}$ крайне мала (не более 2 мол.%), что, по всей видимости, связано с разницей ионных радиусов лантана и иттрия ($\approx 12\%$) (таблица 1) и с отличием координационных чисел РЗЭ в структурах ксенотима ($\text{КЧ} = 8$) и монацита ($\text{КЧ} = 9$) (рис. 5 и 6). Следовательно, наночастицы со структурой ксенотима в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученные методом осаждения, с большой вероятностью состоят только из YPO_4 , что подтверждается постоянством значения объема ячейки V/z фазы со структурой ксенотима. Значение среднего размера кристаллитов со структурой ксенотима, определенное методом Шеррера путем математической

обработки дифрактограмм, и средний размер наночастиц (рис. 55(c)) практически полностью совпадают для образца валового состава $x=1.00$.

Свежеприготовленные образцы, полученные методом осаждения, подвергались гидротермальной обработке при 230°C в течение различной продолжительности изотермической выдержки (2 часа, 7 суток и 28 суток). Дифрактограммы образцов, полученных после 2 часов изотермической выдержки в гидротермальном флюиде, приведены на рис. 58, на которых можно отметить рефлексы трех фаз: со структурой монацита для образцов валового состава $0.00 \leq x \leq 0.27$, со структурой рабдофана и монацита для образцов валового состава $0.33 \leq x \leq 0.58$, рабдофана для образцов $0.71 \leq x \leq 0.80$, рабдофана, ксенотима и монацита для образцов валового состава $0.86 \leq x \leq 0.87$, монацита и ксенотима для образцов валового состава $0.89 \leq x \leq 0.92$ и со структурой ксенотима для образцов валового состава $0.97 \leq x \leq 1.00$. Дифракционные линии синего цвета на рис. 58 соответствуют двух- и трехфазным образцам.

Зависимость объема элементарных ячеек всех фаз, отнесенных к одной формульной единице (V/z), от состава системы для образцов после гидротермальной обработки в течение 2 часов приведены на рис. 59. Гидротермальная обработка осадков с $p\text{H} \approx 1$ приводит к образованию твердого раствора со структурой монацита $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ (в котором $x \leq 0.38$), образованию твердого раствора со структурой рабдофана и формированию фазы со структурой ксенотима. Однофазный твердый раствор со структурой монацита имеет состав $0 < x \leq 0.27$. В образцах состава $0.27 < x < 0.71$ происходит частичная трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита. В образцах валового состава $0.71 \leq x \leq 0.80$ формируется одна фаза со структурой рабдофана, как и до гидротермальной обработки (рис. 54). Для образцов валового состава $0.86 \leq x \leq 0.92$ после гидротермальной обработки исходный осадок, содержащий кроме аморфной фазы наночастицы со структурой ксенотима (рис. 54 и 55), трансформируется в фазы со структурами монацита, рабдофана и ксенотима. Фаза со структурой монацита в указанных образцах обеднена компонентом YPO_4 по сравнению с валовым составом образцов. Состав фазы со структурой монацита для этих образцов определяется в приближении справедливости правила Ретгерса [447] (рис. 59, $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.28$)).

На дифрактограммах образцов валового состава $x=0.86-0.87$ (рис. 58) проявляются наиболее интенсивные рефлексы структуры монацита, однако их интенсивность относительно рефлексов фаз со структурами рабдофана и ксенотима невелика. Фаза со структурой монацита в образцах валового состава $x=0.86-0.87$, по всей видимости, представлена в крайне малом количестве. В образцах валового состава $x=0.97$ и $x=1.00$ на дифрактограммах фиксируется только фаза со структурой ксенотима. Состав фазы со структурой ксенотима в пределах погрешности можно считать близким к YPO_4 , состав фазы со структурой рабдофана $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ достоверно определить трудно из-за достаточно узкой однофазной концентрационной области его существования (рис. 59). Следует отметить, что образованные в гидротермальных условиях (2 часа) двух и трехфазная области с валовым составом $0.86 \leq x \leq 0.92$

граничат с областью устойчивости фазы со структурой рабдофана $x \approx 0.70$, полученной методом осаждения (рис. 57(a)).

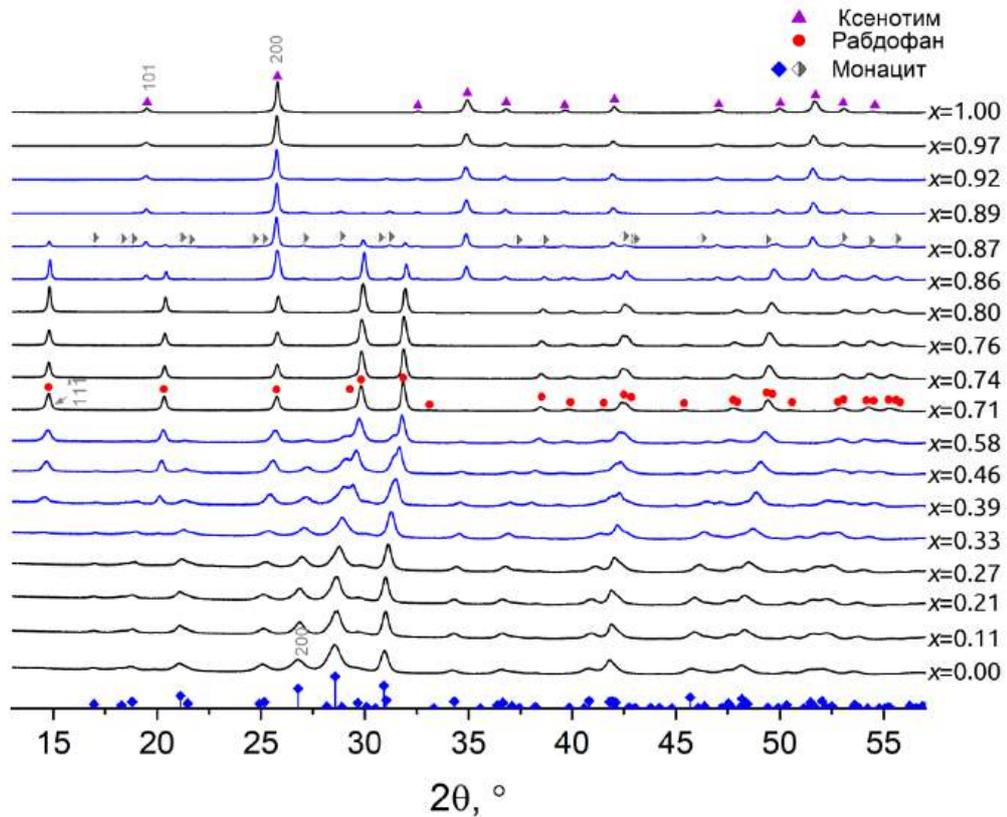


Рисунок 58. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных в гидротермальных условиях при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки

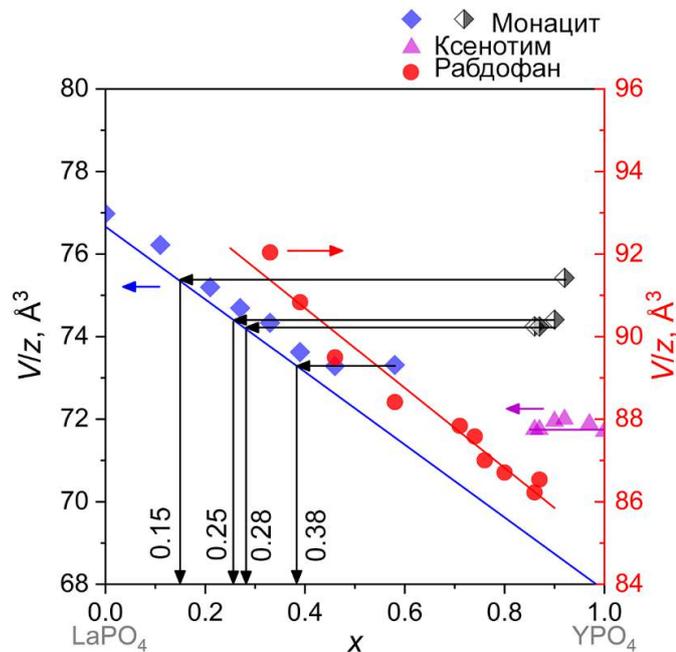


Рисунок 59. Зависимость объемов элементарной ячейки фаз, отнесенных к одной формульной единице, от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки в течение 2 часов при 230°C и $\text{pH} \approx 1$. Черные прямые линии указывают на химический состав фазы со структурой монацита, определенный в приближении правила Ретгерса [447]

На рис. 60 приведены результаты дифракционного исследования образцов, полученных в течение 7 суток изотермической выдержки при 230°C и $\text{pH}\approx 1$. Гидротермальная обработка приводит к постепенной трансформации фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима различного состава.

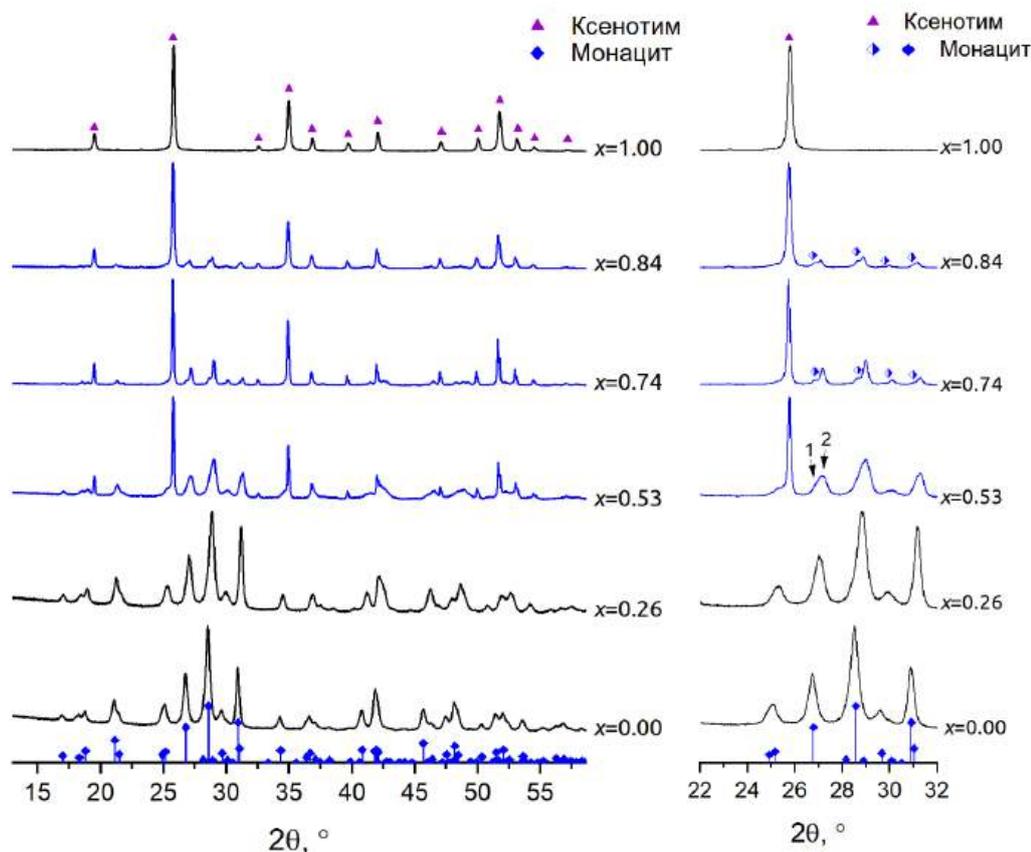


Рисунок 60. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных в гидротермальных условиях при 230°C в течение 7 суток изотермической выдержки. Справа – увеличенный масштаб

На дифрактограммах образцов валового состава $x=0.53, 0.74$ и 0.84 , которые представлены на рис. 60, фиксируются рефлексы двух фаз со структурой монацита с большим и меньшим количеством растворенного иттрия и рефлексы фазы со структурой ксенотима. Для образца, содержащего $x=0.53$ ортофосфата иттрия, профили рефлексов фазы со структурой монацита различного состава перекрываются, что свидетельствует об их близком составе. Неоднородность фазового состава и, следовательно, химического состава образцов $x=0.53, 0.74$ и 0.84 сказывается на результатах РСМА (таблица 3): относительная погрешность определения YPO_4 в образцах составляет не менее 0.1 мол.д. Согласно данным элементного картирования, представленных на рис. 61, квазиодномерные частицы обогащены LaPO_4 и относятся к фазе со структурой монацита, тогда как более изометричные по форме частицы в виде бипирамид или плоских параллелепипедов состоят полностью из YPO_4 со структурой ксенотима.

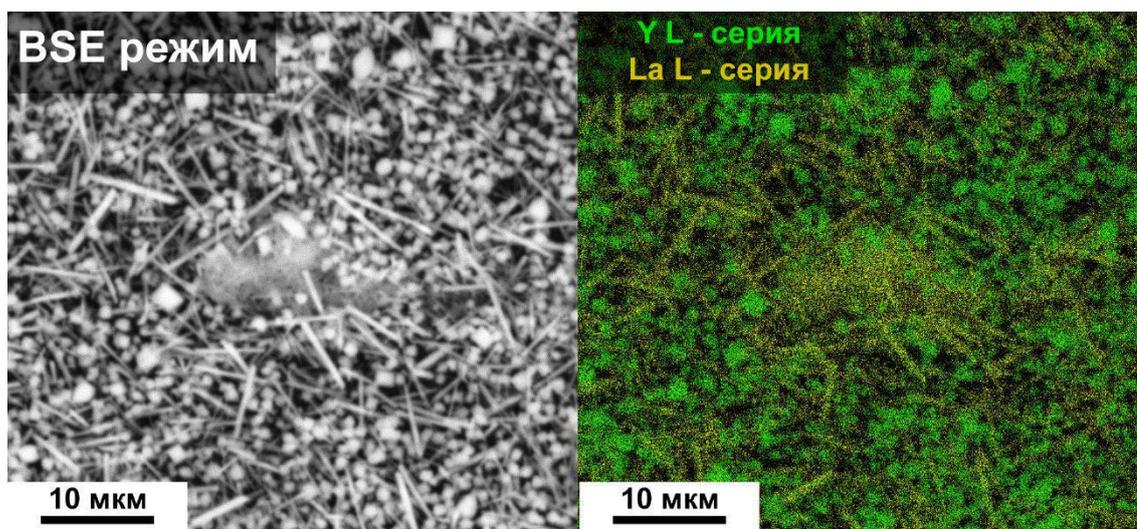


Рисунок 61. Снимок РЭМ (в BSE режиме) и результат элементного картирования частиц образца валового состава $x=0.53$, полученного при 230°C в течение 7 суток изотермической выдержки

Зависимость объема элементарных ячеек всех фаз, отнесенных к одной формульной единице (V/z), от валового состава системы для образцов после гидротермальной обработки в течение 7 суток изотермической выдержки приведены на рис. 62. После увеличения продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях произошла полная трансформация структуры рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима. В образцах валового состава $x \leq 0.26$, как и после 2 часов гидротермальной обработки, образуется твердый раствор со структурой монацита. Образцы валового состава $x=0.53, 0.74$ и 0.84 содержат две фазы со структурой монацита различного состава и фазу со структурой ксенотима на основе YPO_4 . Химический состав двух фаз со структурой монацита составляет около 0.10-0.12 мол.д. YPO_4 и около 0.30-0.37 мол.д. YPO_4 . Вместе с тем, установить состав двух твердых растворов со структурой монацита в образце валового состава $x=0.53$ трудно из-за сильного перекрывания рефлексов (рис. 60).

Дифрактограммы образцов, полученных после 28 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде, приведены на рис. 63, на них можно отметить рефлекс фаз со структурой монацита (одного состава) и со структурой ксенотима. Как и в случае образцов, полученных после 7 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде, в двухфазных образцах валового состава $x=0.54, 0.74$ и 0.84 есть относительная погрешность определения YPO_4 , которая составляет не менее 0.10 мол.д. (таблица 3) и вызвана неоднородностью химического состава фаз.

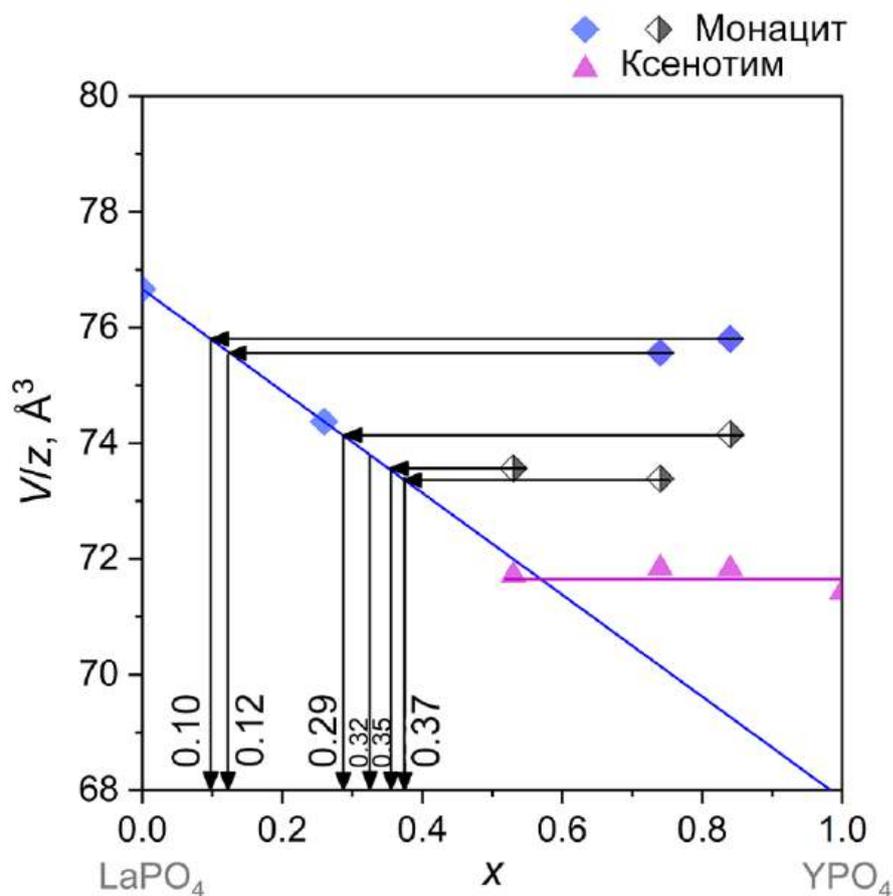


Рисунок 62. Зависимость объемов элементарной ячейки фаз, отнесенных к одной формульной единице, от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки в течение 7 суток при 230°C и $\text{pH}\approx 1$. Черные прямые линии указывают на химический состав фазы со структурой монацита, определенный в приближении правила Ретгерса [447]

Соотношение фаз и изменение объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, фаз со структурами монацита и ксенотима для образцов после гидротермальной обработки в течение 28 суток приведены на рис. 64(a,b). Образцы с валовым составом $0.54\leq x\leq 0.84$ содержат фазу со структурой ксенотима YPO_4 и единственную фазу со структурой монацита переменного состава. Зависимость долей фаз от состава системы во всей двухфазной области имеет характер близкий к линейному, т.е. установилось практически равновесное соотношение фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$. Стоит отметить, что состав фазы со структурой монацита $\text{La}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{PO}_4$ в образце с валовым составом $x=0.84$ можно считать наиболее близким к равновесному состоянию при $T=230^\circ\text{C}$, $P\approx 10$ МПа (гидротермальные условия). Напротив, для образцов, состав которых близок к эквимольному соотношению по катионам ($\text{La}:\text{Y}\approx 1:1$), структурные превращения идут медленнее, как после 7 суток, так и 28 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде. Таким образом, в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ при $T=230^\circ\text{C}$, $P\approx 10$ МПа (гидротермальные условия) получены равновесные составы фаз со структурой монацита $\text{La}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{PO}_4$, где $x\rightarrow 0$, и со структурой ксенотима на основе YPO_4 ($x=1.00$),

что отражено на низкотемпературной области фазовой диаграммы системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ (рис. 65) [429].

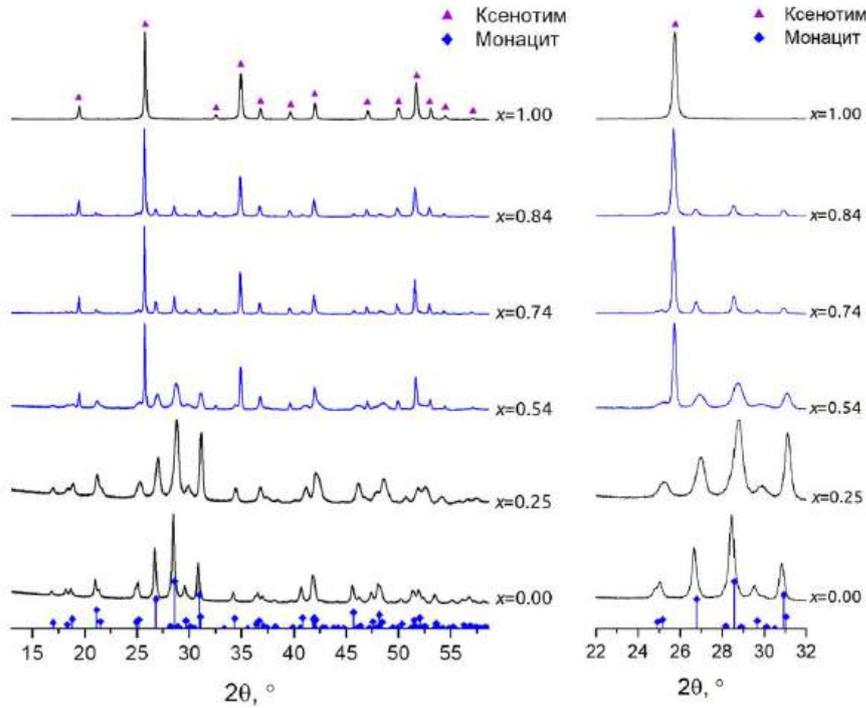


Рисунок 63. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$, полученных в гидротермальных условиях при 230°C после 28 суток изотермической выдержки. Справа – увеличенный масштаб

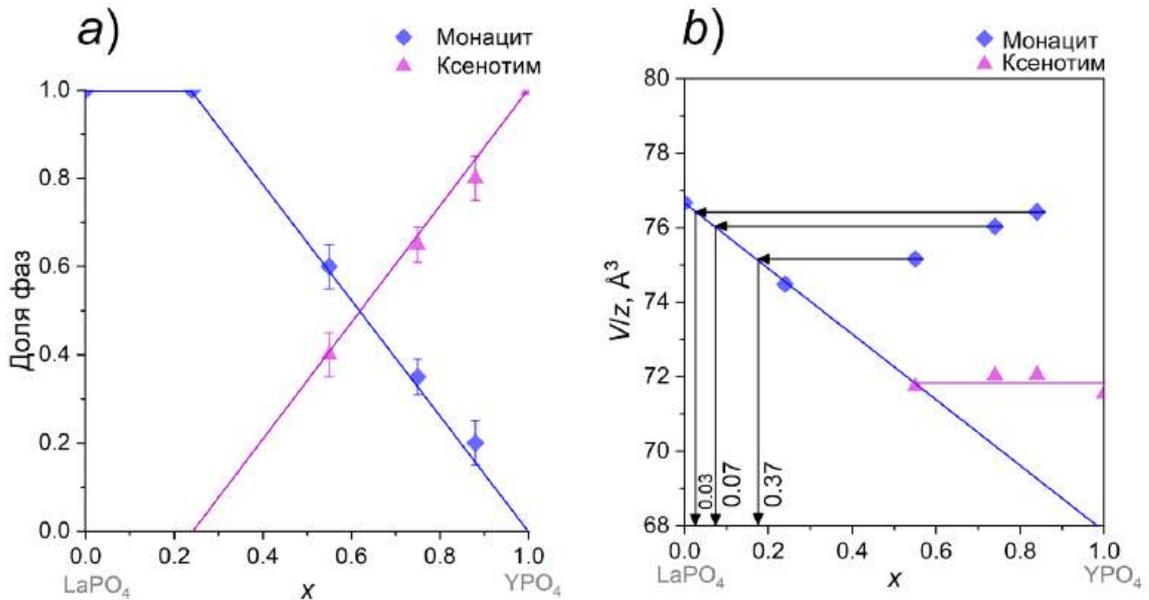


Рисунок 64. *a)* соотношение фаз и *b)* зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки в течение 28 суток изотермической выдержки. Черные прямые линии указывают на химический состав фазы со структурой монацита, определенный в приближении правила Ретгерса [447]

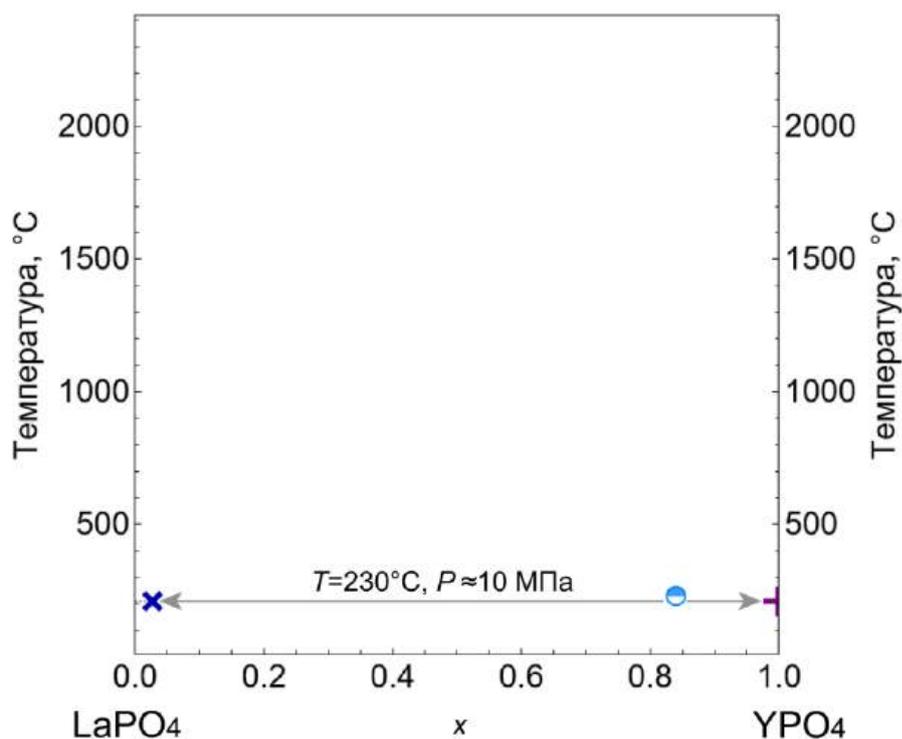


Рисунок 65. Изотермический разрез при $T=230^{\circ}\text{C}$, $P\approx 10$ МПа (гидротермальные условия) диаграммы состояния $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$

Зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов фаз со структурами монацита и ксенотима от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ для образцов после гидротермальной обработки в течение 2 часов представлены на рис. 66(a), после 7 суток - на рис. 66(b), и после 28 суток - на рис. 66(c). После 2 часов гидротермальной обработки кристаллиты со структурой монацита не превышают 20 нм в образцах с валовым составом $x\leq 0.60$, что коррелирует с данными, полученными для LaPO_4 при синтезе в гидротермально-микроволновых условиях (рис. 26(c)). Кристаллиты фазы со структурой рабдофана, которые сосуществуют вместе с кристаллитами фазы со структурой монацита, имеют близкие значения средневзвешенного размера кристаллитов (около 20 нм) (рис. 66(a)). В однофазной области при этих же условиях гидротермальной обработки кристаллиты со структурой рабдофана достигают 80 нм. Стоит отметить, что зависимость средневзвешенного значения размеров кристаллитов со структурой рабдофана после гидротермальной обработки, как и для образцов до гидротермальной обработки, имеет тенденцию к росту с увеличением мольной доли YPO_4 в системе (рис. 57(b)). Средневзвешенные размеры кристаллитов со структурой монацита в образцах валового состава $0.86\leq x\leq 0.92$ варьируются в широком диапазоне от 20 до 100 нм. Кристаллиты фазы ксенотима имеют средневзвешенные значения размеров кристаллитов $D\approx 50$ нм после двух часов изотермической выдержки.

После 7 суток гидротермальной обработки средневзвешенное значение размеров кристаллитов фазы со структурой монацита для образцов с валовым составом $x\leq 0.50$ составило 30 ± 10 нм рис. 66(b). В образцах с эквимольным соотношением катионов ($\text{La}:\text{Y}\approx 1:1$), отмечена

тенденция к увеличению средневзвешенного значения размеров кристаллитов фазы со структурой ксенотима до 90 ± 35 нм по сравнению с образцом валового состава $x=1.00$ ($D=45 \pm 25$ нм). В двухфазных образцах валового состава $x=0.74$ и 0.84 средневзвешенные значения размеров кристаллитов со структурой монацита достаточно близки и равны 50 ± 20 нм. Для образца $x=0.53$, в котором также присутствует вторая фаза со структурой монацита с отличающимся содержанием YPO_4 , средневзвешенное значение имеет достаточно большую погрешность из-за суперпозиции двух рефлексов структуры монацита различного состава.

После 28 суток в гидротермальных условиях в образце валового состава $x=0.00$ средневзвешенное значение размеров кристаллитов фазы со структурой монацита увеличилось в 2 раза по сравнению с таковым для образца после ГТО в течение 2 часов и составило $D=38 \pm 21$ нм (рис. 66(c)). Средневзвешенные значения размеров кристаллитов структуры ксенотима в образцах, состав которых $LaPO_4:YPO_4 \approx 1:1$, имеет тенденцию к увеличению значения, как и в образцах после 7 суток ГТО. Понижение средневзвешенных значений размеров кристаллитов структуры ксенотима в образце валового состава $x=0.54$, по всей видимости, вызвано процессом трансформации метастабильной фазы со структурой монацита в фазы со структурой ксенотима и монацита. В результате процесса трансформаций возникают новые нанокристаллы со структурой ксенотима меньшего размера, вклад которых сказывается на характере распределения по размерам. Средневзвешенные значения размеров кристаллитов со структурой монацита и ксенотима в образцах валового состава $x=0.74$ и 0.84 имеют бóльший разброс значений по сравнению с образцами того же состава после 7 суток гидротермальной обработки. Данный факт, по всей видимости, так же вызван трансформацией метастабильной фазы со структурой монацита в более устойчивые фазы – фазу со структурой монацита другого состава и фазу ксенотима. Стоит отметить, что увеличения средневзвешенного значения размеров кристаллитов со структурой монацита в образце валового состава $x \approx 0.25$ после 28 суток гидротермальной обработки не наблюдалось и значение оставалось на уровне 20 нм [429].

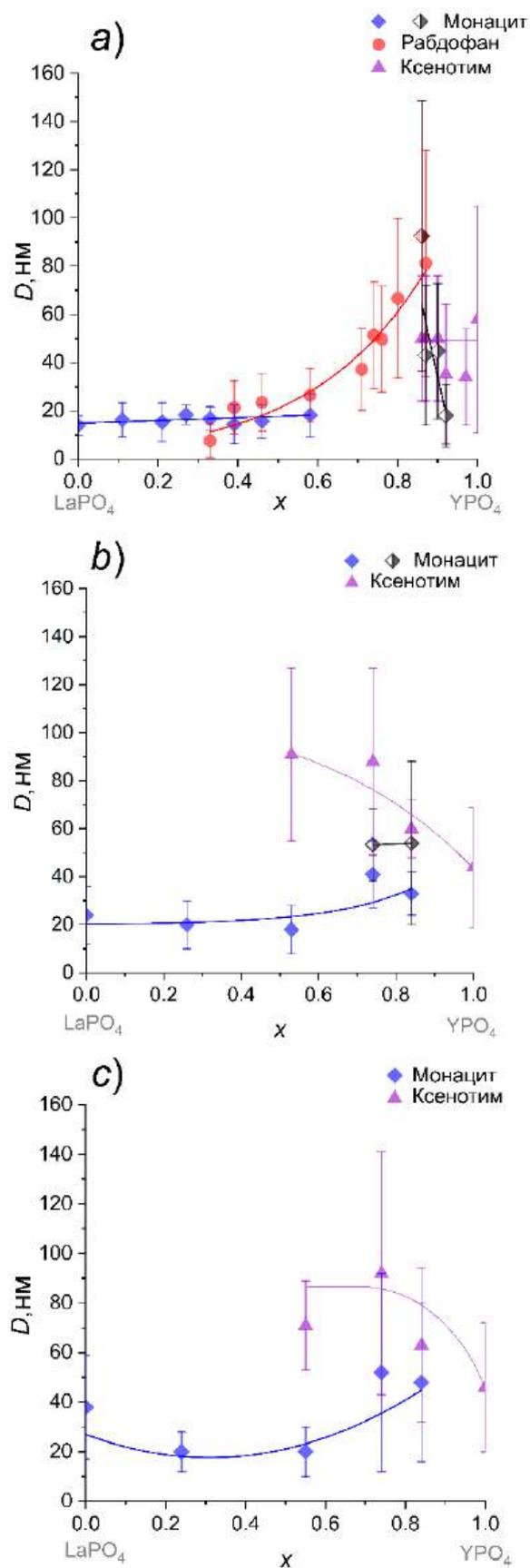


Рисунок 66. Зависимость средневзвешенного значения размера кристаллитов от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ для образцов после гидротермальной обработки в течение: *a)* 2 часов, *b)* 7 суток и *c)* 28 суток

Характерная морфология наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(n\text{H}_2\text{O})$, полученных в результате гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки, приведена на рис. 67. Как было показано, частицы со структурой монацита и рабдофана, синтезированные в условиях $\text{pH}\approx 1$, имеют квазиодномерную морфологию. Аспектное отношение частиц зависит как от способа синтеза, так и содержания ортофосфата иттрия в системе. На рис. 67(a) приведены агломераты нанонитей для образца $x=0.00$ со структурой монацита, на рис. 67(b) показаны агломераты наночастиц различного фазового и химического состава – со структурой монацита и рабдофана. Нанокристаллический образец валового состава $x=1.00$, сформированный в структуре ксенотима, представляет собой агломераты из наночастиц со средним размером около 100 нм (рис. 67(c)).

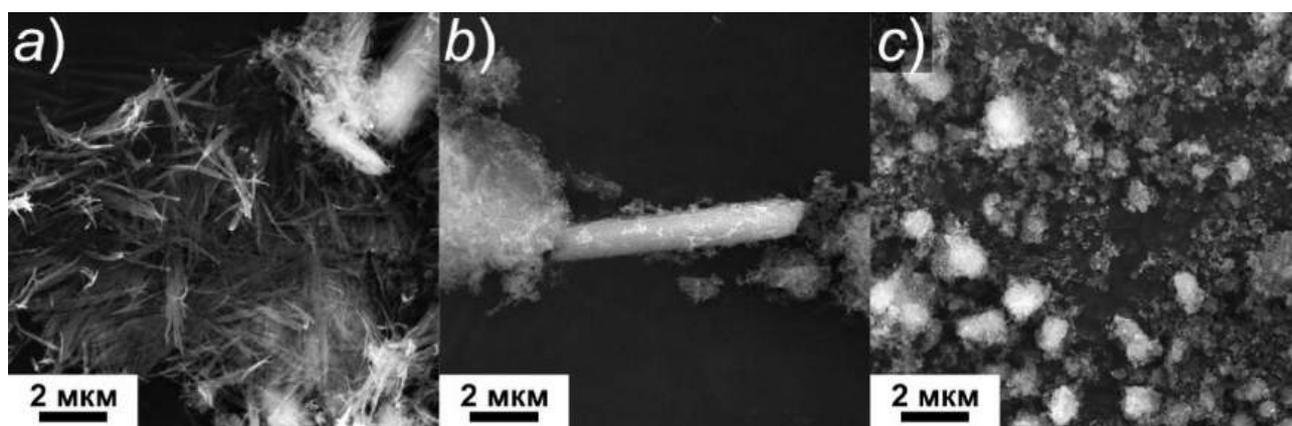


Рисунок 67. Снимки наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки валового состава: a) $x=0.00$ со структурой монацита, b) $x=0.46$ со структурами монацита и рабдофана, c) $x=1.00$ со структурой ксенотима

На рис. 68 приведены снимки РЭМ наночастиц, полученных в гидротермальных условиях в течение 2 часов изотермической выдержки, валового состава $x=0.80$ со структурой рабдофана на рис. 68(a,b), валового состава $x=0.86$ со структурами рабдофана, монацита и ксенотима на рис. 68(c,d) и валового состава $x=0.92$ со структурами монацита и ксенотима на рис. 68(e,f). На рис. 68(a,b) показано, что частицы со структурой рабдофана после гидротермальной обработки имеют стержневидную форму с шероховатой поверхностью и в отдельных случаях образуют сростки частиц схожей морфологии. При детальном рассмотрении частиц валового состава $x=0.80$ на рис. 68(b), состав которых граничит с неравновесной трехфазной областью (рис. 59), определено начало формирования наночастиц с бóльшим аспектным отношением, напоминающих по морфологии наночастицы со структурой монацита. Сопоставление данных о фазовом составе (рис. 59) и морфологии частиц (рис. 67 и 68(c,d)) образца с валовым составом $x=0.86$ позволяет заключить, что на снимке каждый структурный тип соотносится со своим морфологическим мотивом. На рис. 68(c,d) частицы со структурой ксенотима представляют собой агломераты частиц близких к изометричной форме, для частиц со структурой монацита

характерно высокое аспектное отношение и рост из частиц со структурой рабдофана, имеющих меньшее аспектное отношение и неровную поверхность.

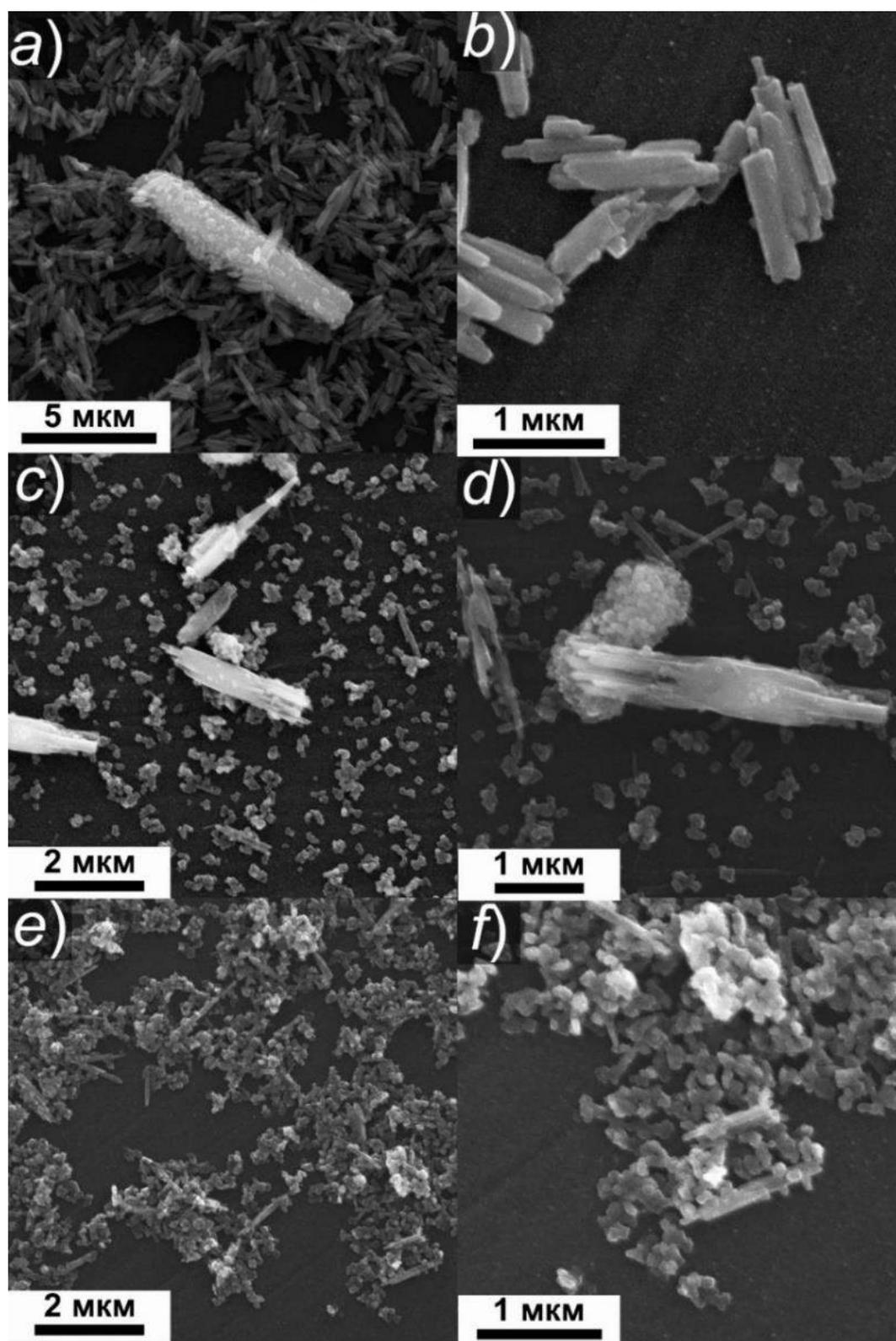


Рисунок 68. Снимки наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки: *a,b*) $x=0.80$ со структурой рабдофана, *c,d*) $x=0.86$ со структурами рабдофана, монацита и ксенотима *e,f*) $x=0.92$ со структурами монацита и ксенотима

Стоит отметить, что исследуемый характер фазовой трансформации из фазы-предшественника со структурой рабдофана в термодинамически стабильные структуры (монацита, ксенотима) может иметь место только для соединений переменного состава, для которых индивидуальные компоненты – ортофосфат лантана и ортофосфат иттрия кристаллизуются в различных структурных типах: монацита и ксенотима. Стоит подчеркнуть, что появление фазы со структурой ксенотима в образцах валового состава $x > 0.80$ может быть обусловлено именно образованием и ростом наночастиц со структурой ксенотима, полученных на этапе осаждения (рис. 55), а не в процессе структурной трансформации из фазы со структурой рабдофана. Данное предположение коррелирует с данными концентрационного предела существования твердого раствора со структурой рабдофана $\text{La}_{0.30}\text{Y}_{0.70}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения (рис. 57(a)). На рис. 68(e,f) представлены частицы со структурой монацита с квазиодномерной морфологией и изометричные частицы со структурой ксенотима, как и прежде, в виде агломератов.

По всей видимости, первой стадией трансформации фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и/или ксенотима в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ является отделение первых кристаллов со структурой ксенотима, в состав которых не входит LaPO_4 , что делает возможным образование фазы на основе монацита, обедненной YPO_4 . Данный факт хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа после 7 суток изотермической выдержки, когда наблюдается фаза со структурой монацита различного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$, причем с составом $x < 0.50$ (рис. 62). Вместе с тем нельзя не отметить, что для образцов близких по составу к эквимольному соотношению катионов ($\text{La}:\text{Y} \approx 1:1$), фазовые трансформации идут медленнее, что может быть связано с более однородным распределением компонентов в частицах со структурой рабдофана, приводящих к затруднениям процесса массопереноса.

Изображения частиц, полученных в гидротермальных условиях после 7 суток изотермической выдержки, приведены на рис. 69, их статистическая обработка представлена на рис. 70. Трансформация фазы со структурой рабдофана приводит к формированию кристаллов со структурами монацита и ксенотима, размерные параметры которых варьируются в широком диапазоне и зависят от состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$. Наибольший размер частиц со структурой ксенотима обнаружен в образцах валового состава $x=0.53$ и $x=0.74$ и коррелирует с данными средневзвешенного значения размеров кристаллитов в системе (рис. 68(b)). Тенденция к увеличению среднего размера частиц со структурой монацита также наблюдается в образцах валового состава $x=0.53$ и $x=0.74$. Данный факт может быть связан с особенностями процесса трансформации фазы со структурой рабдофана, которая идет значительно медленнее для эквимольной смеси компонентов системы и влияет на продолжительность роста частиц различных структурных типов. Для образца валового состава $x=0.26$ после гидротермальной обработки в течение 7 суток средневзвешенное значение размеров кристаллитов остается на одном уровне D около 20 нм, размерные параметры частиц также не изменились.

По данным ПЭМ образца валового состава $x=0.74$, полученного после 7 суток гидротермальной обработки, показано, что квазиодномерные частицы со структурой монацита имеют достаточно большой разброс по размеру. Данные снимков ПЭМ (частицы со структурой ксенотима отмечены «Кс» на рис. 71(a)) и РЭМ (рис. 69(d)) для частиц со структурой ксенотима совпадают, средний размер частиц в образце $x=0.74$ порядка 0.9 мкм (рис. 70 (f)). Важно отметить, что частицы меньшего размера формируют монокристаллические квазиодномерные частицы большего размера (рис. 71(b,c)), по всей видимости, за счет агрегационно-аккомодационного механизма срастания наночастиц.

На рис. 72 приведены зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов от продолжительности синтеза для образцов валового состава $x=0.00$, $x\approx 0.25$ и $x\approx 0.50$, в которых обнаружена фаза со структурой монацита во всех сериях синтеза с использованием гидротермальной обработки. Для образца валового состава $x=0.00$ отмечается тенденция к увеличению значения D в несколько раз с увеличением продолжительности изотермической выдержки в гидротермальном флюиде. Появление фазы со структурой ксенотима в образце валового состава $x\approx 0.50$ приводит к отсутствию роста кристаллитов фазы со структурой монацита, что связано с процессом перераспределением компонента YPO_4 между фазами со структурами монацита и ксенотима, приближающихся к равновесному состоянию. В случае однофазного образца со структурой монацита валового состава $x\approx 0.25$ средневзвешенное значение размеров кристаллитов практически не изменяется и остается на уровне 18-20 нм.

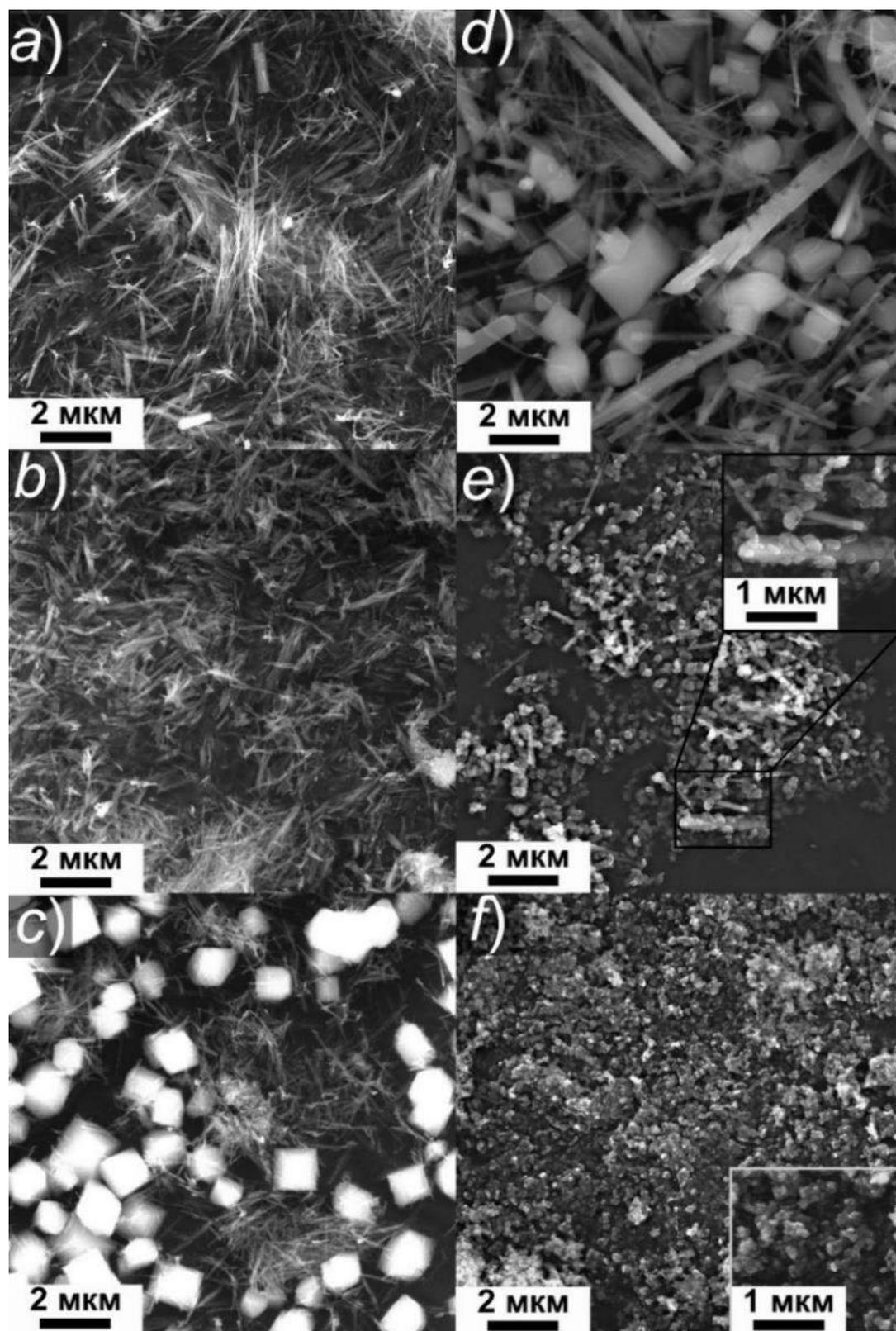


Рисунок 69. Снимки наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 7 суток изотермической выдержки валового состава: *a*) $x=0.00$ со структурой монацита, *b*) $x=0.26$ со структурой монацита, *c*) $x=0.53$ со структурами монацита и ксенотима, *d*) $x=0.74$ со структурами монацита и ксенотима, *e*) $x=0.84$ со структурами монацита и ксенотима, *f*) $x=1.00$ со структурой ксенотима

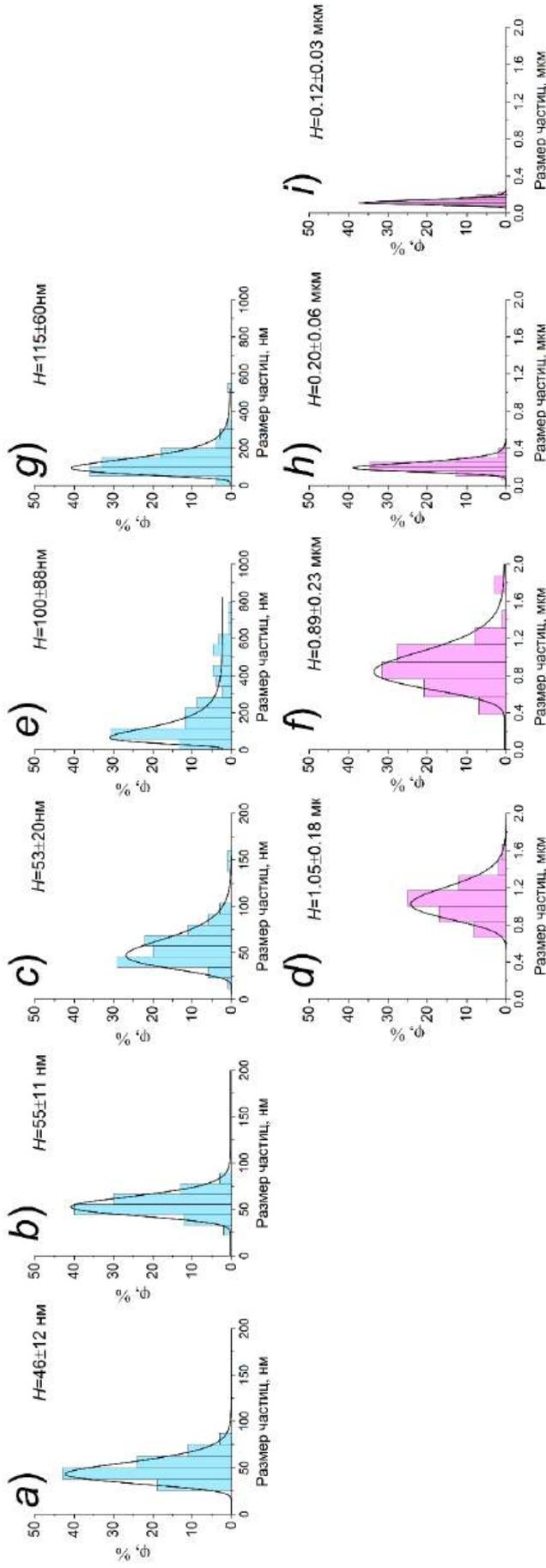


Рисунок 70. Распределение частиц по размерам (толщине) и средневзвешенные значения толщины частиц (H) в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 7 суток изотермической выдержки по данным РЭМ: a) $x=0.00$ со структурой монацита, b) $x=0.26$ со структурой монацита, c) $x=0.53$ со структурой монацита, d) $x=0.53$ со структурой ксенотима, e) $x=0.74$ со структурой монацита, f) $x=0.74$ со структурой ксенотима, g) $x=0.84$ со структурой монацита, h) $x=0.84$ со структурой ксенотима, i) $x=1.00$ со структурой ксенотима

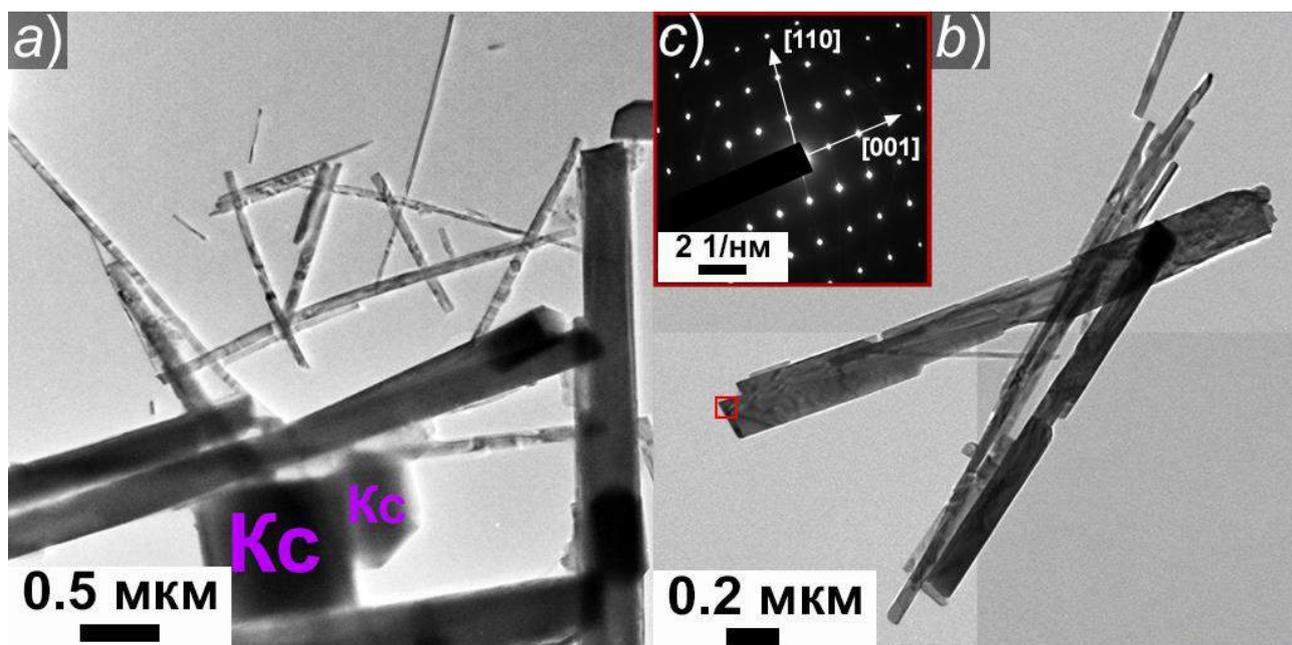


Рисунок 71. *a, b*) ПЭМ изображения частиц в образце валового состава $x=0.74$ со структурами монацита и ксенотима и *c*) локальная дифракция электронов частицы со структурой монацита после гидротермальной обработки при 230°C в течение 7 суток изотермической выдержки

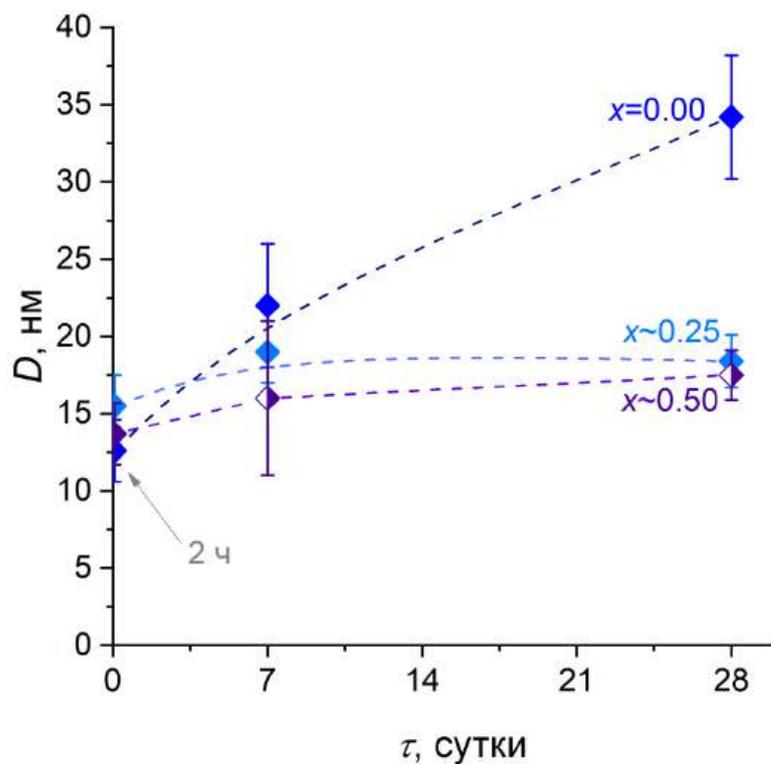


Рисунок 72. Зависимость средневзвешенного значения размера кристаллитов частиц со структурой монацита в зависимости от продолжительности изотермической выдержки при 230°C . Полузакрашенные символы обозначают присутствие в образце второй фазы со структурой ксенотима

На рис. 73(a-c) приведено изображение наночастиц и их распределение по поперечным размерам образца валового состава $\text{La}_{0.74}\text{Y}_{0.26}\text{PO}_4$ со структурой монацита после гидротермальной обработки в течение 28 суток. Наночастицы со структурой монацита имеют стержневидную форму с относительно большим аспектным отношением. Распределение частиц по толщине варьируется в пределах 10-40 нм, средневзвешенное значение толщины частиц составляет около 18 нм. Средний размер кристаллитов, определенный по профилю линии рентгеновской дифракции, составляет $D=20\pm 8$ нм (рис. 66(c)) и совпадает со средним значением толщины наночастиц по данным ПЭМ (рис. 73(c)).

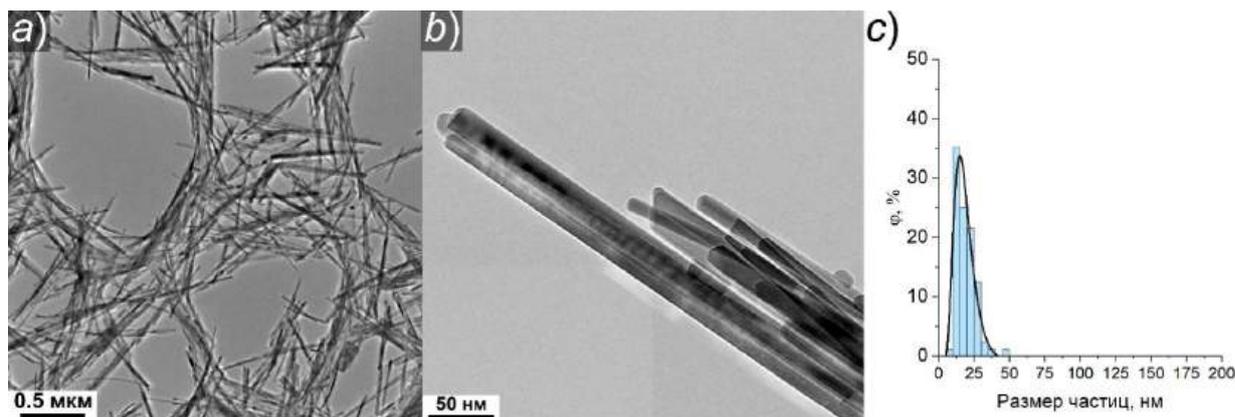


Рисунок 73. a,b) ПЭМ изображения частиц $\text{La}_{0.74}\text{Y}_{0.26}\text{PO}_4$ со структурой монацита и c) распределение частиц по размерам (толщине) после гидротермальной обработки при 230°C в течение 28 суток изотермической выдержки

Гидротермальная обработка при 230°C в течение 28 суток приводит к формированию фаз, состав которых близок к равновесному составу системы: фаза со структурой монацита $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.03$) и фаза со структурой ксенотима YPO_4 (рис. 65). При увеличении времени изотермической выдержки в гидротермальных условиях с 2 часов до 7 суток и 28 суток в системе зафиксирована трансформация фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима, постепенное перераспределение компонента YPO_4 между фазами со структурами монацита и ксенотима. Образец валового состава $x \approx 0.25$, кристаллизующийся в фазе со структурой монацита, с увеличением продолжительности гидротермальной обработки не меняет состав фазы и размеры кристаллитов ($D \sim 20$ нм).

На основании полученных данных можно предположить, что образец валового состава $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{PO}_4$ кристаллизуется в области метастабильного состояния фазы со структурой монацита, и что дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки приведет к трансформациям этой метастабильной фазы в фазы со структурами монацита и ксенотима более равновесного состава. Вероятно, стабильность фазы со структурой монацита в образце валового состава $x \approx 0.25$ определяется по предыстории, связанной с относительно гомогенным распределением атомов La и Y в частицах со структурой рабдофана данного состава.

На рис. 74 приведена схема структурных трансформаций в зависимости от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ в условиях методов «мягкой химии». Согласно полученным данным, можно заключить, что фаза переменного состава со структурой рабдофана является фазой-предшественником как для структуры монацита, так и для структуры ксенотима, при структурных трансформациях в гидротермальных условиях. Не исключено, что во всех образцах, полученных методом осаждения, присутствует и рентгеноаморфное вещество, которое кристаллизуется в гидротермальных условиях.

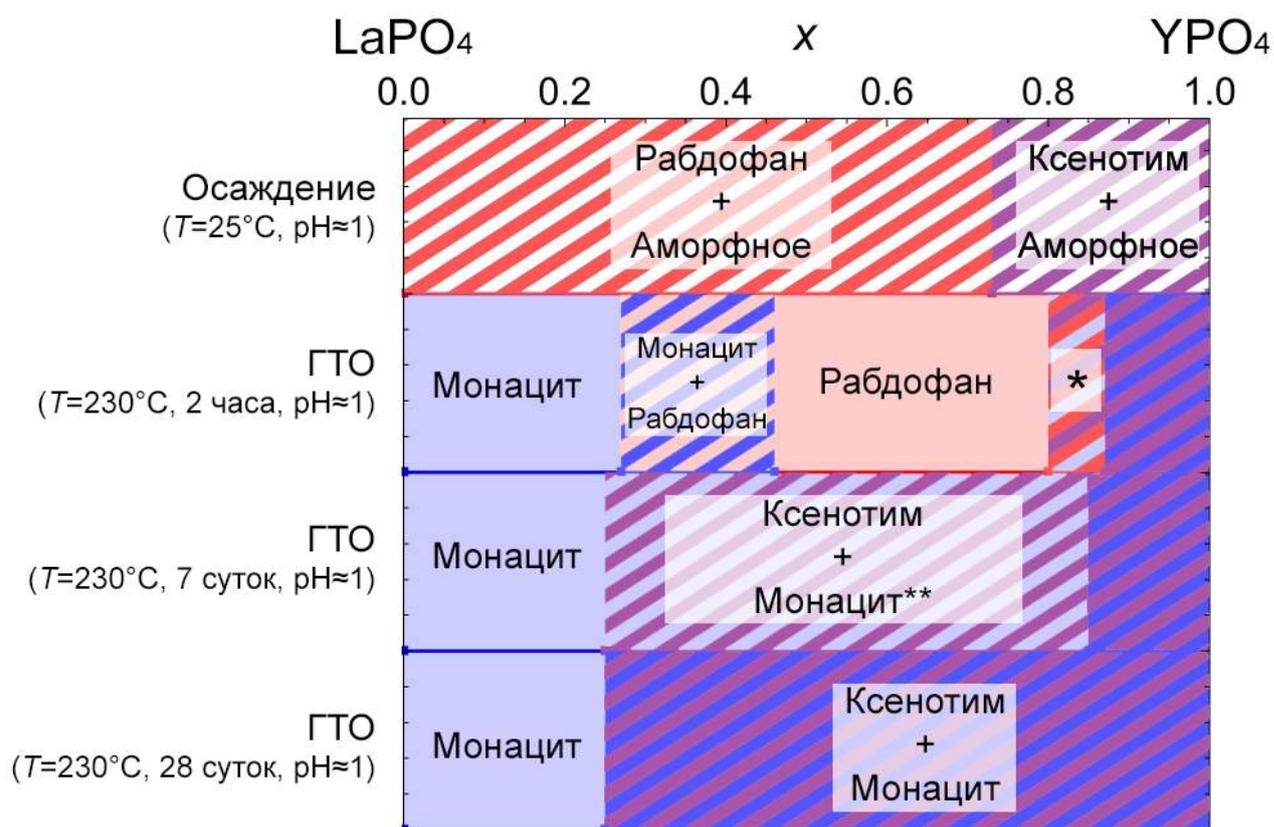


Рисунок 74. Схема фазовых состояний наночастиц в зависимости от валового состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ в условиях методов «мягкой химии». ГТО – гидротермальная обработка, заштрихованные области соответствуют полифазным образцам, * - область сосуществования фаз со структурами рабдофана, монацита и ксенотима, ** - частицы со структурой монацита различного состава

Для образцов, валовый состав которых составляет $x \leq 0.25$, структурная трансформация из фазы переменного состава со структурой рабдофана в фазу переменного состава со структурой монацита идет относительно быстро – уже после двух часов изотермической выдержки получена фаза со структурой монацита (рис. 58). Для образцов валового состава от 27 мол.д. до ≈ 0.50 мол.д. YPO₄ после 2 часов изотермической выдержки в гидротермальных условиях процесс трансформации не заканчивается и образцы содержат обе фазы – со структурой монацита и со структурой рабдофана (рис. 58). В случае образцов валового состава $0.50 \leq x \leq 0.73$

гидротермальная обработка в течение 2 часов не благоприятствует структурному превращению рабдофан→монацит, образцы содержат только фазу со структурой рабдофана. Как было показано на рис. 57(a), фаза переменного состава со структурой рабдофана может содержать до ≈ 0.70 мол.д. YPO_4 , вследствие чего в образцах валового состава, содержащих от 0.80 мол.д. до 0.92 мол.д. YPO_4 , формируются двух- и трехфазные области. Увеличение мольной доли YPO_4 в системе способствует формированию наночастиц со структурой ксенотима YPO_4 (рис. 59), что приводит к обеднению маточного раствора этим компонентом и к формированию фаз переменного состава со структурами монацита и рабдофана (рис. 59).

После 7 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде структура рабдофана исчезает полностью и формируются два твердых раствора со структурой монацита различного состава и фаза со структурой ксенотима YPO_4 для образцов валового состава $0.25 < x \leq 0.85$ (рис. 74). В данном случае фаза со структурой рабдофана, зафиксированная после 2 часов изотермической выдержки в гидротермальных условиях, выступает в качестве фазы-предшественника для фазы со структурой ксенотима (YPO_4) и фаз со структурой монацита различного состава. Образование сразу двух твердых растворов со структурой монацита в образцах валового состава $0.25 < x \leq 0.85$, по всей видимости, связано с пределом растворимости YPO_4 в структуре монацита на основе $LaPO_4$ при $230^\circ C$. Метастабильная фаза со структурой монацита, образующаяся в течение 7 суток изотермической выдержки, может содержать до ≈ 0.40 мол.д. YPO_4 (рис. 62), тогда как остальная часть компонента YPO_4 в системе формирует фазу постоянного состава со структурой ксенотима. Формирование двух твердых растворов со структурой монацита, по всей видимости, обусловлено перераспределением компонента YPO_4 между фазами.

Через 28 суток изотермической выдержки система $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ приближается к равновесному состоянию (рис. 64(a)), система содержит только одну фазу переменного состава со структурой монацита и фазу со структурой ксенотима в виде YPO_4 (рис. 64(b)). Стоит отметить тот факт, что валовый состав системы влияет на скорость структурного превращения рабдофан→монацит, ксенотим: чем больше мольная доля YPO_4 в системе, тем быстрее формируются фазы со структурами монацита и ксенотима равновесного состава (рис. 64(b)). Напротив, присутствие небольшого количества YPO_4 в системе (до 0.25 мол.д.) значительно замедляет процесс формирования фазы со структурой монацита равновесного состава ($x \rightarrow 0$), а сама метастабильная фаза со структурой монацита $La_{1-x}Y_xPO_4$ ($0 < x \leq 0.25$) формируется уже через 2 часа изотермической выдержки (рис. 59). Описанный эффект может быть связан как с нахождением фазы со структурой монацита при $x \leq 0.25$ в области метастабильности и ее состояния, так и с неоднородностью распределения La и Y в наночастицах со структурой рабдофана, особенно значительным при приближении к границе устойчивости твердого раствора $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана (рис. 41, рис. 57).

3.1.4 Механизм структурных трансформаций наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$

Анализ данных по формированию, структуре, морфологии и размерным параметрам частиц переменного состава в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, описанных в разделах 3.1.2, 3.1.3 и 3.1.4, позволяет предположить следующую схему формирования и структурных трансформаций наночастиц переменного состава со структурой рабдофана (рис. 75). При взаимодействии компонентов водного раствора нитратов лантана и иттрия с раствором монозамещенного фосфата аммония в зависимости от соотношения La:Y могут формироваться как гомогенные монокристаллические частицы со структурой рабдофана (при $\approx x \leq 0.40$ мол.д. YPO_4) с размерами частиц до 10 нм (рис. 56(d,e)) и рис. 57(b)) (I' на рис. 75), так и неоднородные по химическому составу частицы с градиентной структурой (при $\approx x > 0.40$) бóльшего размера (I'' на рис. 75). На рис. 57(b) проиллюстрирована зависимость средневзвешенного значения размеров кристаллитов от состава системы $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, она имеет вид близкий к экспоненциальному. Резкий рост размеров кристаллитов при $x > 0.40$ может быть вызван именно неоднородным строением наночастиц, полученных методом осаждения. В образовании градиентных наночастиц $(\text{La,Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана участвуют зародыши фазы $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.40}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые агрегируют по механизму когерентно-аккомодационного срастания (раздел 3.1.2). Образовавшиеся кристаллические кластеры обладают неоднородным распределением атомов лантана и иттрия, меняющимся от центра частиц к их периферии (I'' на рис. 75). Поверх зародыша $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.40}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется градиентный слой с увеличением доли YPO_4 . Градиентный слой составляет около 50% от всей толщины частиц и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов со структурой рабдофана (подробнее на рис. 41).

Как было показано в разделе 1.2, в области температур от 100 до 250°C и давлении насыщенного водяного пара все ортофосфаты РЗЭ обладают ретроградной растворимостью, которая резко снижается с повышением температуры, и оказывается ниже, чем измеренная для гидратированных структур ортофосфатов РЗЭ, то есть для фазы со структурами рабдофана и черчита [37,244]. В связи с вышеизложенным фактом, наночастицы ортофосфатов РЗЭ в меньшей степени подвергаются растворению-перекристаллизации, в том числе в гидротермальных условиях. При использовании гидротермальной обработки (при 180-230°C в течение 2 часов) для получения частиц переменного состава в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ показано, что в зависимости от состава (II на рис. 75) обнаружена структурная трансформация частиц со структурой рабдофана в структуру монацита (для $x \leq 0.25$). В разделе 3.1.1 на примере $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ установлено, что превращения фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита начинается с образования кристаллитов этой структуры со средним размером 9-10 нм в гидротермальных условиях, что, по всей видимости, соответствует критическому зародышу структуры монацита. Образование кристаллитов структуры монацита возможно только при бóльшем значении среднего размера кристаллитов фазы со структурой рабдофана, выступающей предшественником фазы со структурой монацита (рис. 26(c,d)).

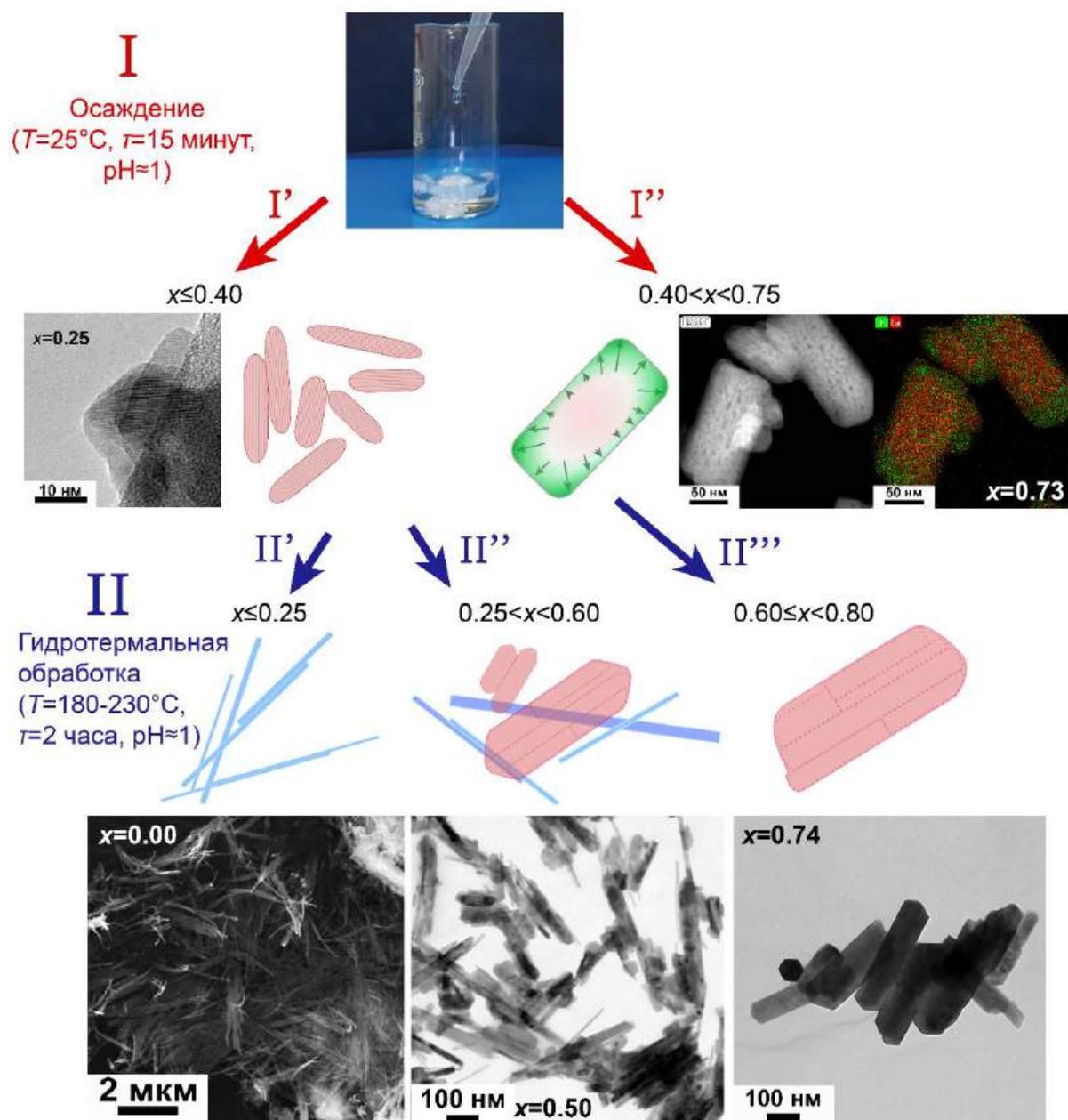


Рисунок 75. Схема образования наночастиц в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ со структурой рабдофана, полученных методом осаждения (I), и с использованием гидротермальной обработки (II)

Для образцов валового состава $0.25 < x < 0.60$ происходит частичная трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита (II'' на рис. 75) в течение 2 часов изотермической выдержки в гидротермальной среде при $180-230^{\circ}\text{C}$. Для образцов валового состава $0.60 \leq x < 0.80$ в этих же условиях трансформации не наблюдается, гидротермальная обработка способствует увеличению размера частиц и изменению их формы. Если принять во внимание тот факт, что соединения REPO_4 обладают низким произведением растворимости (для всех структурных типов), в том числе в гидротермальных средах, то увеличение размера частиц и изменение формы возможно за счет агрегации с последующей (частичной) аккомодацией сформированных на этапе осаждения наночастиц (рис. 75 этап I). Пример

ориентированного сращивания наночастиц со структурой рабдофана подробно рассмотрен в разделе 3.1.2, когда в результате ориентированного срастания нанокластеров с их аккомодационной подстройкой происходит формирования мезопористых монокристаллических частиц переменного состава $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ (рис. 53). Кроме частиц со структурой рабдофана, частицы со структурой монацита также способны к ориентированному сращиванию как в поперечном, так и продольном направлении. На рис. 76 приведен снимок наночастиц со структурой монацита, в том числе в режиме высокого разрешения, на которых показано, что частицы со структурой монацита имеют одинаковый тип и ориентацию решетки в местах состыковки отдельных наночастиц меньшего размера.

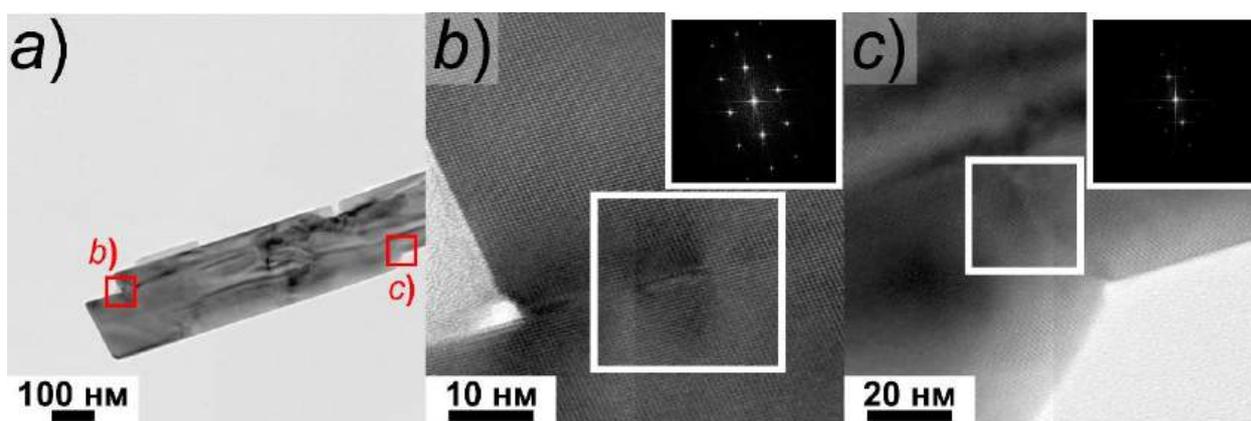


Рисунок 76. *a)* ПЭМ изображение частиц со структурами монацита в образце валового состава $x=0.74$ (получены при $230^\circ C$ в течение 7 суток) и *b, c)* снимки в режиме высокого разрешения со вставками локальной дифракции

При этом уже на этапе зародышеобразования формируются монокристаллические частицы с внутренними полостями, количество которых зависит от содержания YPO_4 в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ (рис. 77). На рис. 77(*a*) изображены наночастицы $LaPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, которые не обладают такими неоднородностями. Для наночастиц валового состава $x=0.23$ можно отметить единичные неоднородности в частицах (рис. 77(*b*)). Увеличение содержания YPO_4 до $x \approx 0.50$ приводит к появлению сразу 2-4 пустот на одну частицу со структурой рабдофана (рис. 77(*c*)) и на рис. 56(*b*) в разделе 3.1.3) при достаточно близких размерах частиц и кристаллитов с образцом $x=0.23$ (рис. 56(*d, e*)). При приближении к границе смесимости фазы со структурой рабдофана в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ равной около 0.70 мол.д. YPO_4 частицы увеличиваются в размерах (рис. 56 и 57) и в них наблюдается значительное количество пустот (закрытых пор), как представлено на рис. 77(*d*) и рис. 75(*Г'*)).

Неоднородное строение наночастиц со структурой ксенотима было обнаружено в работах [116,288,289,291–295], тогда как мезопористые частицы со структурой рабдофана были получены только в [291,295,298,299]. Проявление неоднородного контраста в частицах переменного состава на основе $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана на снимках ПЭМ может быть связано с особенностями процесса кристаллизации, идущей по механизму

когерентно-аккомодационного срастания [319]. Однако не исключено влияние электронного пучка при условии высокого вакуума на структуру рабдофана, приводящее к дегидратации структуры. При этом из-за неоднородности исходных частиц по составу (рис. 38), размеру и форме и вследствие особенностей процесса срастания кристаллических зародышей формируются монокристаллические частицы с внутренними полостями 3-6 нм. Стоит подчеркнуть, что внутренние пустоты для наночастиц со структурой монацита отсутствуют (рис. 71, рис. 73(a), рис. 78).

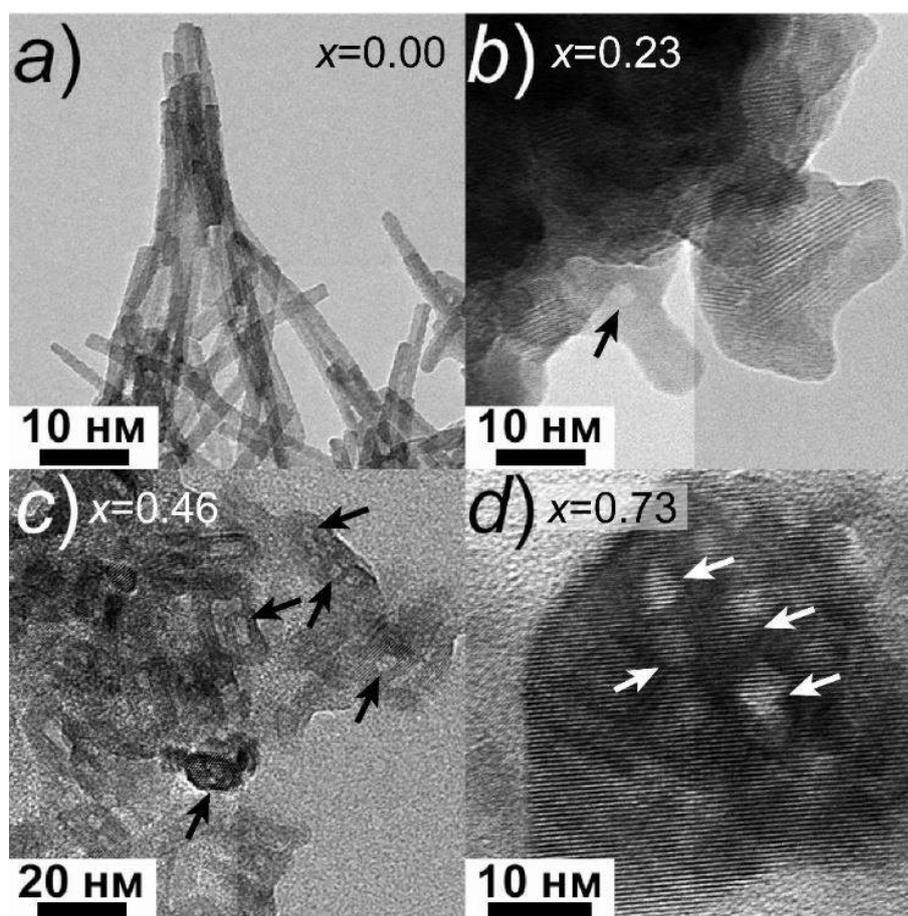


Рисунок 77. ПЭМ изображения наночастиц со структурой рабдофана, полученных методом осаждения, в зависимости от содержания YPO_4 в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$. Стрелки указывают на неоднородность кристаллической решетки в частицах

Дальнейшее увеличение продолжительности изотермической выдержки в гидротермальных условиях при $T=230^\circ C$ и $P \approx 10$ МПа приводит к трансформации фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима согласно этапам III-V на рис. 79. Продолжительность структурной трансформации, по всей видимости, связана с химическим составом фазы-предшественника: для образцов, в которых содержится $x \leq 0.25$ мол.д. YPO_4 структурная трансформация рабдофан \rightarrow монацит происходит за 2 часа при $230^\circ C$ (рис. 75 этапы I' и II'). Для образцов, в которых содержится 0.86-0.87 мол.д. YPO_4 , обнаружены сразу три фазы - со структурой монацита, рабдофана и ксенотима, обозначающие процесс структурного превращения по схеме рабдофан \rightarrow монацит, ксенотим (рис. 59). Механизм схематично

представлен на этапе III рис. 79. Наиболее продолжительное время занимает структурный переход из фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима для образцов, в которых содержится $0.25 < x < 0.80$ мол.д. YPO_4 , путем отделения первых кристаллов со структурой ксенотима на основе YPO_4 (фиолетовые кристаллы на рис. 79), в состав которых не входит $LaPO_4$, что делает вероятным образование фазы на основе монацита, обедненной YPO_4 (различные оттенки синего квазиодномерных частиц на этапе IV на рис. 79).

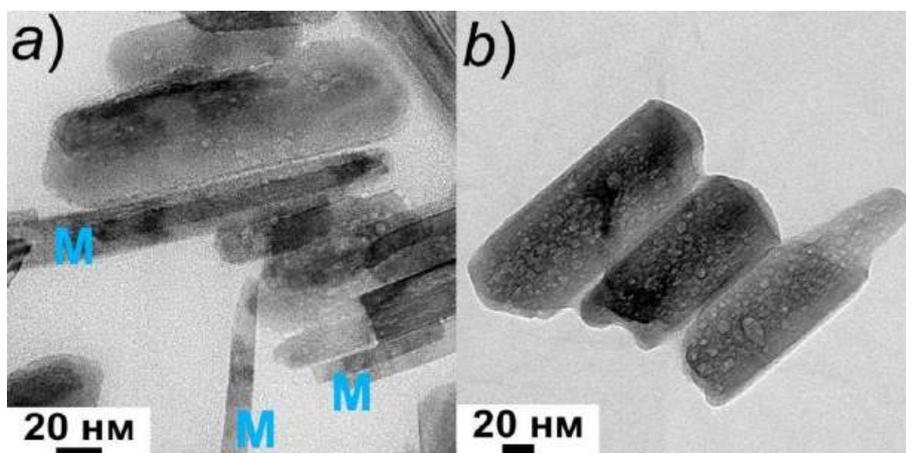


Рисунок 78. ПЭМ изображения наночастиц со структурой рабдофана и монацита, полученных в гидротермально-микроволновых условиях при $180^\circ C$ в течение 2 часов: *a*) валового состава $La_{0.50}Y_{0.50}PO_4 \cdot nH_2O$, *b*) валового состава $La_{0.26}Y_{0.74}PO_4 \cdot nH_2O$. Буква «М» обозначает частицы со структурой монацита

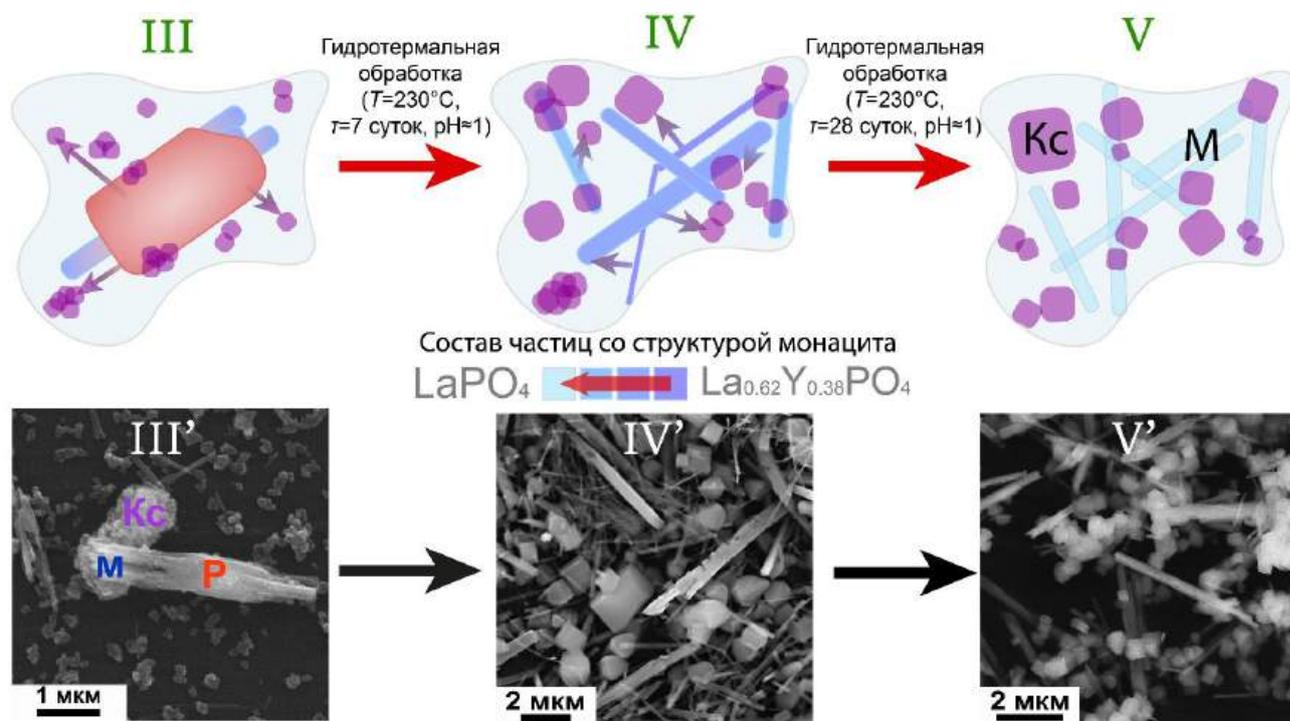


Рисунок 79. Схема структурных превращений наночастиц в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ ($0.25 < x < 1.00$) со структурой рабдофана в частицы со структурой монацита и ксенотима с гидротермальных условиях

Таким образом, можно заключить, что лимитирующей стадией структурного превращения является стадия массопереноса по поверхности сформированных наночастиц, ход которого вполне может зависеть от химического состава. На III и IV этапах показано, что кристаллы со структурой монацита постепенно обедняются компонентом YPO_4 и в условиях близких к равновесным содержат почти чистый компонент $LaPO_4$ при $230^\circ C$ в гидротермальных условиях (рис. 65). Данная схема кристаллизации отражает процесс образования ряда твердых растворов $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ ($0.25 < x < 1.00$) со структурой рабдофана и их последующую трансформацию в фазы со структурами монацита и ксенотима при $230^\circ C$ в гидротермальных условиях.

В гидротермально-микроволновых условиях при $180^\circ C$ и $P \approx 1-1.5$ МПа были получены образцы валового состава $La_{0.50}Y_{0.50}PO_4 \cdot nH_2O$ [426]. Согласно данным элементного анализа образцов определено, что соотношение элементов La:Y составляет 53:47 ($\pm 1-2\%$) ат.%, соотношение элементов (La+Y):P равно 51:49 ($\pm 2\%$) ат.%, что в пределах погрешности метода отвечает заданному по синтезу соотношению $LaPO_4:YPO_4=1:1$ и стехиометрии ортофосфата РЗЭ.

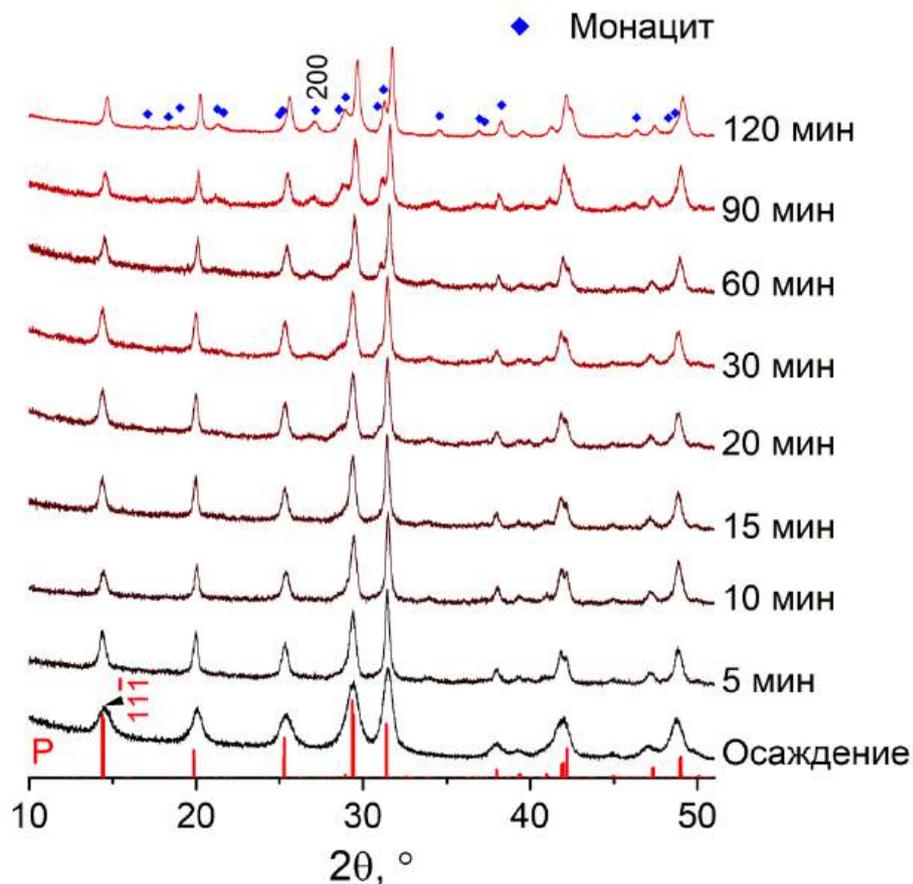


Рисунок 80. Дифрактограммы образцов валового состава $La_{0.50}Y_{0.50}PO_4 \cdot nH_2O$, полученных методом осаждения и в гидротермально-микроволновых условиях при $180^\circ C$ в течение 5-120 минут. Обозначения: вертикальные линии красного цвета (P) – рефлексы структуры рабдофана

Согласно рентгенофазовому анализу, представленному на рис. 80, фаза со структурой монацита формируется через 30 минут гидротермально-микроволнового воздействия. Фазовая

трансформация, как было сказано в разделе 3.1.3, идет более 2 часов изотермической выдержки в гидротермальных условиях, т.е. в образцах, полученных при изотермической выдержке от 30 до 120 минут, сосуществуют фазы со структурами рабдофана и монацита. При этом как фаза со структурой монацита, так и фаза со структурой рабдофана представляют собой фазы переменного состава с различным содержанием YPO_4 . Химический состав фазы со структурой монацита $La_{1-x}Y_xPO_4$ составляет около 0.25-0.28 мол.д. YPO_4 , состав фазы со структурой рабдофана $La_{1-y}Y_yPO_4 \cdot nH_2O$ более 0.47 мол.д. YPO_4 [426].

Данные ПЭМ для образцов, полученных в течение 20, 30 и 120 минут изотермической выдержки в гидротермально-микроволновых условиях, приведены на рис. 81. Анализ данных ПЭМ показывает, что частицы со структурой рабдофана в образцах валового состава $La_{0.50}Y_{0.50}PO_4 \cdot nH_2O$ в области существования одной кристаллической фазы (после гидротермальной обработки в течение 20 мин), имеют характерную форму коротких стержней со средней толщиной 20-30 нм и длиной, варьирующейся в диапазоне 25-100 нм (рис. 81(a,b)). Наночастицы рабдофана такой же морфологии можно наблюдать и на снимках ПЭМ образцов после гидротермальной обработки с изотермической выдержкой 30 и 120 минут (рис. 81(c,e)). Вместе с тем, после гидротермальной обработки в течение 30 и 120 минут, когда в образцах появляется фаза со структурой монацита (рис. 80), хорошо видны длинные и тонкие наностержни (рис. 81(c,e)).

На рис. 81(b,d,f) отмечены межплоскостные расстояния, соответствующие фазам со структурами рабдофана и монацита. Как было показано на рис. 49(c) в разделе 3.1.3, длинная сторона стержневидных наночастиц со структурой рабдофана направлена по нормали к плоскостям (400). На рис. 81(d) можно видеть сопряжение квазиодномерной частицы со структурой монацита с наночастицей со структурой рабдофана под углом $\approx 40-41^\circ$: плоскость (11 $\bar{1}$) структуры монацита сопряжена с плоскостью (20 $\bar{2}$) частицы со структурой рабдофана. По данным ПЭМ можно заключить, что увеличение размера наночастиц (длины наностержней) со структурой монацита после стадии их формирования из наночастиц со структурой рабдофана также как и увеличение толщины стержнеобразных частиц со структурой рабдофана может происходить путем их ориентированного срастания с аккомодационной подстройкой в областях состыковки кристаллов, как показано на вставке рис. 81(f). Следует отметить, что подробный механизм роста частиц коррелирует с тем фактом, что, как известно, растворимость ортофосфатов РЗЭ в водных растворах, даже в гидротермальных флюидах, пренебрежительно мала [37,135,151,243,244]. В таких случаях сложно рассчитывать на рост частиц по механизму Оствальдского созревания. Другим фактором в обосновании указанного выше механизма роста наночастиц со структурой монацита можно привести тот факт, что образующиеся нанокристаллы монацита при трансформации из фазы со структурой рабдофана имеют схожую кристаллографическую ориентацию, что облегчает их когерентное срастание.

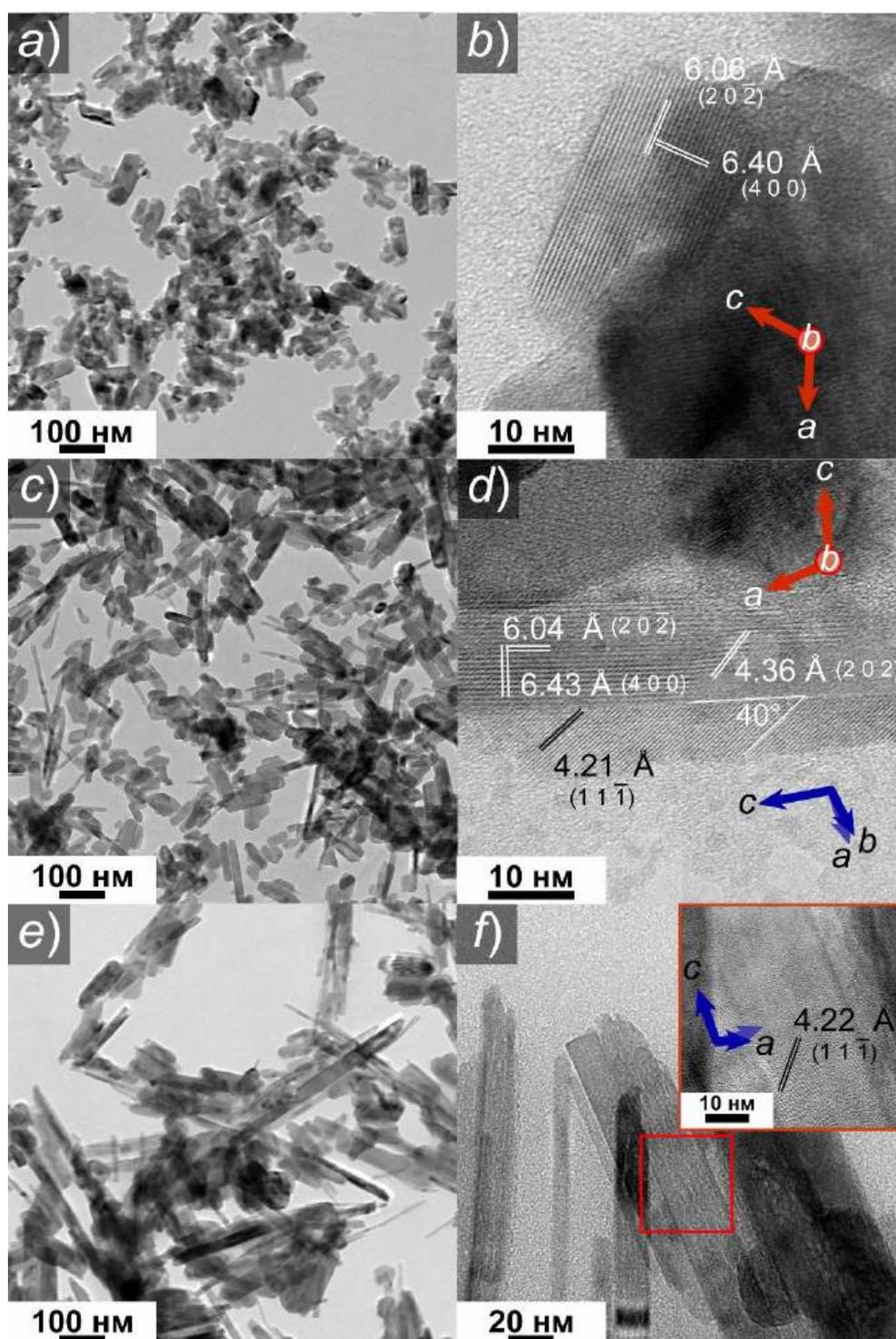


Рисунок 81. ПЭМ изображения наночастиц валового состава $\text{La}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученные с использованием гидротермально-микроволновой обработки в течение: *a,b*) 20 минут, *c,d*) 30 минут, *e,f*) 120 минут изотермической выдержки. Обозначения: красные оси координат отображают пространственное расположение элементарной ячейки структуры рабдофана (пр. гр. C_2), синие оси координат – пространственное расположение элементарной ячейки структуры монацита. Оси координат пространственных ячеек рабдофана и монацита относятся к частицам, для которых указаны соответствующие межплоскостные расстояния

3.1.5 Фазовые равновесия, расчет диаграммы состояния в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$

Приготовленные на первом этапе с использованием метода осаждения нанодисперсные порошки прессовались в таблетки и термообрабатывались в атмосфере воздуха при 1000°C в течение 7 суток, при 1200°C в течение 5 суток и при 1400°C в течение 2 суток. По результатам элементного анализа мольное соотношение $(\text{La}+\text{Y}):\text{P}$ близко к соотношению 1:1 и отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Далее для обозначения образцов используется экспериментально определенный валовый состав (x мол.д. ортофосфата иттрия) в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$. Результаты элементного анализа, отображающие содержание YPO_4 в системе, приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$ после термообработки

Состав до отжига (x), мол.д.	Состав образцов после отжига (x), мол.д.		
	при 1000°C в течение 7 суток	при 1200°C в течение 5 суток	при 1400°C в течение 2 суток
0.00	0.00	0.00	0.00
0.24 ± 0.03	0.25 ± 0.02	0.17 ± 0.04	0.24 ± 0.02
0.47 ± 0.04	0.50 ± 0.02	0.50 ± 0.08	0.41 ± 0.06
			0.46 ± 0.07
0.73 ± 0.03	0.71 ± 0.04	0.78 ± 0.10	0.74 ± 0.03
0.85 ± 0.02	0.89 ± 0.04	0.85 ± 0.08	0.90 ± 0.04
1.00	1.00	1.00	1.00

Результаты рентгеновской дифракции образцов после термообработки образцов на воздухе при 1000°C приведены на рис. 82. Результаты рентгеновской дифракции образцов после термообработки образцов на воздухе при 1200°C и 1400°C приведены на рис. 83 и рис. 84, соответственно. Как и в случае гидротермальной обработки (раздел 3.1.3), так и при твердофазном синтезе образцов, в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ обнаружен распад фазы со структурой монацита на два состава с различным содержанием YPO_4 (при $T=1000^\circ\text{C}$ и $T=1200^\circ\text{C}$) и фазу со структурой ксенотима.

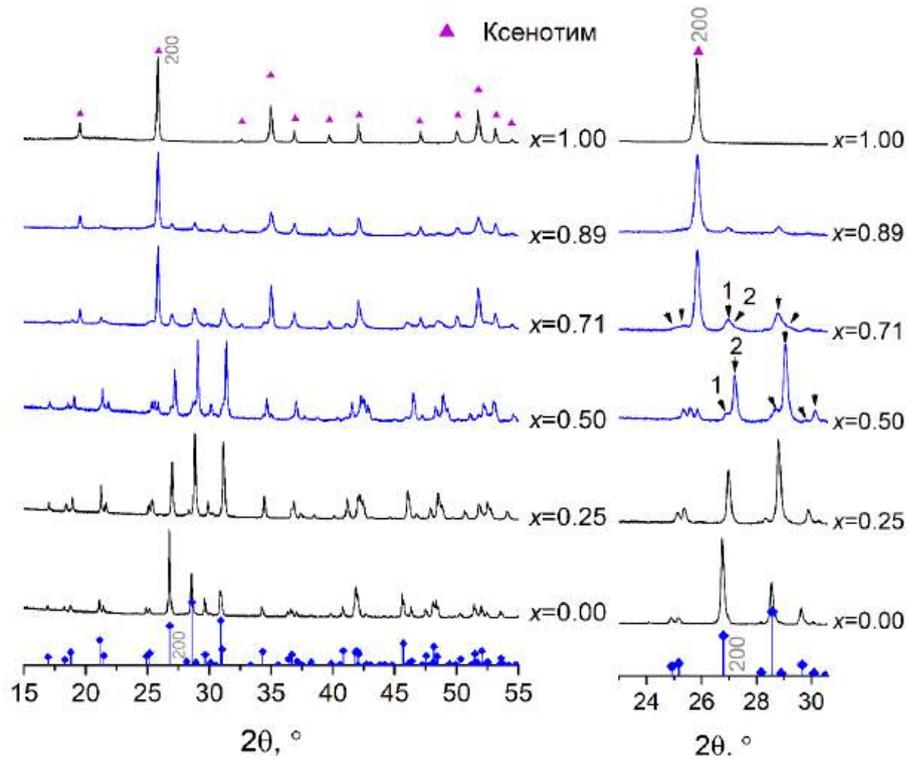


Рисунок 82. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 1000°C в течение 7 суток. Справа – увеличенный масштаб. Обозначения: вертикальные линии синего цвета – структура монацита, 1 и 2 – расщепление фазы со структурой монацита на два различных состава

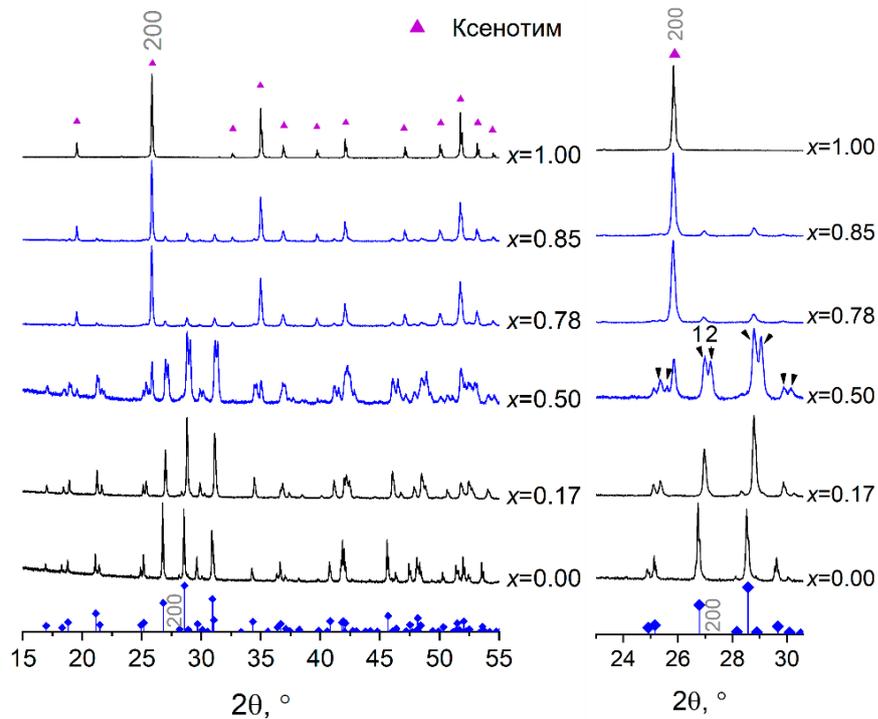


Рисунок 83. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 1200°C в течение 5 суток. Справа – увеличенный масштаб. Обозначения: вертикальные линии синего цвета – структура монацита, 1 и 2 – расщепление фазы со структурой монацита на два различных состава

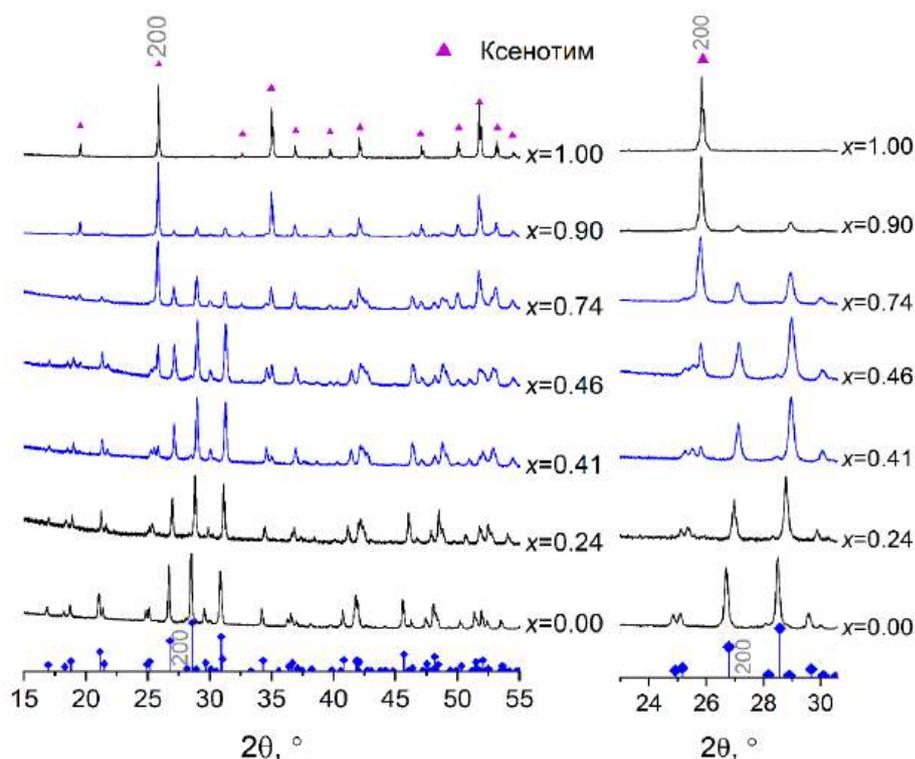


Рисунок 84. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 1400°C в течение 2 суток. Обозначения: вертикальные линии синего цвета – структура монацита

Соотношение фаз и изменение объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, фаз со структурами монацита и ксенотима для образцов после термообработки приведены на рис. 85. На рис. 85(a,b) приведены данные о соотношении фаз и изменении объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), для фаз со структурами монацита и ксенотима после отжига при $T=1000^\circ\text{C}$ в течение 7 суток. Термообработка образцов приводит к образованию твердого раствора на основе фазы монацита с долей YPO_4 до 0.25 мол.д. Для образцов валового состава $x=0.50$ и $x=0.71$, содержащих фазу со структурой рабдофана после осаждения (рис. 57(a)), наблюдается образование двух фаз со структурой монацита различного состава и фазы со структурой ксенотима на основе YPO_4 . Полученные данные отличаются от приведенных в [189,200], где наблюдалось формирование фазы со структурой монацита только одного состава и фазы со структурой ксенотима. Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита определялось по линейной зависимости V/z от x , согласующейся с правилом Ретгерса [447], и составило около 0.15 мол.д. и 0.40 мол.д. Для образца валового состава $x=0.90$ фиксируется фаза со структурой монацита только одного состава, что указывает на более близкое к равновесию состояние.

Соотношение фаз и изменение объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, фаз со структурой монацита и ксенотима после отжига при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение 5 суток приведены на рис. 85(c,d). В результате термообработки образцов валового состава $x=0.78$ и $x=0.85$ мольная доля YPO_4 в твердом растворе со структурой монацита близка к

0.16, а растворимости LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима не наблюдается. Для образца валового состава $x=0.50$ доля фазы со структурой монацита уменьшается с 90% до 50% по сравнению с образцом того же состава, отожженным при 1000°C , вследствие структурного превращения в фазы со структурами ксенотима и монацита, имеющего состав более близкий к равновесному.

На рис. 85(e,f) приведены соотношения фаз в образцах после отжига при $T=1400^\circ\text{C}$ в течение 2 суток и изменение объема элементарной ячейки фаз со структурами монацита и ксенотима в зависимости от валового состава системы. Для образцов валового состава $0.41 \leq x \leq 0.90$ получена двухфазная область, состоящая из фаз со структурами монацита и ксенотима. Растворимость LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима в пределах погрешности близка к нулю. Соотношение фаз во всей двухфазной области имеет линейный характер, что отвечает характеру равновесного соотношения фаз в системе.

Как было показано в разделе 3.1.3 на рис. 65, в гидротермальных условиях при $T=230^\circ\text{C}$ в течение 28 суток формируется фаза со структурой ксенотима близкая по составу к чистому YPO_4 и фаза со структурой монацита с содержанием YPO_4 около 0.03 мол.д. На основании данных, полученных для образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ с использованием гидротермальной обработки, можно говорить об отсутствии смесимости компонентов LaPO_4 и YPO_4 со структурами монацита и ксенотима, соответственно, друг в друге. Отсутствие растворимости LaPO_4 в фазе со структурой ксенотима на основе YPO_4 подтверждают данные РЭМ изображений в BSE-режиме (рис. 86). Темная область соответствует фазе со структурой ксенотима на основе YPO_4 (более легкой по молярной массе или эффективному номеру Z), светлые области, напротив, содержат более тяжелые атомы и могут быть приписаны фазе переменного состава со структурой монацита. Стоит отметить, что в образце с эквимоллярным содержанием катионов (рис. 86(a)) присутствует два твердых раствора со структурой монацита различного состава (рис. 85(d)), что, по всей видимости, сказывается на относительной яркости фазы со структурой монацита (темнее, чем на рис. 86(b,c)).

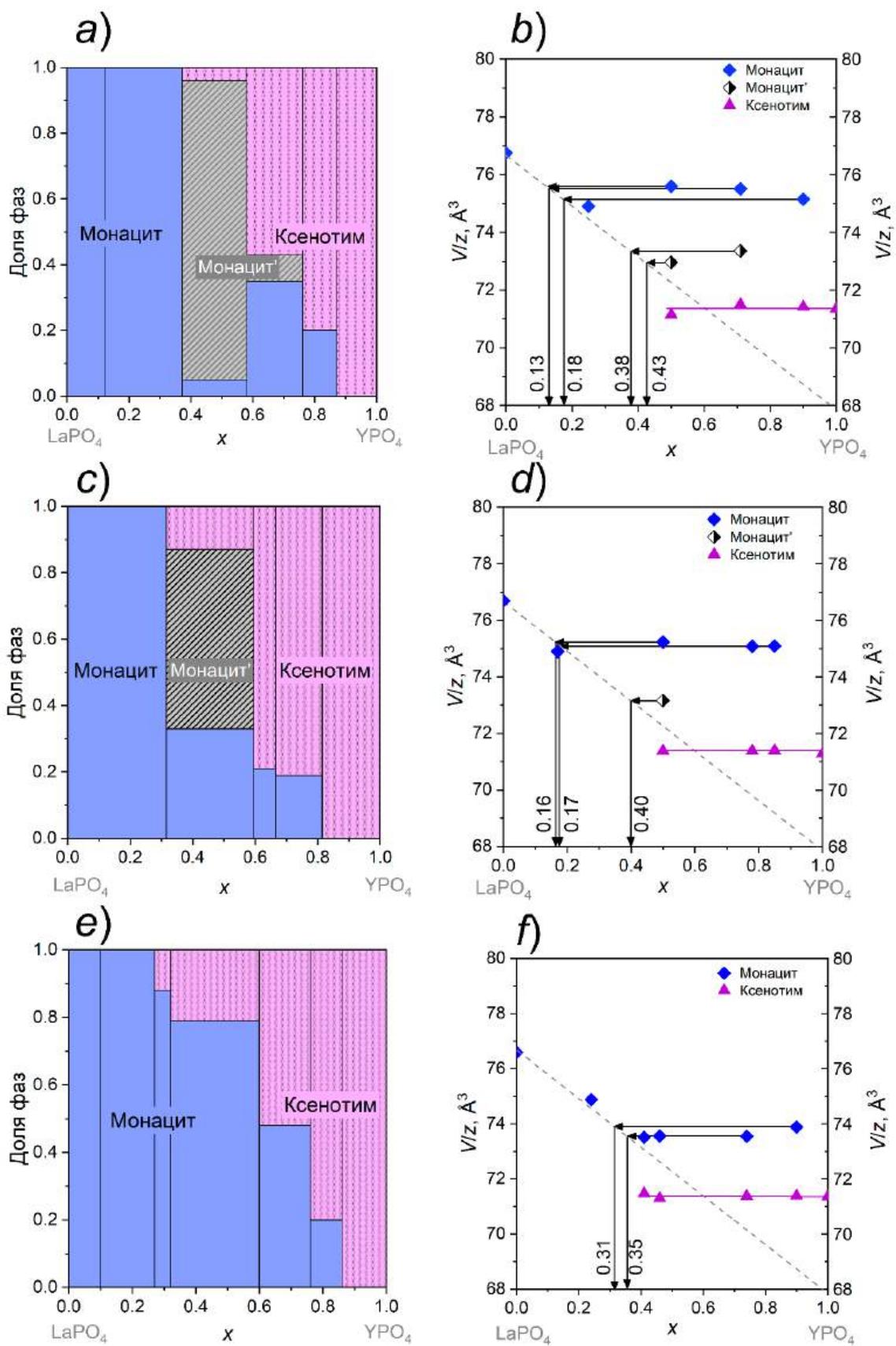


Рисунок 85. Соотношение фаз и зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, от валового состава системы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4$ после

отжига: *a, b*) при 1000°C в течение 7 суток, *c, d*) при 1200°C в течение 5 суток, *e, f*) при 1400°C в течение 2 суток

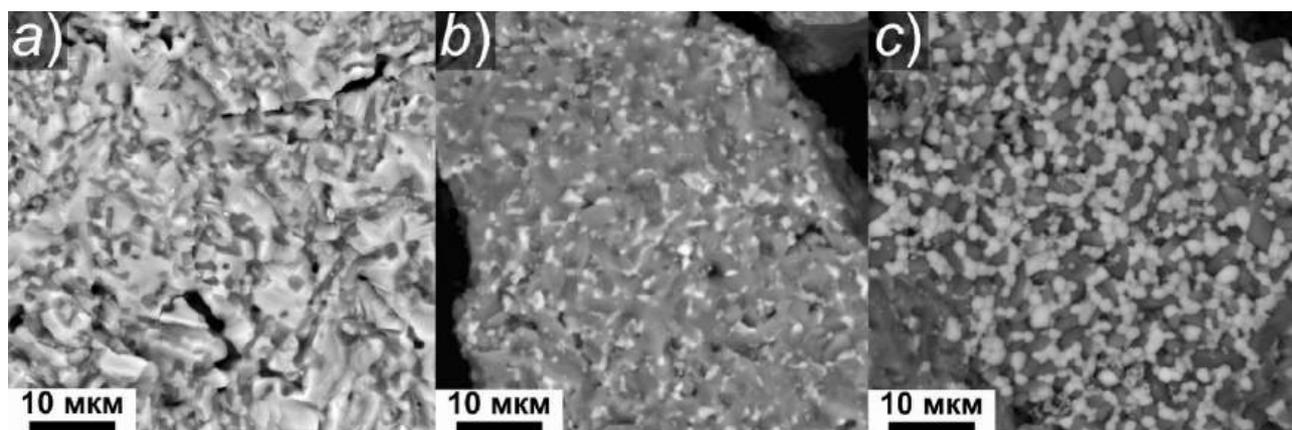


Рисунок 86. Снимки РЭМ (в BSE-режиме) микроструктуры образцов, термообработанных при 1200°C в течение 5 суток, валового состава: *a*) $x=0.50$, *b*) $x=0.78$, *c*) $x=0.85$

На основании данных об изотермических разрезах и соответствующих им равновесных составах (таблица 5) определены параметры термодинамической модели в приближении модели регулярных растворов для фазы переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ со структурой монацита. Параметры субрегулярной модели для этой фазы, определенные с учетом соотношений энергетической модели В.С. Урусова для энтальпии смешения [421] в варианте их полиномиального представления [422,423] составляют $Q_1^{\text{Mon}}=20.75\pm 2.90$ кДж/моль и $Q_2^{\text{Mon}}=18.55\pm 1.78$ кДж/моль. Для мольной энергии Гиббса гипотетического превращения $\Delta \bar{G}_{m,1}^{\text{Xen} \rightarrow \text{Mon}}$ получено следующее значение: 6.84 ± 0.64 кДж/моль.

С использованием выражений (17) и (18), представленных в разделе 2.3, и полученных значений параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ построена диаграмма фазовых равновесий и определены положения метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита (рис. 87). Расчетные координаты эвтектической точки в системе соответствуют значениям $x_{\text{эвт}}=0.560$ мол.д. YPO_4 , $T_{\text{эвт}}=1820^\circ\text{C}$. Критическая точка метастабильного расслаивания фазы со структурой монацита по данным термодинамического расчета соответствует значениям $x_{\text{кр}}=0.541$ мол.д. YPO_4 , $T_{\text{кр}}=931^\circ\text{C}$ [431].

Следует отметить, что сравнение рассчитанного значения температуры эвтектики - $T_{\text{эвт}}=1820^\circ\text{C}$, с экспериментально полученным методом ВПА значением - $1850\pm 35^\circ\text{C}$ показывает достаточно высокую степень их взаимного соответствия. Так как при параметризации термодинамических моделей экспериментальные данные о температуре эвтектики не использовались, то вышеуказанный факт может служить подтверждением достаточно высокой точности расчетных данных о равновесии фаз в данной системе, по крайней мере в высокотемпературной области.

Таблица 5. Экспериментальные данные по пределам растворимости YPO_4 в фазе со структурой монацита и $LaPO_4$ в фазе со структурой ксенотима в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4$

№ обр.	$T, ^\circ C$	$t, \text{сут}$	Содержание YPO_4 в фазе со структурой монацита, мол.д.	Содержание $LaPO_4$ в фазе со структурой ксенотима, мол.д.	Источник
1	230	28	0.03	Отсутствует	Данная работа
2	1000	4.167	0.12	<0.01	[189]
3	1000	7	0.13	Отсутствует	Данная работа
4	1200	1.667	$\approx 0.23 / 0.23$	<0.01 / ≈ 0.006	[200,201]
5	1200	5	0.16	Отсутствует	Данная работа
6	1400	0.042	0.29	≈ 0.02	[189]
7	1400	2	0.31	Отсутствует	Данная работа
8	1500	1.667, 11.458	$\approx 0.38 / 0.37$	<0.01 / ≈ 0.012	[200,201]
9	1590	14.750	>40 / 0.41	<0.01 / ≈ 0.014	[200,201]
10	1600	8	0.42	Данных нет	[189]

Показателем приемлемой точности расчетных значений пределов растворимости компонентов в низкотемпературной области является близость результатов расчета и экспериментальных данных о растворимости фосфата иттрия в фазе со структурой монацита в гидротермальных условиях – при $T=230^\circ C$ (рис. 65), которые также не были использованы для определения параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз.

Следует отметить, что завышенные по сравнению с расчетом экспериментальные значения температуры солидуса твердого раствора со структурой монацита могут быть связаны со сложностью фиксации начала плавления методом ВПА в условиях близости значений температур солидуса и ликвидуса и с высокой испаряемостью компонентов фосфатного расплава.

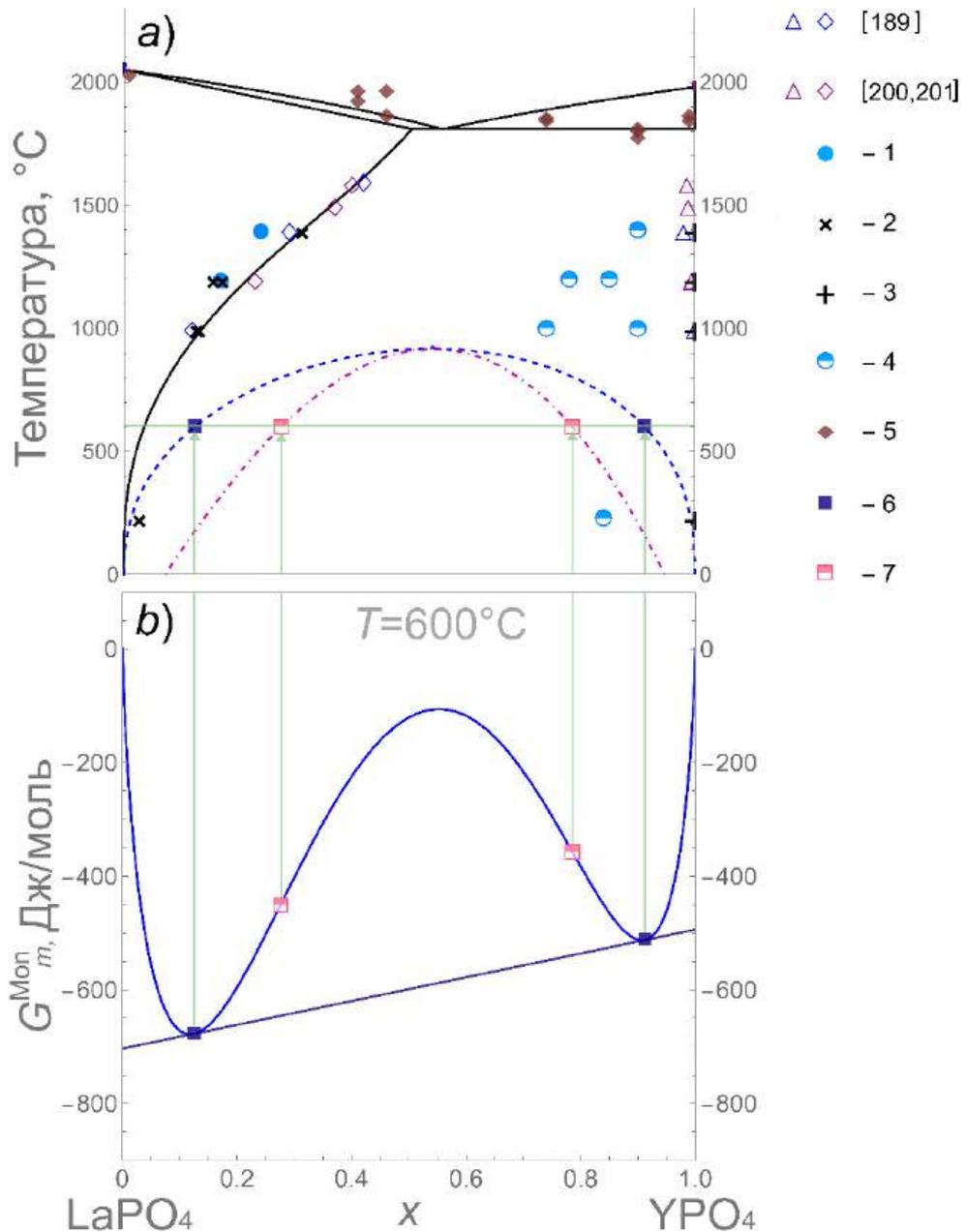


Рисунок 87. а) Диаграмма состояния системы LaPO₄-YPO₄ [431]. Сплошная кривая – термодинамически оптимизированная диаграмма фазовых равновесий, пунктирная линия – метастабильная бинодаль – гипотетическое расслаивание фазы со структурой монацита, точка-пунктирная кривая – спиnodальный распад фазы со структурой монацита. Экспериментальные данные: 1 – однофазный состав со структурой монацита, 2 – равновесный состав на основе фазы со структурой монацита, 3 – равновесный состав со структурой ксенотима, 4 – валовый состав образцов в двухфазной области, 5 – температура начала плавления твердой фазы, определенная методом ВПА. Расчетные данные: 6 – точки метастабильной бинодали для фазы со структурой монацита при $T=600^\circ\text{C}$, 7 – точки спиnodального распада для фазы со структурой монацита при $T=600^\circ\text{C}$, б) Кривая мольной энергии Гиббса смешения фазы со структурой монацита с общей касательной к кривой: x – мол.д. YPO₄, G_m^{Mon} – мольная энергия смешения Гиббса фазы со структурой монацита (субрегулярная модель), Дж/моль

Таким образом, в рамках рассмотренного подраздела определено влияние способа и условий синтеза на формирование наночастиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана и монацита [428], кроме этого исследовано реологическое поведение золя на основе $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученного методом осаждения в микрореакторе со сталкивающимися струями, согласно которому золь на основе ортофосфата лантана можно считать структурированной тиксотропной системой способной к самовосстановлению [324,363]. В подразделе изложены основные корреляции между способом и условиями синтеза, составом и фазообразованием системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, в результате которых предложена схема формирования градиентных наночастиц переменного состава $(\text{La,Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученных методом осаждения [433], результаты рентгеноструктурного анализа наночастиц со структурой рабдофана после гидротермально-микроволнового синтеза, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии [390], и схема структурных трансформаций частиц переменного состава со структурой рабдофана в условиях методов «мягкой химии» [426,429]. В результате исследования фазообразования с использованием твердофазного синтеза получена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ [431].

3.1.6 Строение, свойства и перспективы применения материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита

Поликристаллические предкерамические нанодисперсные порошки со структурой монацита состава $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ были синтезированы с использованием метода гидротермальной обработки соосажденных ортофосфатов лантана и иттрия в течение 2 часов при 230°C (раздел 2.1.3). Элементный анализ показал, что атомное соотношение элементов $(\text{La+Y})\text{:P}$ составляет 48:52 ($\pm 1\text{-}2\%$), атомное соотношение La:Y составляет 9:1 ($\pm 1\text{-}2\%$), т.е. в пределах погрешности метода можно считать его отвечающим стехиометрии $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$. Спекание спрессованных таблеток проводили в режиме «отжиг-закалка» в платиновом тигле, который помещали в нагретую печь при $T=1000, 1100, 1200, 1300$ и 1400°C на 20 минут (раздел 2.1.6)

Данные порошковой рентгеновской дифракции исходного порошка и спеченных из него цилиндрических таблеток приведены на рис. 88 (для обозначения образцов далее используется их температура спекания). Все образцы кристаллизуются в структуре монацита, что согласуется с данными на рис. 58). Параметры элементарной ячейки фазы монацита во всех образцах практически одинаковы и составляют $a=6.8147(25) \text{ \AA}$, $b=7.0416(50) \text{ \AA}$, $c=6.4916(50) \text{ \AA}$, $V=303.32(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{и}}=5.01 \text{ г/см}^3$.

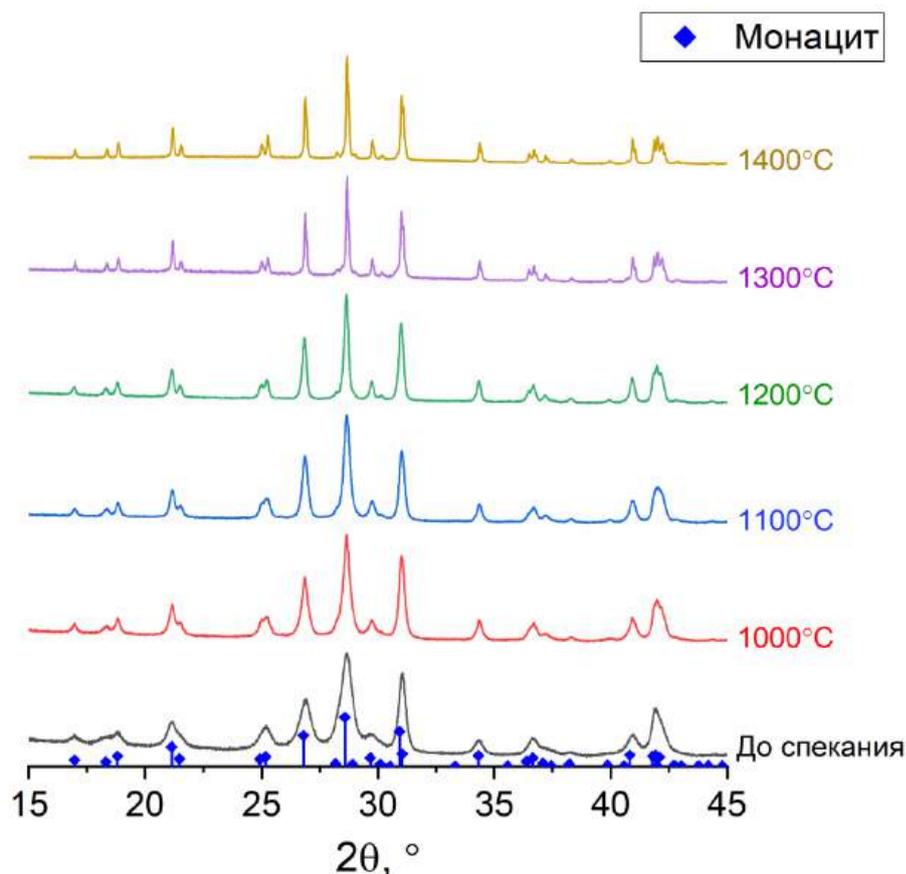


Рисунок 88. Дифрактограммы нанокристаллического образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ (до спекания) и образцов после термообработки при 1000-1400°C в течение 20 минут

На рис. 89 приведены данные зависимости среднего размера кристаллитов и распределение кристаллитов по размеру с использованием логнормального закона распределения для образца до спекания и после спекания при различных температурах. Средний размер кристаллитов фазы со структурой монацита $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ после гидротермальной обработки составляет около 16 нм (рис. 89(a)). После спекания образцов в диапазоне $T=1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ в течение 20 минут средний размер кристаллитов постепенно увеличивается до 40 нм. Повышение температуры спекания до $T=1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ приводит к резкому увеличению размера кристаллитов до 100 ± 10 нм. Полученная зависимость позволяет сделать вывод, что активно процесс спекания и роста зерен происходит в области температур $1200^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$. Согласно данным, приведенным на рис. 89(b), кристаллиты исходного порошка имеют узкое распределение по размерам. Термообработка при температурах 1000°C и 1100°C приводит к незначительному расширению кривой распределения по размерам. При термообработке при 1200°C распределение кристаллитов по размерам расширяется более заметно, а при 1300°C и 1400°C кривые распределения по размерам значительно уширяются на фоне резкого увеличения среднего значения размеров кристаллитов.

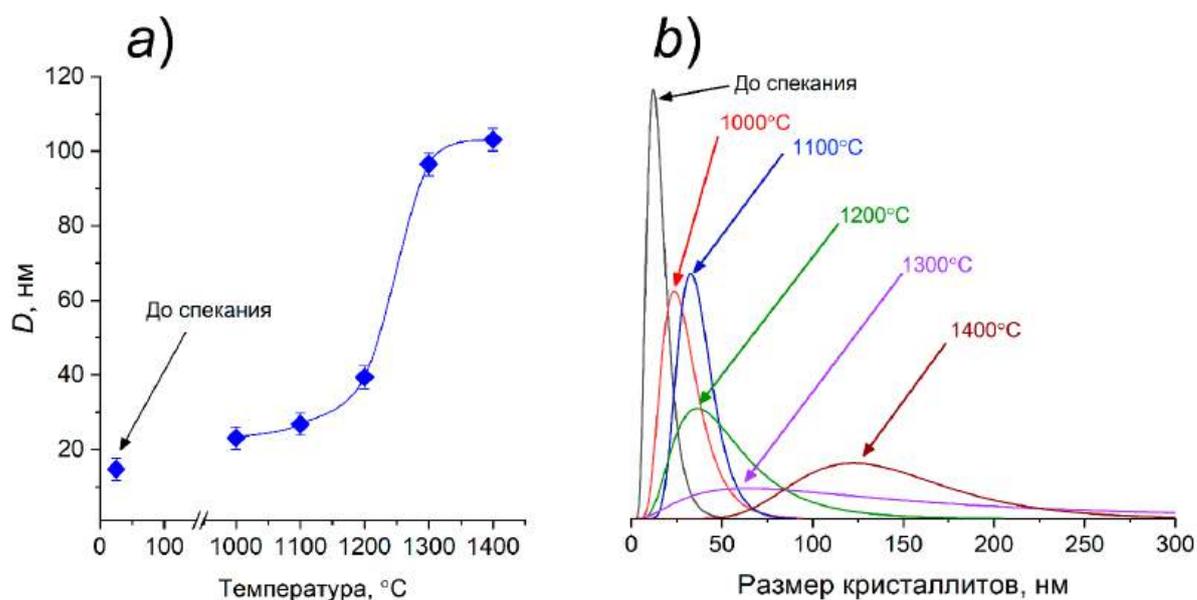


Рисунок 89. *a)* зависимость среднего размера кристаллитов и *b)* распределение кристаллитов по размерам образца $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ до спекания и образцов после термообработки при 1000-1400°C в течение 20 минут

На рис. 90 представлены снимки РЭМ сколов и шлифов образцов после спекания при $T=1000-1400^\circ\text{C}$. На изображениях сколов и шлифов образцов, полученных при 1000-1200°C, хорошо заметна волокнистая микроструктура образцов, образованная анизотропными наночастицами монацита $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$. Причем снимки сколов образцов при 1000, 1100 и 1200°C демонстрируют значительную долю пустот между хаотично уложенными агрегатами наночастиц монацита. Топография шлифов этих же образцов имеет схожий вид.

Как показано на рис. 90, микроструктура образцов, полученных при $T \geq 1300^\circ\text{C}$, отличается от образцов, полученных до значения температуры активация процессов спекания, отсутствием волокнистой структуры. Вследствие резкого увеличения площади контакта границ зерен и их перекристаллизации в образцах образуются закрытые поры. На снимке материала, полученного при $T=1300^\circ\text{C}$, размер пор варьируется в диапазоне от 50 нм до нескольким мкм, что подтверждает активное спекание данного материала. Увеличение температуры спекания до 1400°C приводит к увеличению размера пор до 3-5 мкм.

В таблице 6 приведены значения общей пористости и кажущейся плотности образцов (для предкерамического порошка и спеченных материалов). В результате сухого одноосного прессования порошка полученный материал до высокотемпературной обработки обладает общей пористостью $P=55\%$. Спекание при температурах $T \leq 1200^\circ\text{C}$ уменьшает общую пористость образцов до $P=42\%$. Полученные значения общей пористости согласуются с качественными данными РЭМ (рис. 90) для образцов, полученных при $T=1000-1200^\circ\text{C}$, на которых видна большая доля пустот между агрегатами наночастиц монацита $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$. В результате

повышения температуры спекания до $T=1300^{\circ}\text{C}$ и $T=1400^{\circ}\text{C}$ материал уплотняется до кажущейся плотности 3.65 г/см^3 , а общая пористость уменьшается до $P\approx 27\%$.

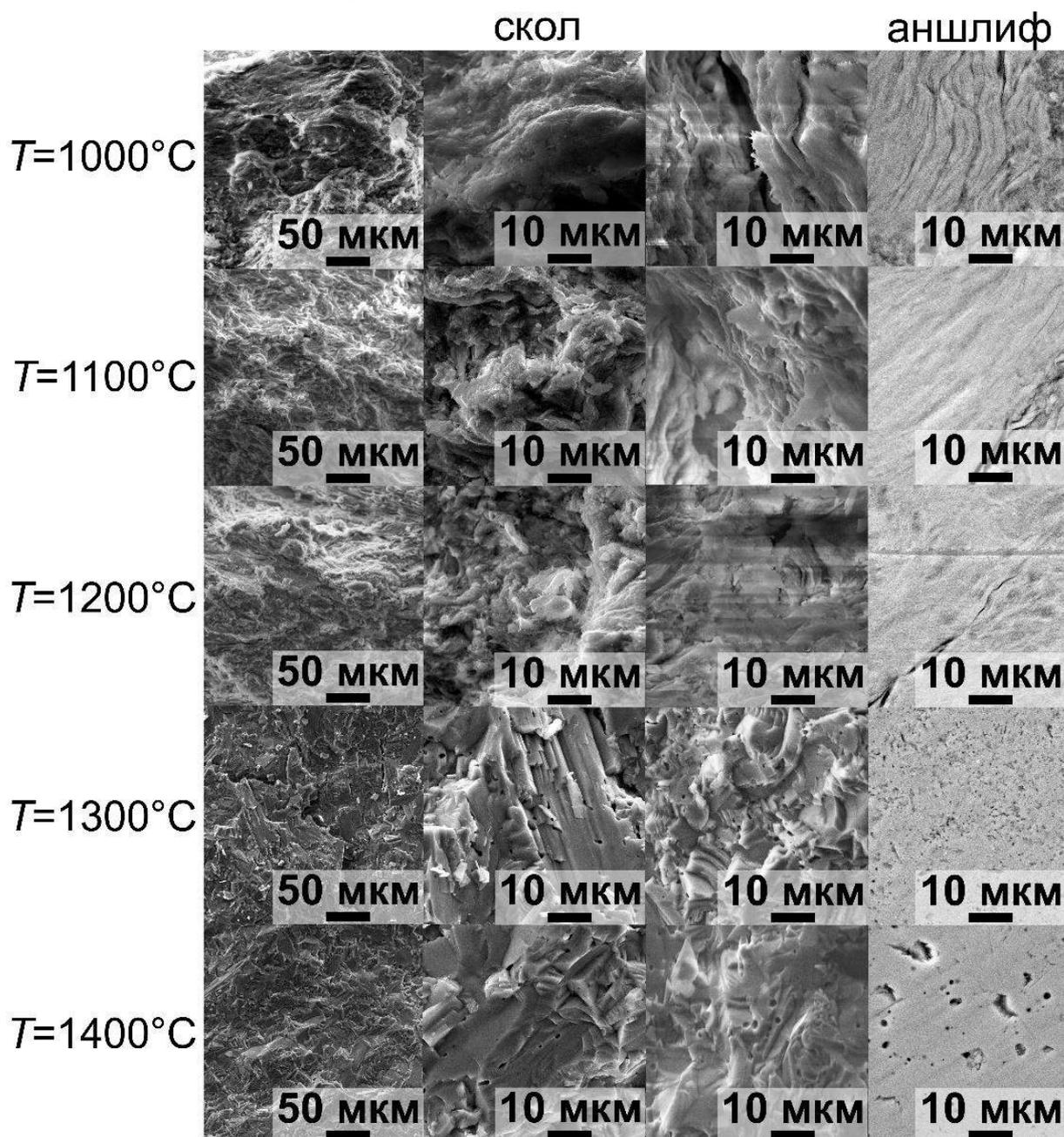


Рисунок 90. Снимки РЭМ сколов цилиндрических таблеток и аншлифов образцов, термообработанных при температурах 1000-1400°C

На рис. 91 приведена зависимость микротвердости H_v (при $T=25^{\circ}\text{C}$) от общей пористости образцов P (таблица 6). Снижение общей пористости материала с 52% до 27%, приводящее к повышению H_v с 5 ± 0.5 ГПа до 17 ± 0.5 ГПа показывает, что интенсивное спекание и повышение твердости пористых материалов на основе твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита происходит при температуре $T\geq 1300^{\circ}\text{C}$. Полученные пористые нанокристаллические материалы имеют меньшие значения микротвердости, чем известная монацитная керамика на основе ортофосфата лантана [448]. Это связано с тем, что микроструктура и функциональное

назначение этих материалов различны. Большие значения пористости и малые значения микротвердости синтезированных материалов определяются тем, что данная работа имеет целью изучение возможности получения теплоизоляционных материалов на основе фосфатов РЗЭ со структурой монацита, в отличие от указанных выше работ, сфокусированных на получении беспористых керамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов. Следует отметить, что полученный интервал температур хорошо коррелирует с значением температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы, рассчитанным по выражению, предложенному в [171], и равным $T_{m2n} \approx 1300^\circ\text{C}$ ($T_{пл} = 2072^\circ\text{C}$ для LaPO_4 [138]).

Таблица 6. Характеристики материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита

Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Кажущаяся плотность (ρ_k), г/см^3	Пористость P , %	λ ($T=25^\circ\text{C}$), $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$
До спекания (предкерамический порошок)	2.242	55.3	—
1000	2.389	52.3	0.10 ± 0.08
1100	2.767	44.8	0.34 ± 0.08
1200	2.871	42.7	0.37 ± 0.08
1300	3.627	27.6	1.09 ± 0.08
1400	3.646	27.2	1.12 ± 0.08

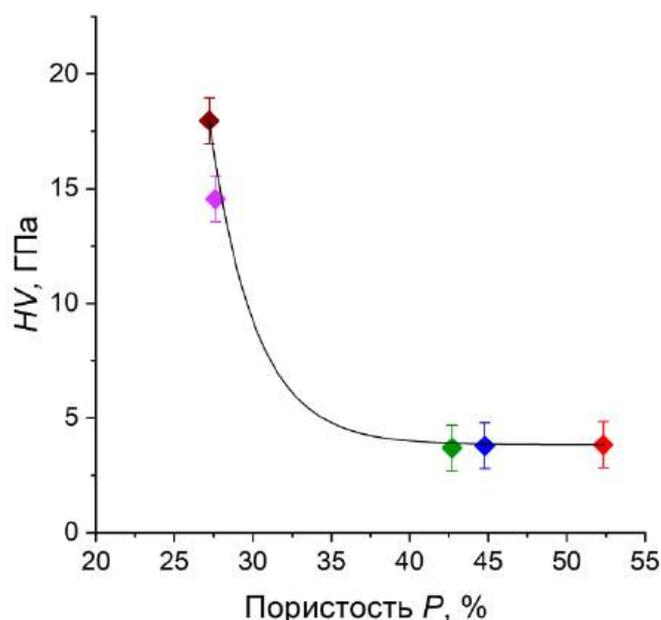


Рисунок 91. Зависимость микротвердости от общей пористости материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$

Зависимость коэффициента температуропроводности a материалов от температуры приведена на рис. 92(а). Для всех образцов свойственно уменьшение коэффициента a с ростом

температуры. Значение коэффициента температуропроводности для образцов с общей пористостью $P=52-44\%$ (таблица 6) ниже, чем для образцов с общей пористостью $P\approx 27\%$ (получены при 1300 и 1400°C). У материалов, полученных при $T=1000-1200^\circ\text{C}$, проявился почти линейный характер зависимостей температуропроводности от температуры, значения a не превышают $0.3 \text{ мм}^2/\text{с}$. В результате спекания и уплотнения материала происходит увеличение коэффициента температуропроводности a во всем исследуемом температурном диапазоне. Полученные значения зависят от общей пористости и размеров границ контакта, образованных при прессовании порошка.

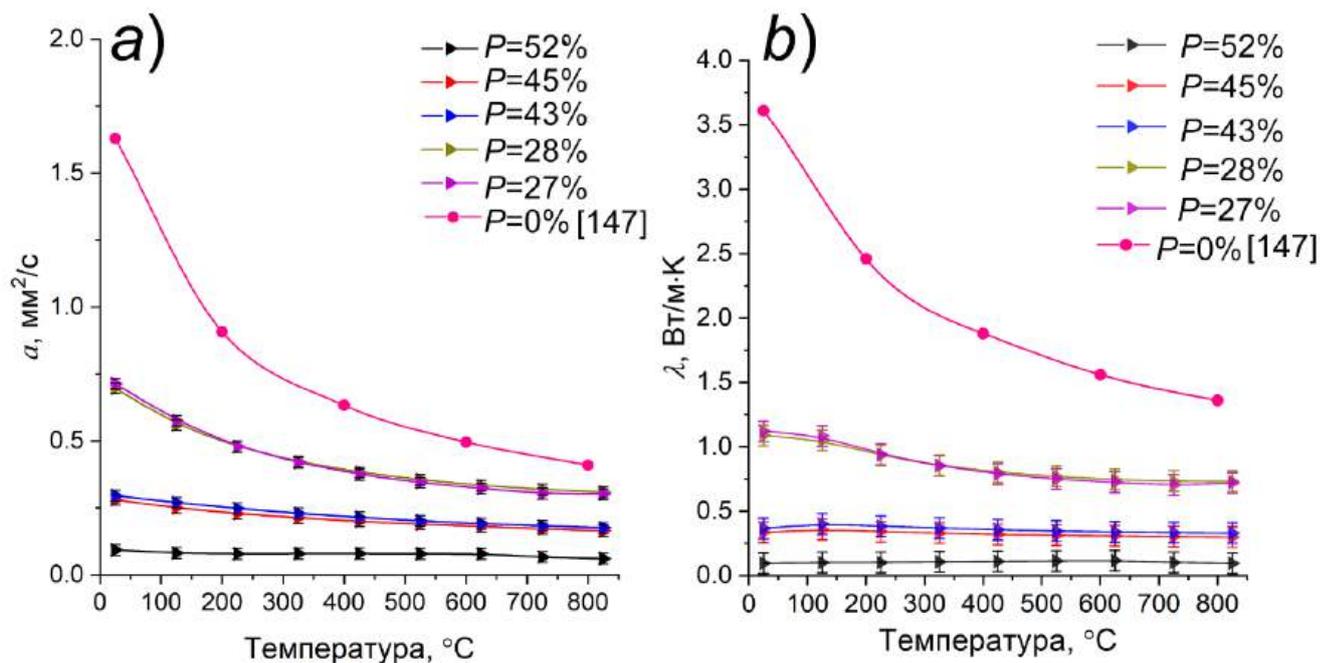


Рисунок 92. *a*) значения коэффициентов температуропроводности материалов ($a(T)$) после термообработки при температурах 1000-1400°C, *b*) значения коэффициентов теплопроводности материалов ($\lambda(T)$) после термообработки при температурах 1000-1400°C

На рис. 92(*a*) показано, что $a(T)$ для образцов, спеченных при $T=1300^\circ\text{C}$ и $T=1400^\circ\text{C}$, в пределах погрешности совпадают, что подтверждается их почти одинаковой общей пористостью $P\approx 27\%$. Наибольший коэффициент температуропроводности для полученных материалов составляет $0.70\pm 0.02 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=25^\circ\text{C}$ для образцов, полученных при $T=1300-1400^\circ\text{C}$. Значения коэффициентов температуропроводности плотных материалов на основе монацита LaPO_4 монотонно убывают с $1.629 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($T=20^\circ\text{C}$) до $0.410 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($T=800^\circ\text{C}$) [147]. Минимальное отличие значений коэффициентов a , полученных в данном исследовании, от приведенных в литературе, наблюдается при относительно высоких температурах: $a(800^\circ\text{C})=0.410 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($P_{\text{calc}}=0\%$), $a(825^\circ\text{C})=0.302\pm 0.020 \text{ мм}^2/\text{с}$ (образец, спеченный при 1400°C , $P\approx 27\%$ в данной работе). Отсюда можно заключить, что коэффициенты температуропроводности, по всей видимости, в меньшей степени зависят от общей пористости материала на основе монацита.

Значения молярной теплоемкости спеченных образцов, приведенные на рис. 93, были рассчитаны с использованием эмпирической зависимости Майера-Келли [418], коэффициенты в которой были определены по экспериментальным данным в температурном диапазоне 25-825°C ($a=143\pm 5$, $b=0.09\pm 0.01$, $c=13771\pm 5198$). Полученные значения молярной теплоемкости материала на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита выше, чем для индивидуального ортофосфата лантана той же структуры, определенные с использованием адиабатической дифференциальной сканирующей калориметрии [449] и метода лазерной вспышки [147]. Характер зависимости $C_p(T)$ вполне согласуется с данными авторов [147,449] для ортофосфата лантана со структурой монацита и для ортофосфата иттрия со структурой ксенотима [450].

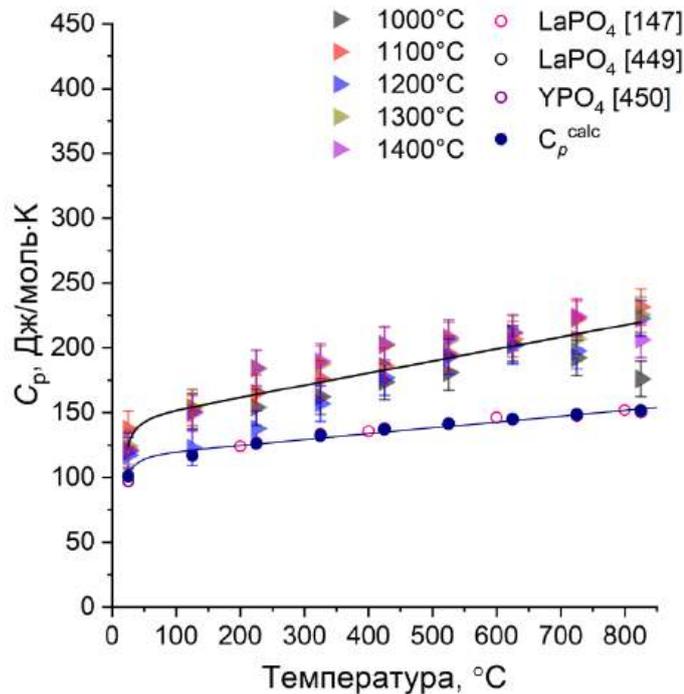


Рисунок 93. Удельная теплоемкость материалов на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита. Зависимость $C_p^{\text{calc}}(T)$ рассчитана по правилу Неймана-Коппа для соединения $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ на основании данных ДСК [449,450] (значения накладываются на зависимость $C_p^{\text{calc}}(T)$)

На основании данных [449,450] получена зависимость $C_p^{\text{calc}}(T)$ по правилу Неймана-Коппа, которая приведена на рис. 93, и использовалась для определения $\lambda(T)$ (рис. 92(b)). Новые коэффициенты эмпирической зависимости Майера-Келли для материала $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита, полученные с использованием правила Неймана-Коппа, в температурном диапазоне 25-825°C составили $a=116\pm 2$, $b=0.045\pm 0.002$, $c=10269\pm 1720$. Рассогласование экспериментальных и расчетных данных по определению молярной теплоемкости составляет от 20 до 30% с повышением температуры и вызвано, по всей видимости, погрешностью определения $C_p(T)$ методом лазерной вспышки пористых образцов.

Значения коэффициента теплопроводности λ образцов при $T=25^\circ\text{C}$ представлены в таблице 6 и в виде температурной зависимости на рис. 92(b). Уплотнение материалов на основе

$\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ за счет увеличения температуры обработки приводит к увеличению теплопроводности от $0.10 \pm 0.08 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $P=52.3\%$ до $1.12 \pm 0.08 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ с общей пористостью $P \approx 27\%$ при $T=25^\circ\text{C}$. На рис. 94 приведены зависимости значения коэффициента теплопроводности λ от общей пористости и температуры. Для определения коэффициента теплопроводности при $P=0\%$ материалов (эффективной теплопроводности) на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита использована модель Максвелла в случае изолированных пор $\lambda = \lambda_0(1 - P)^{1.5}$, применение которой ограничено значением $P < 30\%$ [451]. В случае, когда общая пористость материала более 30%, поры в материале не являются изолированными, что приводит к усложнению механизма переноса тепла через материал. Данный факт подтверждается снимками микроструктуры образцов, представленных на рис. 90, при $T=1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ ($P > 30\%$), и $T=1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ ($P < 30\%$).

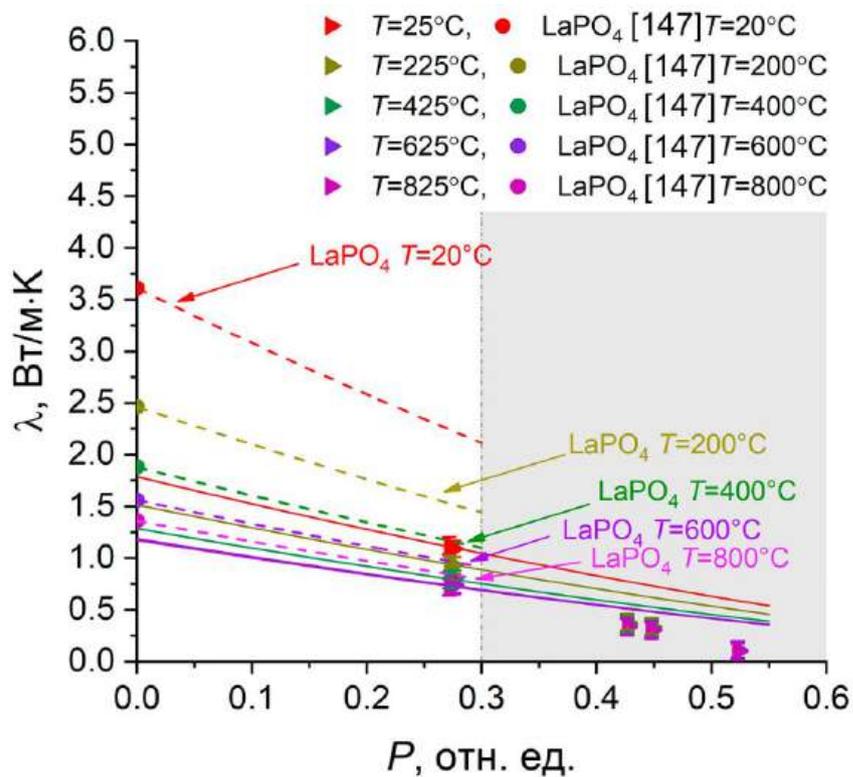


Рисунок 94. Значения коэффициентов теплопроводности материалов $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита после термообработки при температурах $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ в зависимости от общей пористости (таблица б) и температуры, серым цветом обозначена область большой пористости. Красным пунктиром показана зависимость $\lambda(P)$ при 25°C для материала на основе LaPO_4 со структурой монацита [147]

Вместе с тем, в отличие от беспористых материалов ($P=0\%$) на основе LaPO_4 со структурой монацита [147] λ_0 твердого раствора той же структуры будет иметь более низкие значения, что на качественном уровне согласуется с данными работ по получению материалов переменного состава [452–455]. В случае фазы переменного состава со структурой монацита увеличение температуры спекания до 1400°C приводит к уменьшению общей пористости

материала (примерно в два раза) и увеличению его прочности (таблица 6, рис. 91) с сохранением хороших теплоизоляционных свойств в интервале 25-820°C (рис. 92(b), рис. 94).

3.2 Фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $GdPO_4$ - YPO_4 -(H_2O)

Данный подраздел содержит основные результаты по получению наночастиц индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия в условиях методов «мягкой химии» и исследованию фазообразования в квазибинарной системе $GdPO_4$ - YPO_4 -(H_2O) в области низких и высоких температур. В подразделе обсуждается механизм структурного превращения $GdPO_4$ по пути рабдофан→монацит в гидротермальных условиях и процесс образования фазы со структурой черчита на основе $YPO_4 \cdot 2H_2O$. Приведены результаты исследования термического поведения наночастиц в квазибинарной системе $GdPO_4$ - YPO_4 -(H_2O), синтез которых осуществлялся с использованием метода осаждения и гидротермальной обработки [430,432]. В завершении подраздела изложены основные результаты по изучению фазовых равновесий в высокотемпературной области диаграммы состояния $GdPO_4$ - YPO_4 и приведены результаты исследования образцов методом Кнудсеновской эффузионной масс спектроскопии [432].

3.2.1 Формирование наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ методами осаждения и в гидротермальных условиях

Синтез ортофосфата гадолиния проводили в несколько этапов. На первом этапе было проведено осаждение $GdPO_4 \cdot nH_2O$, после чего полученная суспензия обрабатывалась в гидротермальных условиях при 230°C с различной продолжительностью изотермической выдержки. Элементный состав синтезированных образцов показал, что соотношение элементов Gd:P во всех образцах близко к 1:1, т.е. в пределах погрешности метода можно считать отвечающим стехиометрии.

Дифрактограммы образца $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученного методом осаждения и после гидротермального синтеза, приведены на рис. 95. На первом этапе с использованием метода осаждения ортофосфат гадолиния кристаллизуется в структуре рабдофана. Гидротермальная обработка суспензии приводит к трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита через 3 суток изотермической выдержки при 230°C.

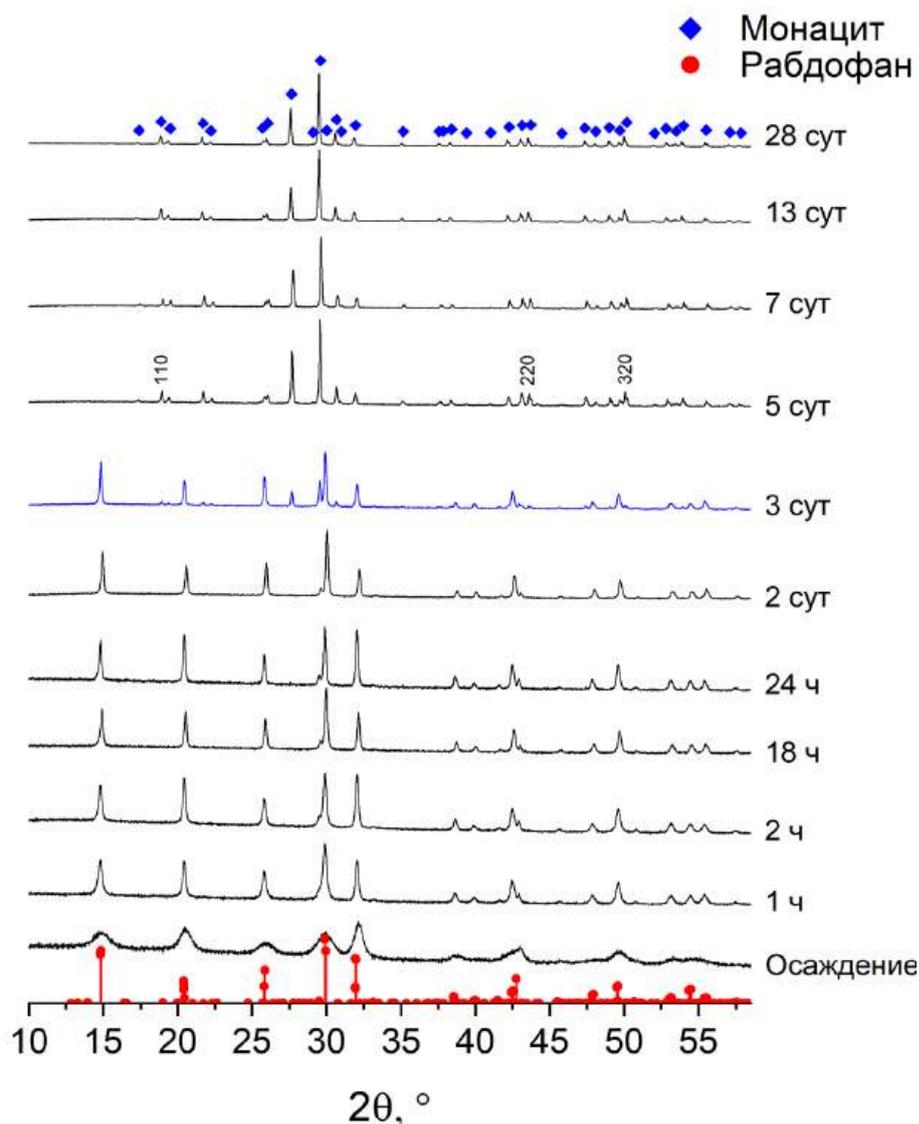


Рисунок 95. Дифрактограммы образцов $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученных методом осаждения и с использованием гидротермальной обработки при $T=230^\circ C$ с различной продолжительностью изотермической выдержки при $pH \approx 1$

На рис. 96 приведены данные о средневзвешенном значении размеров кристаллитов со структурами рабдофана и монацита и данные о доле фазы со структурой монацита в образцах $GdPO_4 \cdot nH_2O$ в зависимости от продолжительности синтеза. В отсутствие гидротермальной обработки $GdPO_4 \cdot nH_2O$ (рис. 96, 0 суток) формируется фаза со структурой рабдофана со средневзвешенным значением размеров кристаллитов $D=7 \pm 2$ нм. При использовании гидротермальной обработки с продолжительностью изотермической выдержки от 2 часов до 3 суток значение D для фазы со структурой рабдофана увеличивается до ≈ 60 нм и остается постоянным во всем временном интервале, пока существует данная фаза. Структурная трансформация из фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита начинается после гидротермальной обработки в течение 3 суток при $230^\circ C$ и, по всей видимости, завершается за 5 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде. Доля фазы со

структурой монацита в образце $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученного гидротермальной обработкой в течение 3 суток при $230^\circ C$, составляет около 19 мол. %, средневзвешенный размер кристаллитов которой составляет 89 ± 22 нм. Дальнейшее увеличение изотермической выдержки в гидротермальном флюиде приводит к небольшому увеличению значения D структуры монацита до 113 ± 41 нм (для образца, полученного в течение 28 суток изотермической выдержки).

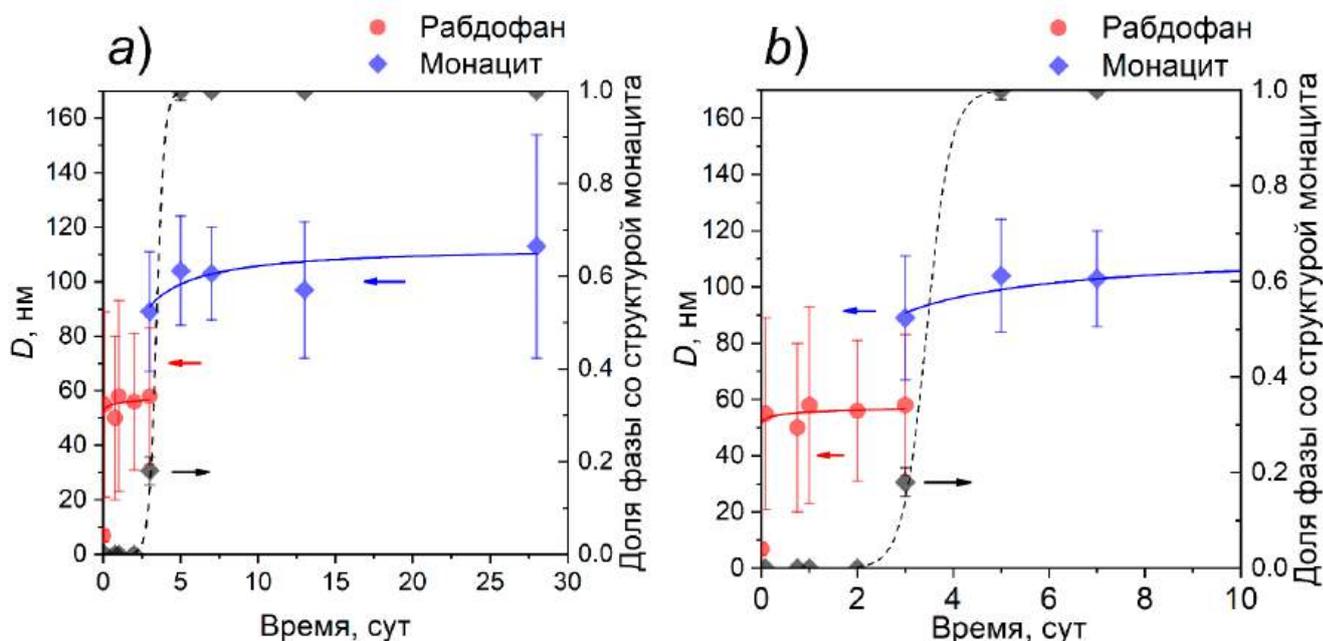


Рисунок 96. *a*) Средневзвешенные значения размеров кристаллитов (D) со структурой рабдофана и монацита и доля фазы со структурой монацита в образцах $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученных методом осаждения (0 суток) и с использованием гидротермальной обработки при $230^\circ C$ при различной продолжительности изотермической выдержки при $pH \approx 1$, *b*) Увеличенный масштаб

На рис. 97 приведены снимки ПЭМ наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученных методом осаждения с последующей термообработкой в течение 5 минут при $400^\circ C$ (рис. 97(*a-c*)), после гидротермальной обработки в течение 2 часов (рис. 97(*d-f*)) и 3 суток (рис. 97(*g-i*)).

На рисунке рис. 98 приведены полученные по данным ПЭМ распределения наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ по размерам. Наночастицы со структурой рабдофана имеют квазиодномерную морфологию, средняя толщина наночастиц, полученных методом осаждения, составляет 9 ± 2 нм (рис. 98(*a*)), после гидротермальной обработки в течение 2 часов – 33 ± 13 нм (рис. 98(*c*)). При этом средняя толщина наночастиц в образцах хорошо коррелирует со средневзвешенными значениями размеров кристаллитов (рис. 96): $D = 6 \pm 2$ нм и $D = 55 \pm 35$ нм для образцов до и после гидротермальной обработки в течение 2 часов, соответственно. Изображения, полученные в условиях темного поля (рис. 97(*b,e*)) показывают, что наночастицы со структурой рабдофана имеют монокристаллическое строение в поперечном сечении, попадая в условие Брэгговского отражения.

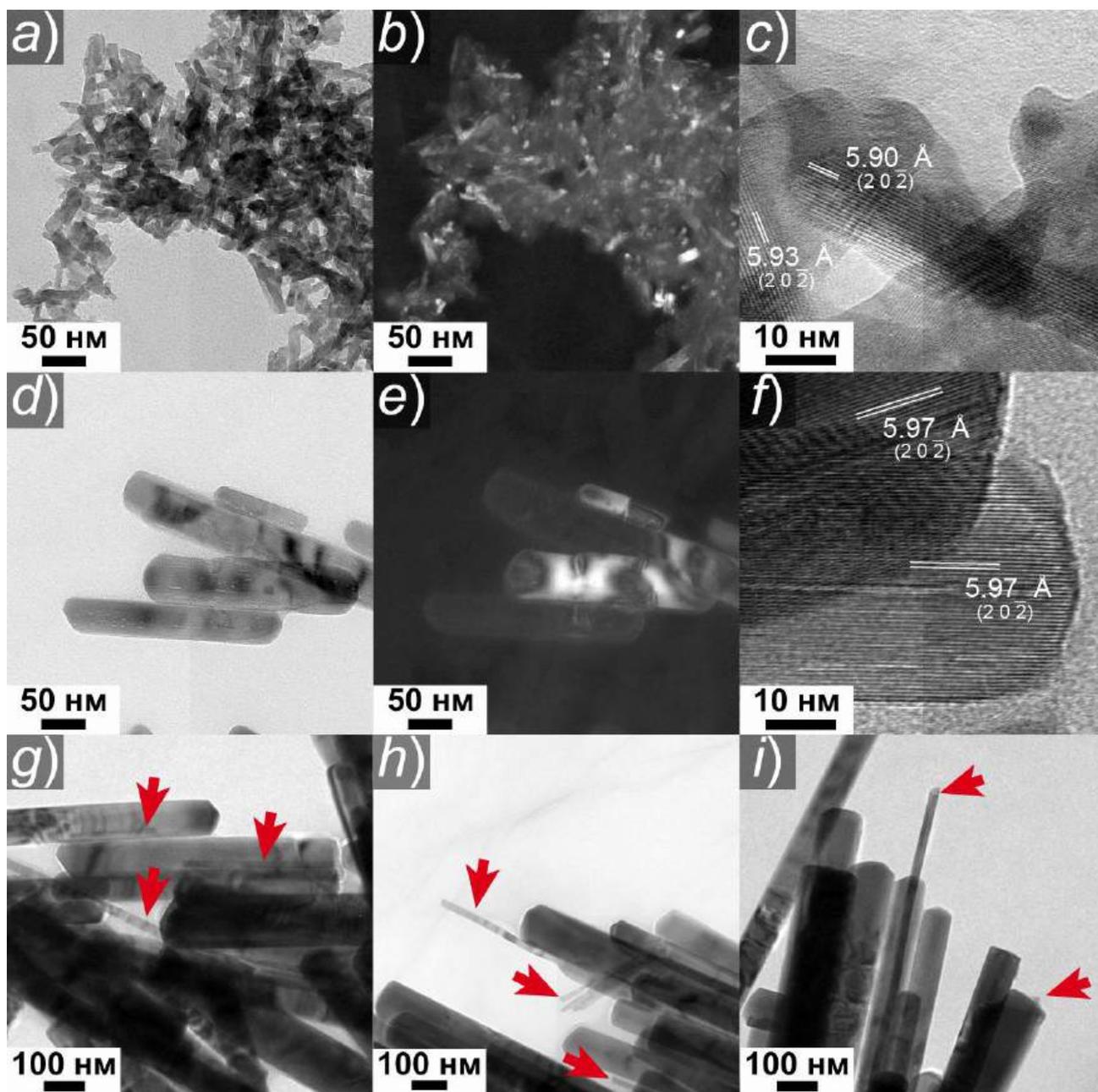


Рисунок 97. Снимки ПЭМ наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в светлом и темном поле и в режиме высокого разрешения для образцов, полученных при синтезе: *a-c*) методом осаждения (после термообработки при 400°C в течение 5 минут в атмосфере воздуха), *d-f*) в гидротермальных условиях в течение 2 часов с изотермической выдержкой при 230°C , *g-i*) в гидротермальных условиях в течение 3 суток с изотермической выдержкой при 230°C , красные стрелки указывают на частицы со структурой монацита

На рис. 97(*c,f*) приведены данные о среднем межплоскостном расстоянии для наночастиц со структурой рабдофана в режиме высокого разрешения, из которых можно определить, что длинная сторона стержневидных частиц структуры рабдофана направлена вдоль плоскостей $(20\bar{2})$ и по нормали к плоскостям (400) , как и в случае частиц $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 49) и $\text{La}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 81). Вместе с тем, на наночастицах после гидротермальной обработки

обнаружены неоднородности в кристаллической структуре (рис. 97(d-f)), которые могут быть вызваны как действием электронного пучка при изучении их строения методом ПЭМ, так и особенностями формирования частиц в гидротермальных условиях (см. подраздел 3.1.4).

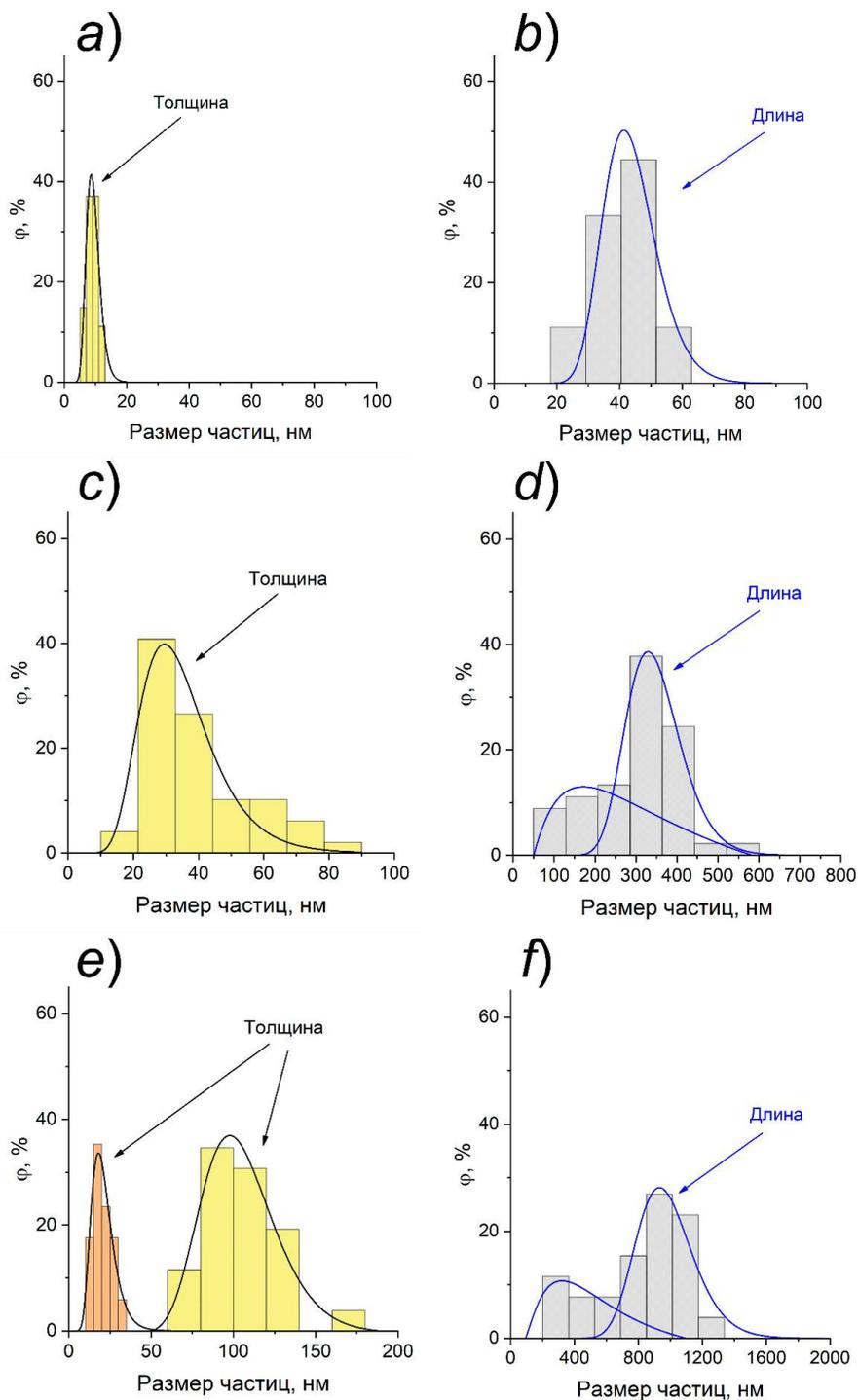


Рисунок 98. Распределение наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ по размерам (согласно снимкам ПЭМ) для образцов, полученных при синтезе: *a,b*) методом осаждения, *c,d*) в гидротермальных условиях в течение 2 часов с изотермической выдержкой при $230^\circ C$, *e,f*) в гидротермальных условиях в течение 3 суток изотермической выдержки при $230^\circ C$. На рис. 98(e) обозначена толщина квазиодномерных частиц согласно рис. 97(g-i)

Согласно данным распределения наночастиц по длине для образцов, полученных методом осаждения (рис. 98(b)) и после гидротермальной обработки в течение 2 часов (рис. 98(d)), длина частиц со структурой рабдофана после гидротермальной обработки варьируется в широком диапазоне, т.е. в образце присутствуют как частицы меньшей длины 100-200 нм (рис. 97(d)), так и более крупного размера со средним значением длины 340 ± 70 нм. Стоит отметить, что толщина частиц в данном образце (рис. 98(c)) также неоднородна, однако в образце присутствуют в основном частицы со средним значением толщины 33 ± 13 нм.

По данным рентгеновской дифракции определено, что образец $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученный гидротермальной обработкой при 230°C в течение 3 суток изотермической выдержки, содержит 19 мол.% фазы со структурой монацита (рис. 96). Как было показано ранее, морфологические признаки частиц со структурой монацита и со структурой рабдофана, полученных методами низкотемпературной химии в кислой среде, весьма похожи, все частицы являются стержнеобразными. Как показано в таблице 2 для $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, аспектное отношение наночастиц со структурой рабдофана и монацита непрерывно растет вместе с увеличением доли фазы со структурой монацита, то есть можно говорить, что в гидротермальном флюиде происходит параллельно два процесса: структурная трансформация рабдофан \rightarrow монацит и удлинение самих частиц со структурой монацита. На снимках ПЭМ (рис. 97(g-i)) образца $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного в течение 3 суток изотермической выдержки при 230°C , обнаружены тонкие стержни на поверхности более крупных частиц (красные стрелки на рис. 97(g-i)), которые имеют явно более высокое аспектное отношение, чем другие частицы. Средняя толщина тонких частиц в образце, полученном гидротермальной обработкой в течение 3 суток изотермической выдержки, составляет 20 ± 8 нм (рис. 98(e) оранжевая гистограмма), что явно меньше, чем размеры кристаллитов обеих фаз (рис. 96). В связи с этим, можно предположить, что эти более тонкие стержни являются первыми частицами со структурой монацита, формирующимися при структурном превращении рабдофан \rightarrow монацит и присутствуют в меньшем количестве в самом образце.

Снимки ПЭМ для двухфазного образца $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного в течение 3 суток изотермической выдержки при 230°C , также представлены на рис. 99. На вставке рис. 99(b) приведена локальная электронная дифракция с одной тонкой частицы, отражения которой хорошо совпадают с данными локальной дифракции на рис. 71, полученной для частиц $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4$ со структурой монацита. Согласно данным ПЭМ высокого разрешения (рис. 99(c)) в образце так же присутствуют частицы со структурой монацита большего размера. По всей видимости, принадлежность частиц к тому или иному структурному типу в двухфазном образце $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно определить по форме торцов стержнеобразных частиц: прямая/косая форма соответствует частицам со структурой монацита, напоминая в плоскости параллелепипед или параллелограмм, угловато-заостренная форма может быть отнесена к структуре рабдофана (рис. 99(c)).

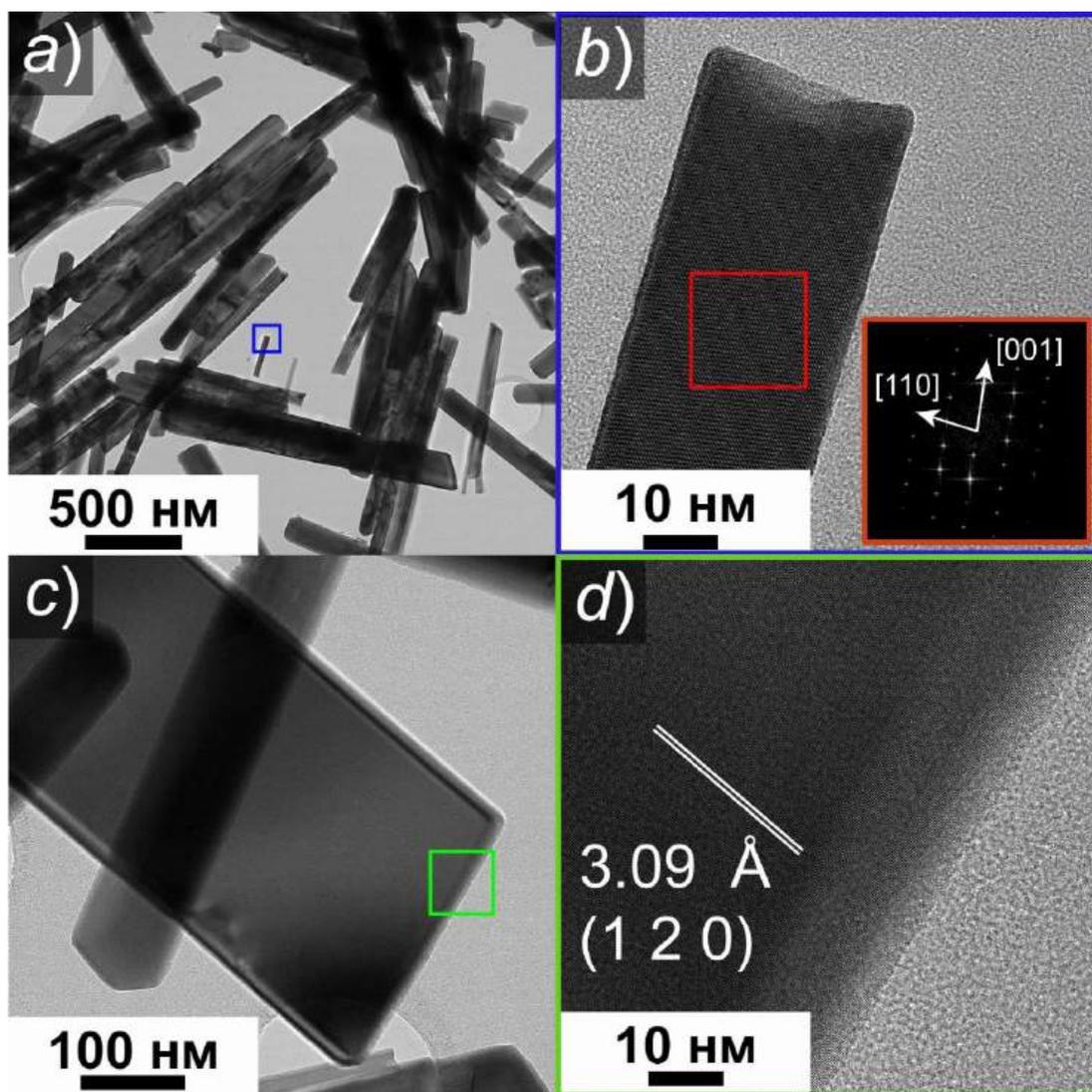


Рисунок 99. Снимки ПЭМ наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных при синтезе в гидротермальных условиях в течение 3 суток с изотермической выдержкой при 230°C : *a,c*) общий вид частиц и *b,d*) увеличенный масштаб рисунков (*a*) и (*c*), соответственно, в режиме высокого разрешения. На вставке рис. 99(*b*) приведена локальная дифракция наночастицы со структурой монацита, на рис. 99(*d*) приведено межплоскостное расстояние, соответствующее структуре монацита

Снимки РЭМ с изображением частиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных в гидротермальных условиях при различной продолжительности изотермической выдержки, приведены на рис. 100. Для образца, полученного в течение 3 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде (рис. 100(*a-c*)), характерно формирование крупных сростков частиц, которые хорошо выделяются на фоне однородных частиц, что не было показано с использованием ПЭМ. В образце присутствуют три вида квазиодномерных частиц: тонкие стержни длиной более 5 мкм (рис. 100(*a,b*)), плоские квазиодномерные параллелепипеды длиной не менее 5 мкм (рис. 100(*a,b*)) и относительно небольшие частицы, которые были зафиксированы на ПЭМ (рис. 97(*g-i*), рис. 99) и рис. 100(*c*). По-видимому, более тонкие стержни, как например на рис. 99(*b*), могут формировать сростки более крупных частиц со структурой монацита рис. 99(*c*).

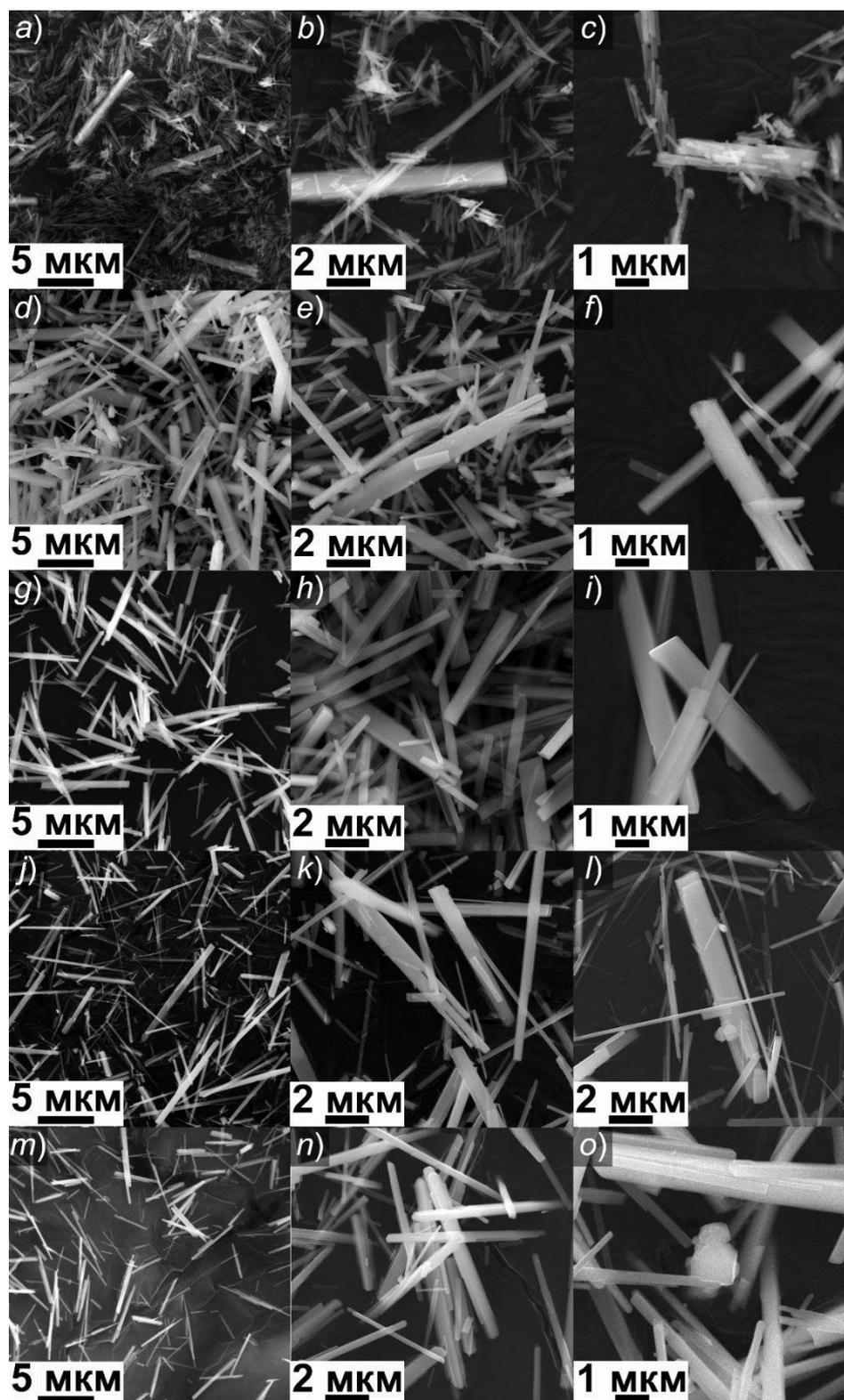


Рисунок 100. Снимки РЭМ частиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ для образцов, полученных при синтезе в гидротермальных условиях при $230^\circ C$ в течение: *a-c*) 3 суток, *d-f*) 5 суток, *g-i*) 7 суток, *j-l*) 13 суток, *m-o*) 28 суток

Частицы в образцах, содержащих только фазу со структурой монацита, полученные гидротермальной обработкой в течение 5 суток (рис. 100(*d-f*)), 7 суток (рис. 100(*g-i*)) и 13 суток (рис. 100 (*j-l*)), присутствуют в виде тонких стержней с минимальной толщиной частиц около 50

нм, полупрозрачных листоподобных частиц, частиц в виде плоских параллелепипедов и различных сростков всех перечисленных видов квазиодномерных частиц. Стоит отметить, что после 5 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде полностью исчезают относительно небольшие квазиодномерные частицы, представленные на рис. 100(a-c), отвечающие структуре рабдофана.

Образец, полученный в течение 28 суток изотермической выдержки в гидротермальном флюиде, представленный на рис. 100(m-o), имеет меньшее морфологическое многообразие. Частицы со структурой монацита представлены в основном в виде стержней различной толщины, напоминающих природные образцы монацита [456].

Данные статистической обработки снимков частиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой монацита и рабдофана приведены на рис. 101 в виде сопоставления средневзвешенных значений размеров кристаллитов (D) рабдофана и монацита со средними значениями толщины частиц (H). Стоит отметить, что на первом этапе формирования частиц со структурой рабдофана размерные параметры D и H совпадают в пределах погрешности без учета крупных сростков частиц, как показано на рис. 101. Для однофазной области со структурой монацита средний размер кристаллитов находится в пределах нижней границы распределения значений H за исключением образца, полученного в течение 28 суток. Такой характер зависимости, по всей видимости, связан с тем, что квазиодномерные частицы со структурой монацита могут быть представлены как в виде тонких монокристаллических стержней, так и более крупных сростков монокристаллических частиц (рис. 100(n)).

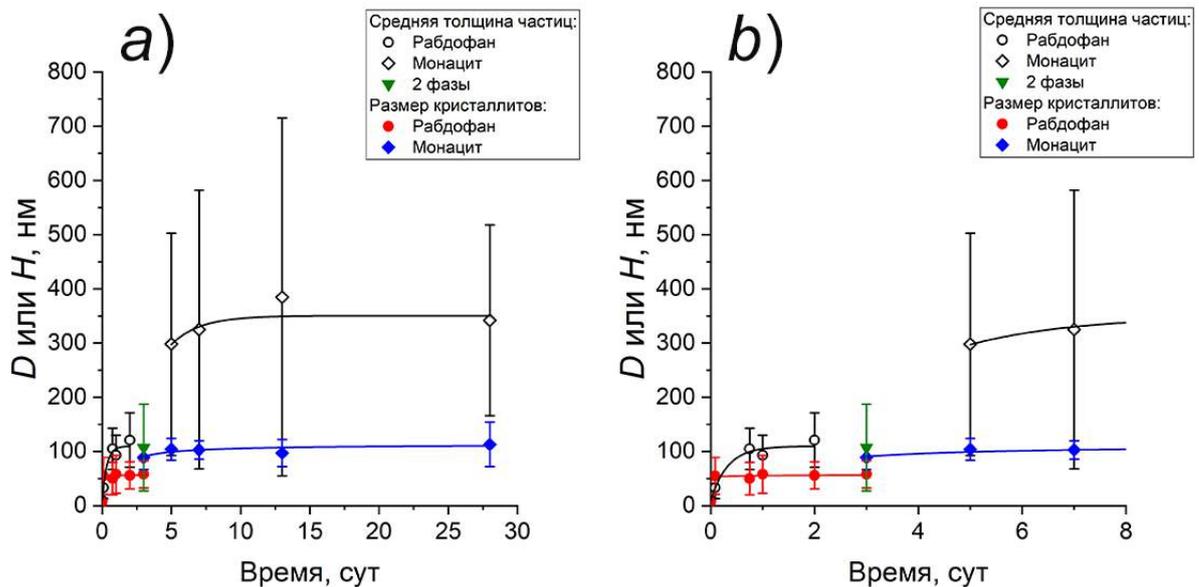


Рисунок 101. а) Сопоставление данных о средневзвешенных значениях размеров кристаллитов (D) со структурами рабдофана и монацита со средними значениями толщины частиц (H) в образцах $GdPO_4 \cdot nH_2O$, полученных методом осаждения (0 суток) и с использованием гидротермальной обработки при различной продолжительности изотермической выдержки при $pH \approx 1$, б) Увеличенный масштаб

Как было показано по результатам ПЭМ, приведенным на рис. 97(g-i), тонкие наностержни со средней толщиной 20 ± 7 нм относятся к фазе со структурой монацита, количество которой около 19 мол.% в образце, полученном в течение 3 суток изотермической выдержки при 230°C . Вместе с тем, средневзвешенное значение размеров кристаллитов фазы со структурой монацита составляет около 90 нм (рис. 96), что может говорить о присутствии структуры монацита не только в отдельных тонких стержнях, обнаруженных на снимках ПЭМ, но и в виде более толстых частиц, которые мало отличимы от частиц со структурой рабдофана.

Анализ описанных выше данных предполагает следующую схему кристаллизации и структурного превращения наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях при 230°C , представленную на рис. 102. Процесс осаждения и гидротермальная обработка до 2 суток изотермической выдержки приводит к формированию монокристаллических частиц (в поперечном сечении) со структурой рабдофана (I-II) рис. 102. Изотермическая выдержка в гидротермальной среде в течение 3 суток приводит к началу кристаллизации фазы со структурой монацита в виде тонких стержней со структурой монацита на поверхности частиц со структурой рабдофана. Появление таких частиц обеспечивается как отщеплением стержней в виде наностержней со структурой монацита от частиц со структурой рабдофана, так и перекристаллизацией наночастиц со структурой рабдофана, стартующей с их поверхности (III) рис. 102. Параллельно этому процессу образовавшиеся тонкие стержни со структурой монацита формируют сростки частиц в виде плоских параллелепипедоподобных частиц и квазиодномерных параллелепипедов (III') рис. 102. Таким образом, три вида частиц с квазиодномерной морфологией могут являться строительными единицами более крупных кристаллов со структурой монацита в виде цепочки: наностержни \rightarrow пластины \rightarrow параллелепипеды (III') рис. 102. После 28 суток изотермической выдержки, плоская параллелепипедоподобная морфология частиц полностью исчезает, частицы со структурой монацита представлены в виде нанонитей и стержней, форма которых близка к природному габитусу (IV) рис. 102 [457].

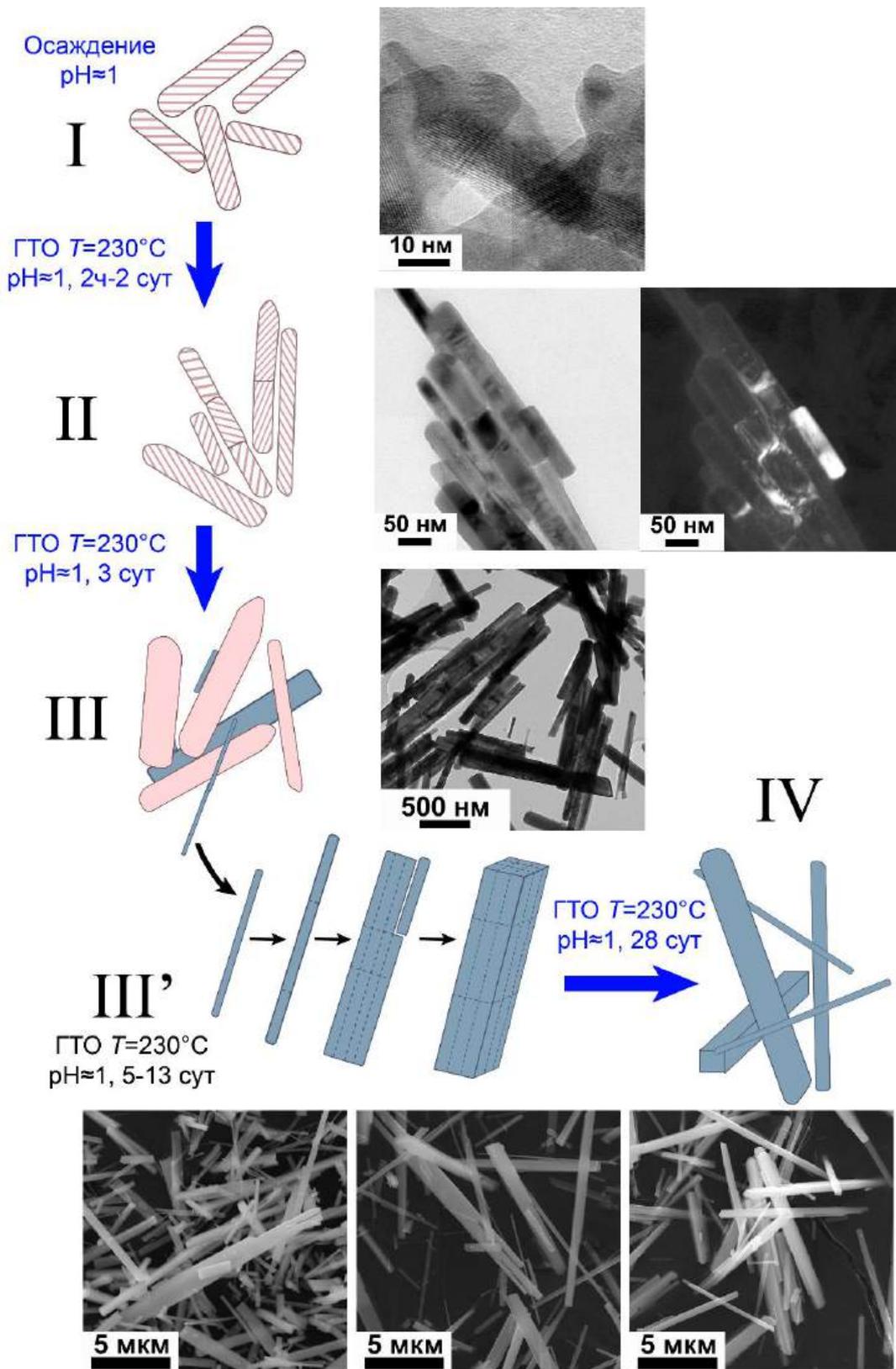


Рисунок 102. Схема структурных превращений наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана (розовый цвет) в частицы со структурой монацита GdPO_4 (синий цвет) в гидротермальных условиях при $\text{pH} \approx 1$, $T=230^\circ\text{C}$ и $P \approx 10$ МПа, ГТО – гидротермальная обработка

3.2.2 Формирование фаз на основе $YPO_4 \cdot nH_2O$ методом осаждения

Как было показано в разделе 3.1.3, в результате осаждения раствора нитрата иттрия раствором монозамещенного фосфата аммония при перемешивании в течение 15 минут формируется рентгеноаморфная фаза и наночастицы со структурой ксенотима. Выдерживание осадка в маточном растворе при $pH \approx 1$ приводит к постепенной кристаллизации аморфного вещества и структурной трансформации наночастиц со структурой ксенотима в фазу со структурой черчита $YPO_4 \cdot 2H_2O$. Результаты дифракционного исследования образцов ортофосфата иттрия, полученного методом осаждения при различной продолжительности выдержки в маточном растворе, приведены на рис. 103. Образцы, полученные в течение 0.25-2 часов, имеют схожий вид дифрактограммы, начало кристаллизации фазы со структурой черчита $YPO_4 \cdot 2H_2O$ зафиксировано после 4 часов синтеза.

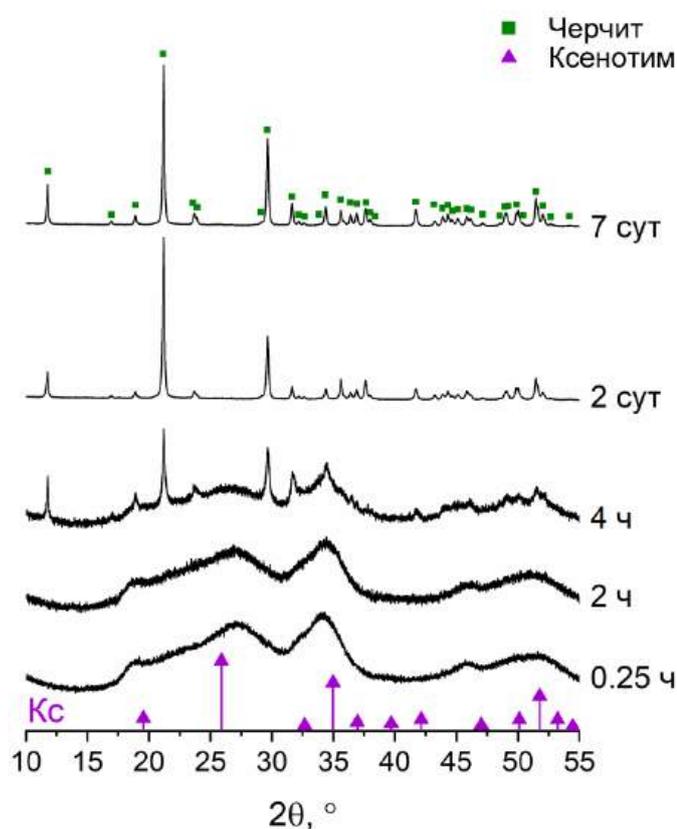


Рисунок 103. Дифрактограммы образцов ортофосфата иттрия, полученных методом осаждения при различной продолжительности выдержки в маточном растворе при $pH \approx 1$

Снимки частиц, полученных при различной продолжительности выдержки в маточном растворе, приведены на рис. 104. Как показано на рис. 104(a), образец, полученный через 15 минут нахождения в маточном растворе, представляет собой пористые агломераты, состоящие из рентгеноаморфной фазы и наночастиц со структурой ксенотима (рис. 55). После 4 часов синтеза из пористых агломератов формируются квазиодномерные частицы в виде пучков длиной не более 2 мкм и толщиной от 0.4 мкм (рис. 104(b,c)). Дальнейшая выдержка осадка в маточном

растворе приводит к формированию ортофосфата иттрия в структуре черчита, образец представлен в виде сростков квазиодномерных частиц (рис. 104(d-f)).

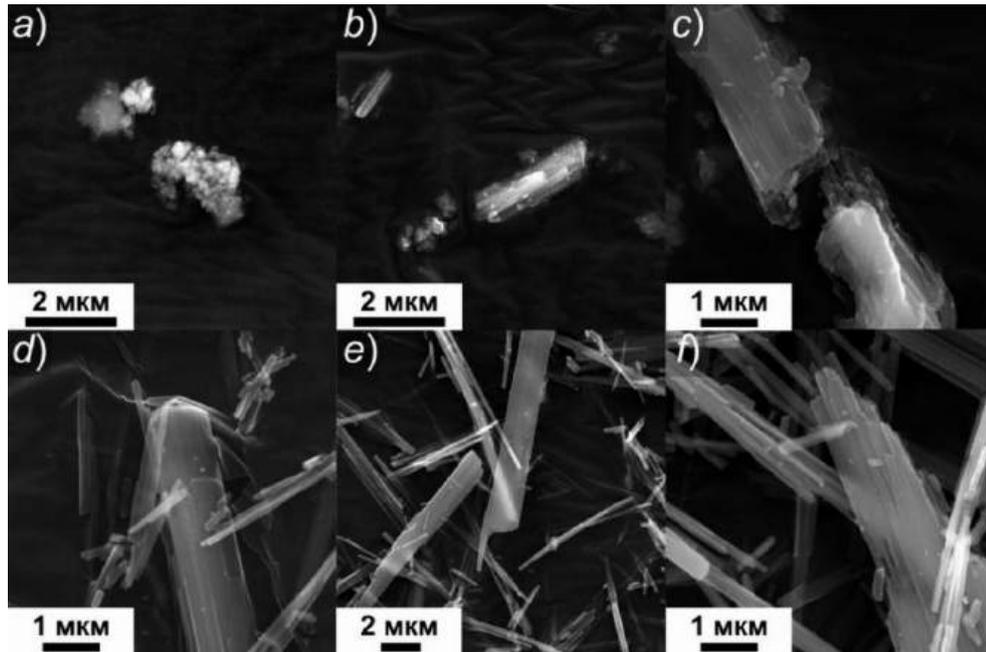


Рисунок 104. Снимки РЭМ частиц ортофосфата иттрия, полученных методом осаждения при различной продолжительности выдержки в маточном растворе при $\text{pH} \approx 1$: а) 0.25 часа, б,с) 4 часа, д) 2 суток, е,ф) 7 суток

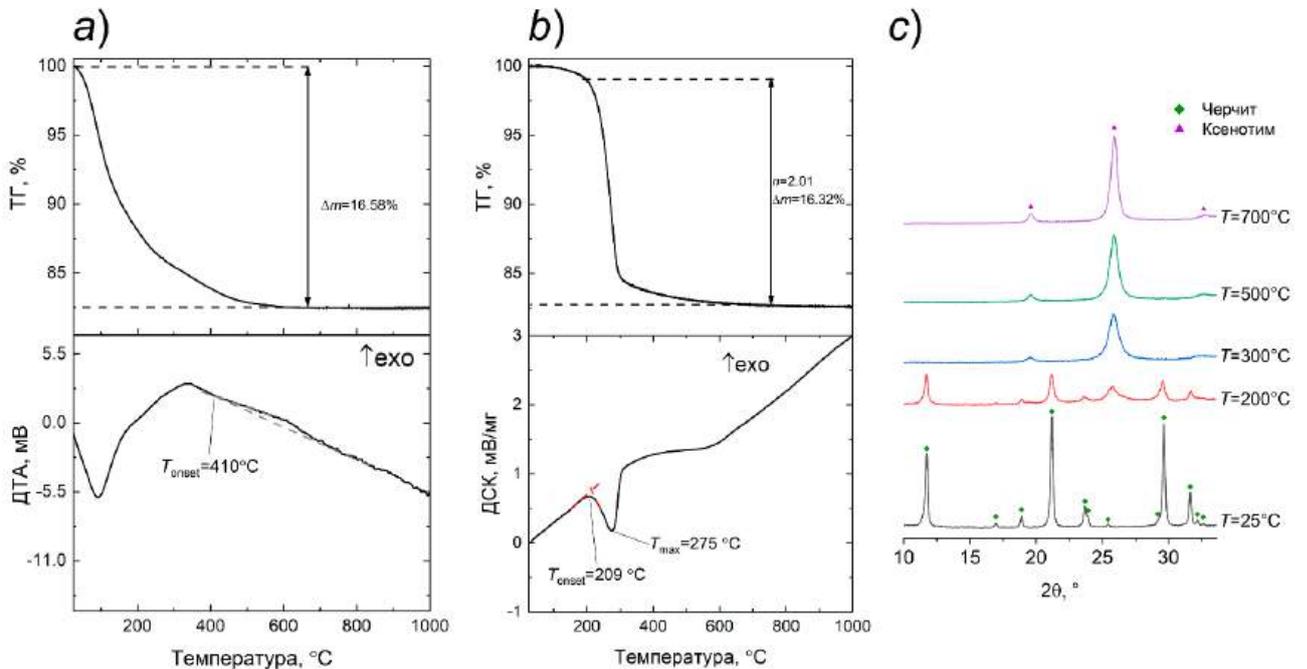


Рисунок 105. Термический анализ образцов ортофосфата иттрия, полученных методом осаждения: а) ДТА/ТГ для образца, полученного в течение 15 минутной выдержки в маточном растворе, содержащего рентгеноаморфную фазу и кристаллы ксенотима, б) ДСК/ТГ для образца, полученного в течение 7 суток выдержки в маточном растворе, со структурой черчита $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в) высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия (*in-situ*) при нагреве образца $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от 25 до 700°C

Данные термического анализа образцов ортофосфата иттрия, полученных методом осаждения в течение 0.25 часов и 7 суток выдержки в маточном растворе, приведены на рис. 105. Как показано на рис. 105(a), образец ортофосфата иттрия, полученный методом осаждения в течение 0.25 часов, монотонно теряет $\approx 16.58\%$ массы (Δm) при нагревании. Конец потери массы сопровождается слабо заметным экзотермическим эффектом при $T_{\text{onset}}=410^\circ\text{C}$, который можно соотнести с кристаллизацией аморфного вещества в фазу со структурой ксенотима. На рис. 105(b) для образца $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой черчита обнаружено резкое уменьшение массы при нагревании от 205°C до 310°C , сопровождающееся эндотермическим эффектом, связанное с удалением воды из слоев структуры черчита. Общая потеря массы образца составляет примерно 16.32% , данное значение оказывается близким к значению Δm для образца, полученного в течение 15 минут (рис. 105(a)). При пересчете значения Δm на количество молекул воды, входящих в состав соединения со структурой черчита, образец теряет $n=2.01$ молекул воды, что отвечает химической формуле соединения со структурой черчита $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [128]. Результаты высокотемпературной рентгеновской дифракции образца $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой черчита приведены на рис. 105(c). Приведенные данные подтверждают, что в температурном интервале $200\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит трансформация фазы со структурой черчита в фазу со структурой ксенотима.

На рис. 106 приведены зависимости значений среднего размера кристаллитов со структурой черчита и ксенотима на основании данных высокотемпературной рентгеновской дифракции (рис. 105(c)). Повышение температуры термообработки ортофосфата иттрия приводит к уменьшению размеров кристаллитов со структурой черчита с 32 ± 2 нм (при $T=25^\circ\text{C}$) до 22 ± 3 нм (при $T=200^\circ\text{C}$) и появлению кристаллитов со структурой ксенотима около 5 нм (при $T=200^\circ\text{C}$). Таким образом, за удалением воды из структуры черчита $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следует возникновение фазы со структурой ксенотима, кристаллиты которой меньше в 4-6 раз по сравнению со значениями фазы-предшественника (черчита). Последующая термообработка образца ортофосфата иттрия при $T > 200^\circ\text{C}$ со структурой ксенотима увеличивает среднее значение размеров до ~ 10 нм.

Согласно данным термического анализа можно предположить, что трансформация черчит \rightarrow ксенотим происходит в результате топохимической реакции дегидратации черчита при $T=200\text{--}300^\circ\text{C}$ согласно реакции: $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{YPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Возможная структурная схема такой трансформации представлена на рис. 107. Термообработка $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 200°C (рис. 105(b,c)) приводит к удалению воды из межслоевого пространства структуры черчита, слегка смещая слои черчита вдоль направления a . В результате образуется более плотная кристаллическая структура ксенотима.

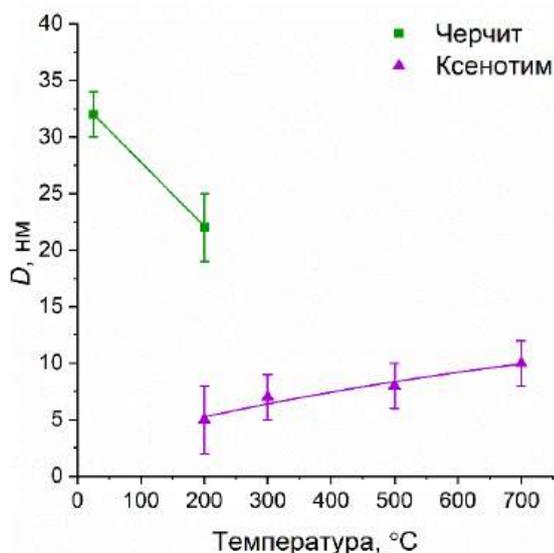


Рисунок 106. Зависимость средних значений размеров кристаллитов, определенных по формуле Шеррера, со структурой черчита и ксенотима в зависимости от температуры (*in-situ* термообработка)

Стоит отметить тот факт, что топохимическая реакция дегидратации $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{YPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ с трансформацией соединения $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой черчита в соединение YPO_4 со структурой ксенотима, данные ДСК/ТГ (рис. 105(b)) и высокотемпературной рентгеновской дифракции (рис. 105(c)), происходит с дроблением кристаллов, что характерно для многих топохимических реакций [458,459] и вызвано отсутствием полной когерентности между структурой поверхности исходной фазы и структурой нарастающей на ней новой фазы. Тот факт, что экзотермический эффект структурной трансформации на кривой ДСК не наблюдается (рис. 105(b)) связан с его перекрытием другим процессом: удалением воды, протекающим с большим эндотермическим эффектом.

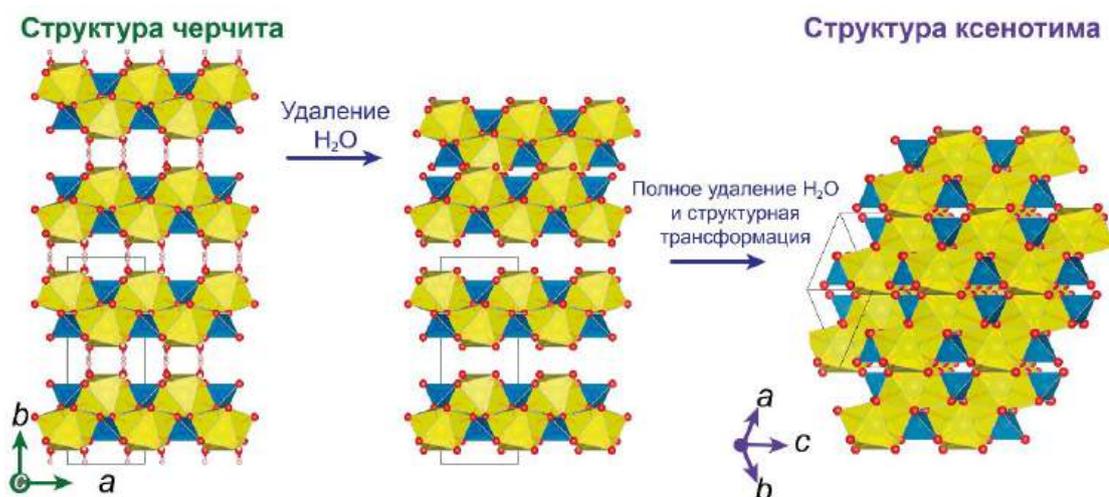


Рисунок 107. Схема топохимической реакции дегидратации при $T=200-300^\circ\text{C}$ с превращением $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ со структурой черчита в YPO_4 со структурой ксенотима. Обозначения: желтые полиэдры YO_8 , синие тетраэдры PO_4 , оси координат зеленого цвета относятся к структуре черчита, фиолетовые – к структуре ксенотима

3.2.3 Формирование фаз в системе $GdPO_4$ - YPO_4 - (H_2O) в условиях методов «мягкой химии»

По данным РСМА мольное соотношение $(Gd+Y):P$ близко к соотношению 1:1 во всех образцах, что отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Далее для обозначения образцов используется экспериментально определенный валовый состав (x мол.д. ортофосфата иттрия) в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$. Результаты элементного анализа, отображающие содержание YPO_4 в системе, приведены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$, синтезированных в условиях методов «мягкой химии»

Номинальный состав, мол.д.	Валовый состав по данным РСМА		
	В образцах, полученных методом осаждения (x), мол.д.	В образцах после гидротермальной обработки при 230°C (x), мол.д.	
		в течение 2 часов	в течение 28 суток
0	0.00	0.00	0.00
0.10	0.07±0.04	0.09±0.05	
0.20	0.19±0.03	0.24±0.03	0.19±0.07
0.30	0.29±0.02		0.30±0.04
0.40	0.43±0.04	0.41±0.05	
0.50	0.53±0.05	0.50±0.08	0.45±0.05
0.60	0.62±0.04	0.61±0.06	
0.65	0.67±0.05	0.64±0.09	
0.70	0.70±0.05	0.68±0.07	0.69±0.02
	0.72±0.04	0.70±0.03	
		0.709±0.040	
		0.713±0.06	
0.75	0.76±0.06	0.72±0.03	
		0.76±0.06	
0.75	0.76±0.06	0.81±0.09	
		0.76±0.06	
0.90	0.89±0.07	0.91±0.07	0.89±0.02
1	1.00	1.00	1.00

Дифракционные картины образцов, полученных методом осаждения, представлены на рис. 108. Образцы валового состава $x=0.00$, 0.07 и 0.19 кристаллизуются в структуре рабдофана. В образце валового состава $x=0.29$ имеются следы структуры рабдофана, выраженные в виде слабых рефлексов. Дальнейшее увеличение мольной доли YPO_4 в системе приводит к исчезновению фазы со структурой рабдофана на дифрактограммах. Для образцов валового

состава $0.43 \leq x \leq 1.00$ на дифрактограммах определены сильно уширенные рефлексы, которые можно отнести к структуре ксенотима (раздел 3.1.2, рис. 55). Можно предположить, что в образцах валового состава $0.43 \leq x \leq 1.00$ присутствуют наночастицы со структурой ксенотима размером менее 10 нм и рентгеноаморфное вещество.

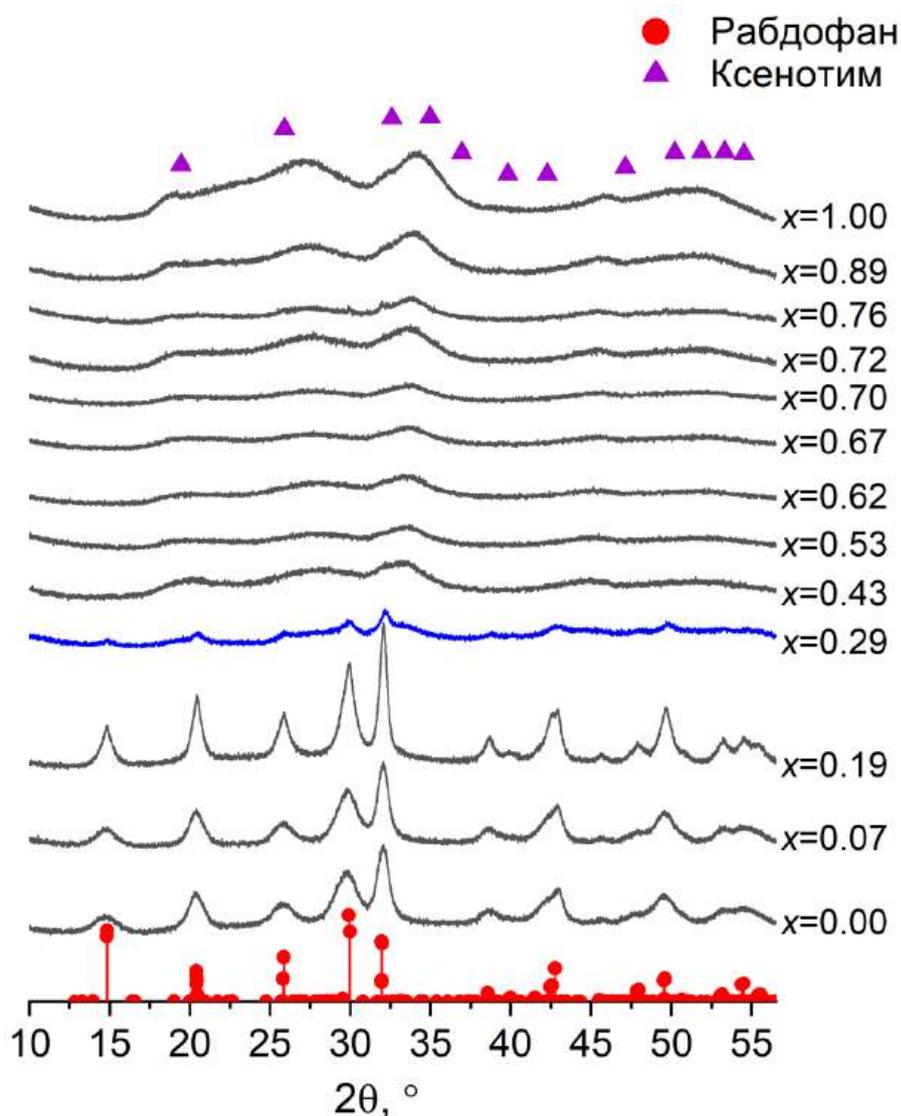


Рисунок 108. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных методом осаждения

На рис. 109 приведено объемное распределение кристаллитов со структурой рабдофана по размерам для образцов валового состава $x=0.00$, 0.07 и 0.19 . По полученным данным определено, что средневзвешенные значения размеров кристаллитов со структурой рабдофана увеличиваются с 5 ± 1 нм до 10 ± 7 нм с увеличением мольной доли YPO_4 в системе.

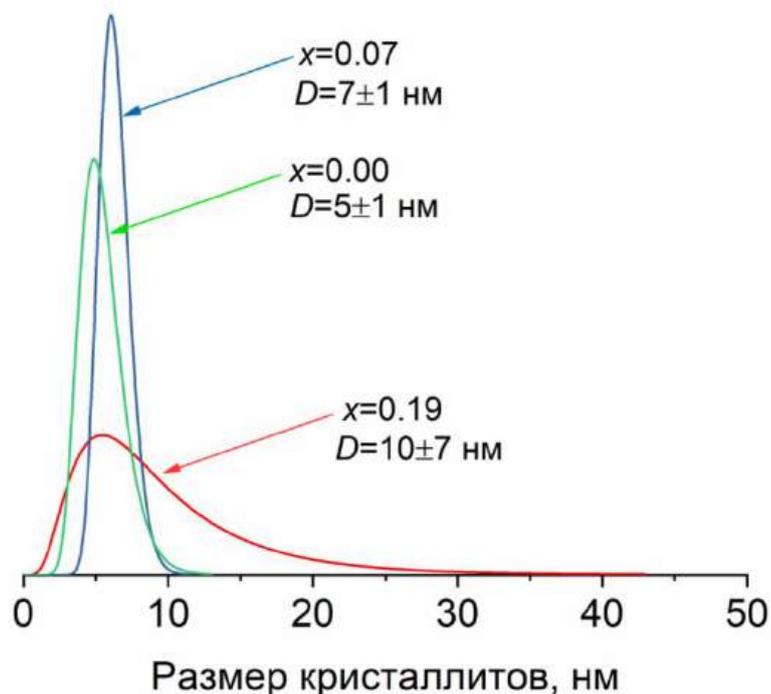


Рисунок 109. Распределение кристаллитов со структурой рабдофана по размерам для образцов, полученных методом осаждения. Обозначения образцов приведены в виде валового состава системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, x мол.д. ортофосфата иттрия

На рис. 110 представлены дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки в течение 2 часов при $T=230^\circ\text{C}$. Все образцы закристаллизованы в фазах со структурами рабдофана и ксенотима. Стоит отметить, что образцы валового состава $0.20 \leq x \leq 0.64$, содержащие до гидротермальной обработки наночастицы со структурой ксенотима и рентгеноаморфную фазу, полностью трансформировались в фазу со структурой рабдофана. Как было продемонстрировано в разделе 3.2.2, наночастицы со структурой ксенотима при осаждении раствора нитратов РЗЭ раствором $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ не являются равновесными. Присутствие рентгеноаморфной фазы приводит к формированию фазы со структурой черчита, как показано в разделе 3.2.2 (рис. 103), так и со структурой рабдофана [430]. Образцы валового состава $0.72 \leq x \leq 1.00$ после гидротермальной обработки при 230°C полностью кристаллизуются в фазу со структурой ксенотима.

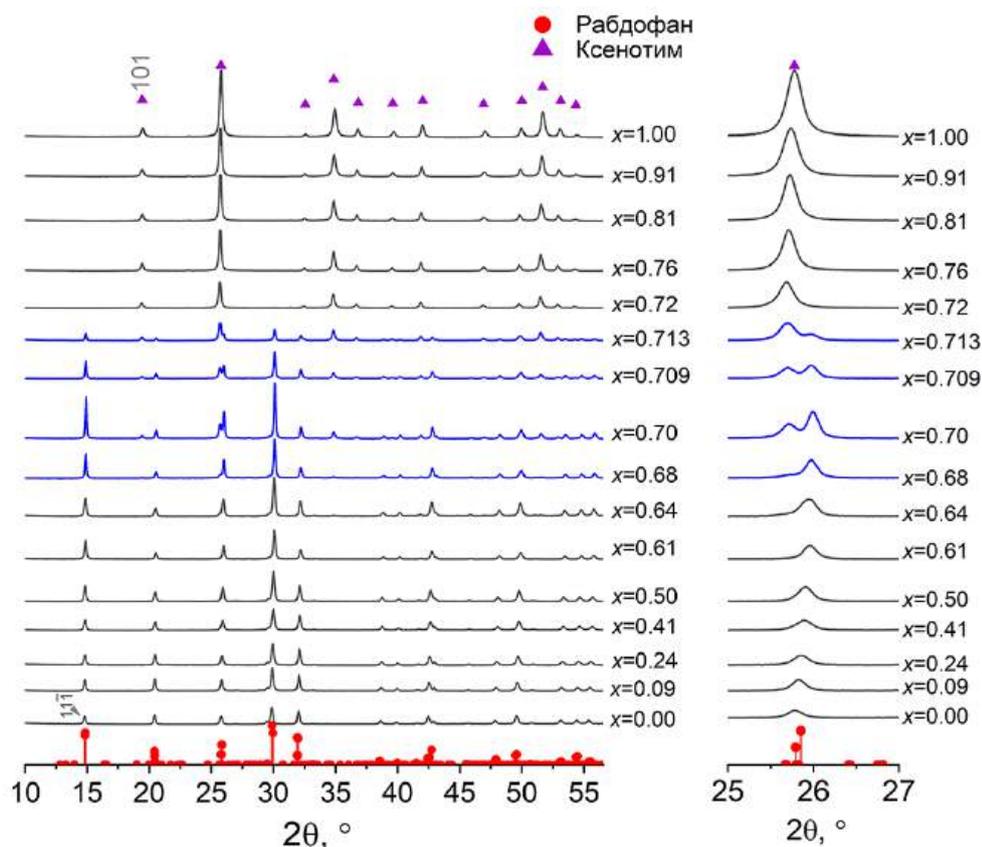


Рисунок 110. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных в гидротермальных условиях при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки

Данные о соотношении фаз в образцах после 2 часов гидротермальной обработки приведены на рис. 111(a). Гидротермальная обработка привела к образованию двух однофазных областей на основе фазы рабдофана и ксенотима, также к их смеси в узком диапазоне концентраций $0.68 \leq x \leq 0.72$. На рис. 111 (b) приведены зависимости объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице (V/z), от состава системы для фаз со структурой рабдофана и ксенотима для образцов после гидротермальной обработки в течение 2 часов. На вставке рис. 111(b) приведен увеличенный масштаб. Полученные данные об уменьшении параметров элементарной ячейки обеих фаз при увеличении доли иттрия согласуются с правилом Ретгерса [447]. Однофазный твердый раствор со структурой рабдофана на основе $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируется при $0 \leq x < 0.68$, а со структурой ксенотима на основе $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ при $0.75 \leq x \leq 1.00$. В отличие от рассмотренной ранее системы $\text{LaPO}_4-\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 111), при одинаковых условиях синтеза в системе $\text{GdPO}_4-\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ формируется твердый раствор со структурой ксенотима, что объясняется достаточно близкими ионными радиусами катионов $\text{Gd}^{3+}(\text{КЧ}=8)=1.053 \text{ \AA}$ и $\text{Y}^{3+}(\text{КЧ}=8)=1.019 \text{ \AA}$ (таблица 1). По данным количественного рентгенофазового анализа область расслаивания твердых растворов со структурой рабдофана и ксенотима ограничена концентрационным диапазоном (рис. 111(a)), пределы которого коррелируют с данными о зависимости параметров элементарных ячеек от состава (рис. 111(b)), и составляет $0.68 \leq x \leq 0.75$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов.

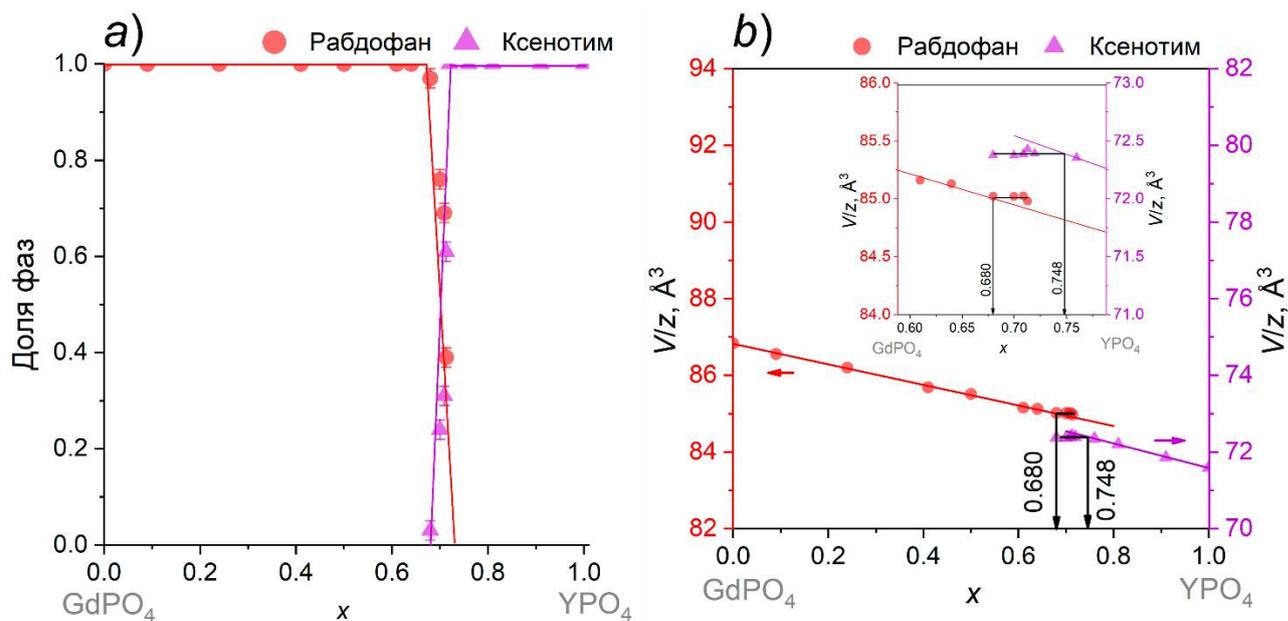


Рисунок 111. *a)* соотношение фаз и *b)* зависимость объемов элементарной ячейки фаз, отнесенных к одной формульной единице, от состава системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов. На вставке рисунка (*b*) – увеличенный масштаб

Для определения среднего размера кристаллитов по методу Халдера-Вагнера были выбраны группы неперекрывающихся рефлексов каждой из фаз. Зависимость среднего размера кристаллитов образцов после гидротермальной обработки в течение 2 часов от состава приведена на рис. 112. Средний размер кристаллитов для однофазной области твердого раствора на основе рабдофана составляет 40-50 нм. Для однофазной области твердого раствора со структурой ксенотима средний размер кристаллитов 35-45 нм. Область сосуществования двух твердых растворов на основе фаз со структурами рабдофана и ксенотима (в образцах валового состава $0.68 \leq x \leq 0.75$) характеризуется увеличением среднего размера кристаллитов фазы рабдофана до 70 ± 10 нм. Схожий вид зависимости наблюдается в системе $LaPO_4-YPO_4-H_2O$ (рис. 66(*a*)) при приближении к границе существования твердого раствора со структурой рабдофана. Увеличение среднего размера кристаллитов структуры рабдофана может быть связано с процессом трансформации меньших по размеру частиц в структуру ксенотима, в то время как большие частицы продолжают существовать в структуре рабдофана [430].

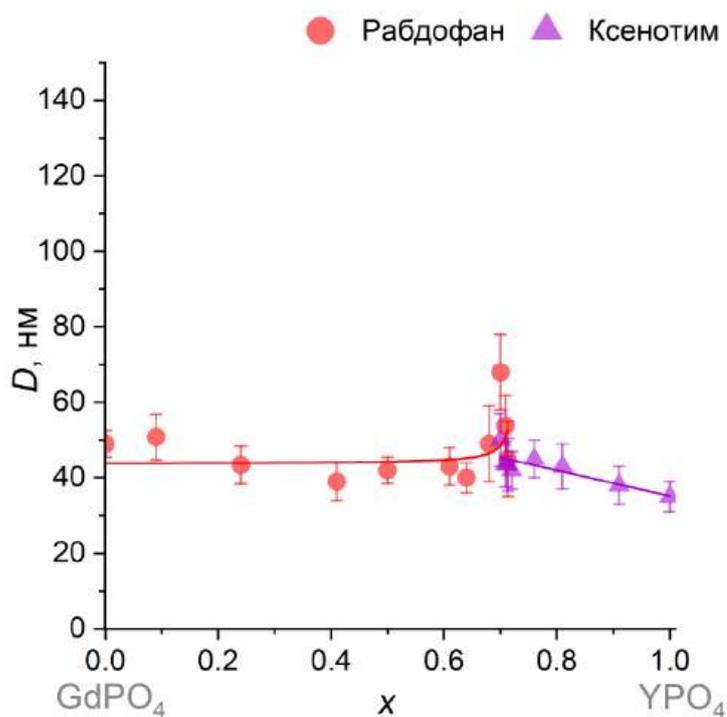


Рисунок 112. Средний размер кристаллитов образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов

На рис. 113(a,b) представлены данные объемного распределения кристаллитов по размерам с использованием логнормального закона для рефлекса с hkl $11\bar{1}$ для структуры рабдофана и рефлекса с hkl 101 для структуры ксенотима, на основе которых были определены средневзвешенные значения (рис. 113 (c)) и стандартное отклонение (рис. 113(d)). Как следует из анализа данных о распределении по размерам кристаллитов структуры рабдофана характер распределения почти не изменяется для однофазных образцов $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $0 \leq x < 0.68$. Распределение кристаллитов в двухфазной области для наночастиц со структурой рабдофана (образцы валового состава $x=0.68, 0.70, 0.709$) становится более широким в случае, когда доля фазы ксенотима не велика (меньше 50%, рис. 111(a)). В образце с валовым составом $x=0.713$ доля фазы со структурой рабдофана около 40%, в распределение кристаллитов по размерам основной вклад вносят более крупные кристаллиты со средневзвешенным значением 70 ± 20 нм. При анализе двухфазной области для структуры ксенотима (рис. 111(b)) начало кристаллизации фазы (образец валового состава $x=0.68$) соответствует узкому распределению кристаллитов по размерам, которое при дальнейшем увеличении мольной доли YPO_4 становится более широким. Такой характер изменения вида распределения кристаллитов по размерам может быть связан с зависимостью структурной трансформации от размера кристаллитов.

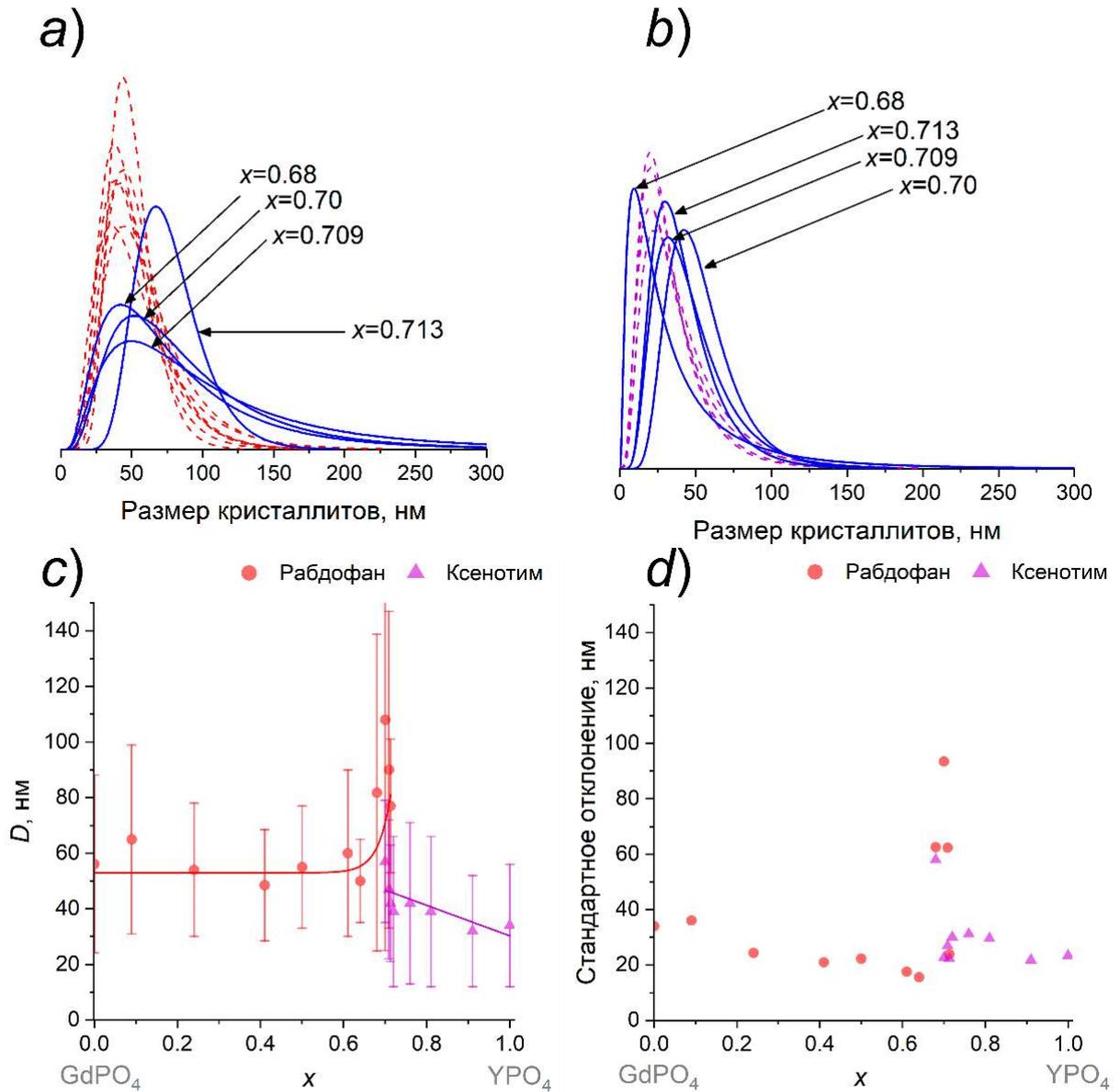


Рисунок 113. Гистограммы распределения кристаллитов по размерам образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки в течение 2 часов, пунктирные линии относятся к однофазным образцам, сплошные линии – к двухфазной области: *a)* для структуры рабдофана по рефлексу $11\bar{1}$, *b)* для структуры ксенотима по рефлексу 101, *c)* Средневзвешенное значение размеров кристаллитов, *d)* стандартное отклонение (разброс значений размеров кристаллитов)

Данные о средневзвешенном значении размеров кристаллитов и стандартном отклонении для фаз со структурами рабдофана и ксенотима (рис. 113(c,d)), коррелируют с данными о среднем размере кристаллитов, представленными на рис. 112. Средневзвешенные значения размеров кристаллитов фазы со структурой ксенотима имеют почти одинаковое стандартное отклонение, если не учитывать образец валового состава $x=0.68$, который имеет больший разброс значений по размерам, по всей видимости, из-за малого содержания фазы в образце (не более 3 мол. %). Увеличение значений стандартного отклонения (рис. 113(c)) для

размеров кристаллитов со структурой рабдофана в двухфазной области ($0.68 \leq x \leq 0.713$) в 2-3 раза по сравнению с однофазной областью ($x < 0.68$) может быть связано с процессом трансформации частиц со структурой рабдофана в частицы со структурой ксенотима. То есть возникновение наночастиц со структурой ксенотима приводит к увеличению доли наночастиц со структурой рабдофана меньшего размера.

Морфологические характеристики образцов валового состава $x=0.00$, 0.68 и 1.00 , полученные с использованием РЭМ, приведены на рис. 114. Наночастицы рабдофана (рис. 114(a)), синтезированные при $\text{pH} \approx 1$, представляют собой стержнеобразные наночастицы, средняя толщина которых составляет 33 ± 20 нм (данные распределений частиц по размерам приведены на рис. 101). Образец $x=1.00$, закристаллизованный в структуре ксенотима, представляет собой пористые агломераты наночастиц изометричной формы (рис. 114(b)). На рис. 114(c,d) приведены снимки образца валового состава $x=0.68$, в котором присутствует около 3 мол.% фазы со структурой ксенотима и 97 мол.% фазы со структурой рабдофана. Распределения частиц со структурой рабдофана и ксенотима по размерам приведены на рис. 114(e). Средняя толщина отдельных стержнеобразных частиц со структурой рабдофана составляет 120 ± 60 нм. Увеличение среднего размера частиц со структурой рабдофана, по всей видимости, связано с ориентированным сращиванием в пучки толщиной до 1.5 мкм. Наночастицы со структурой ксенотима присутствуют на рис. 114(c,d) в виде отдельных наночастиц толщиной 77 ± 10 нм и совпадает с размерами кристаллитов 80 ± 50 нм (рис. 113(c)). Равномерное распределение частиц со структурой ксенотима на пучках фазы рабдофана может свидетельствовать о поверхностной трансформации [430].

Данные термического анализа для образцов валового состава $x=0.00$, 0.19 , 0.62 и 0.71 , полученных методом осаждения, приведены на рис. 115 и в таблице 8. Для образцов со структурой рабдофана валового состава $x=0.00$ и 0.19 можно выделить до 4 ступеней изменения массы. По данным ТГ (рис. 115(a,b)) первый этап потери массы в интервале от 25°C до $T \approx 100^\circ\text{C}$ связан с удалением сорбированной воды с поверхности наночастиц со структурой рабдофана. Сразу после этого этапа идут несколько участков потери массы с различным углом наклона ТГ-кривой, данные этапы связаны с процессом дегидратации структуры рабдофана. Таким образом, если не брать во внимание первый этап удаления сорбированной воды, количество молекул воды n на формульную единицу структуры рабдофана для образцов, синтезированных методом осаждения, составляет около $0.58 \div 0.75$. Стоит отметить, что третий этап изменения массы, проявляющейся в виде наиболее резкого падения массы при нагревании образцов, происходит при $T \approx 140^\circ\text{C}$ и содержит близкое к одинаковому количеству молекул воды на формульную единицу структуры рабдофана $n \approx 0.42-0.47$. По данным ДТА (рис. 115(a,b)) начало экзотермического эффекта для образцов валового состава $x=0.00$ и 0.19 , при котором происходит трансформация в фазу монацита, наблюдается при $T_{\text{onset}}=645^\circ\text{C}$ и $T_{\text{onset}}=850^\circ\text{C}$, соответственно.

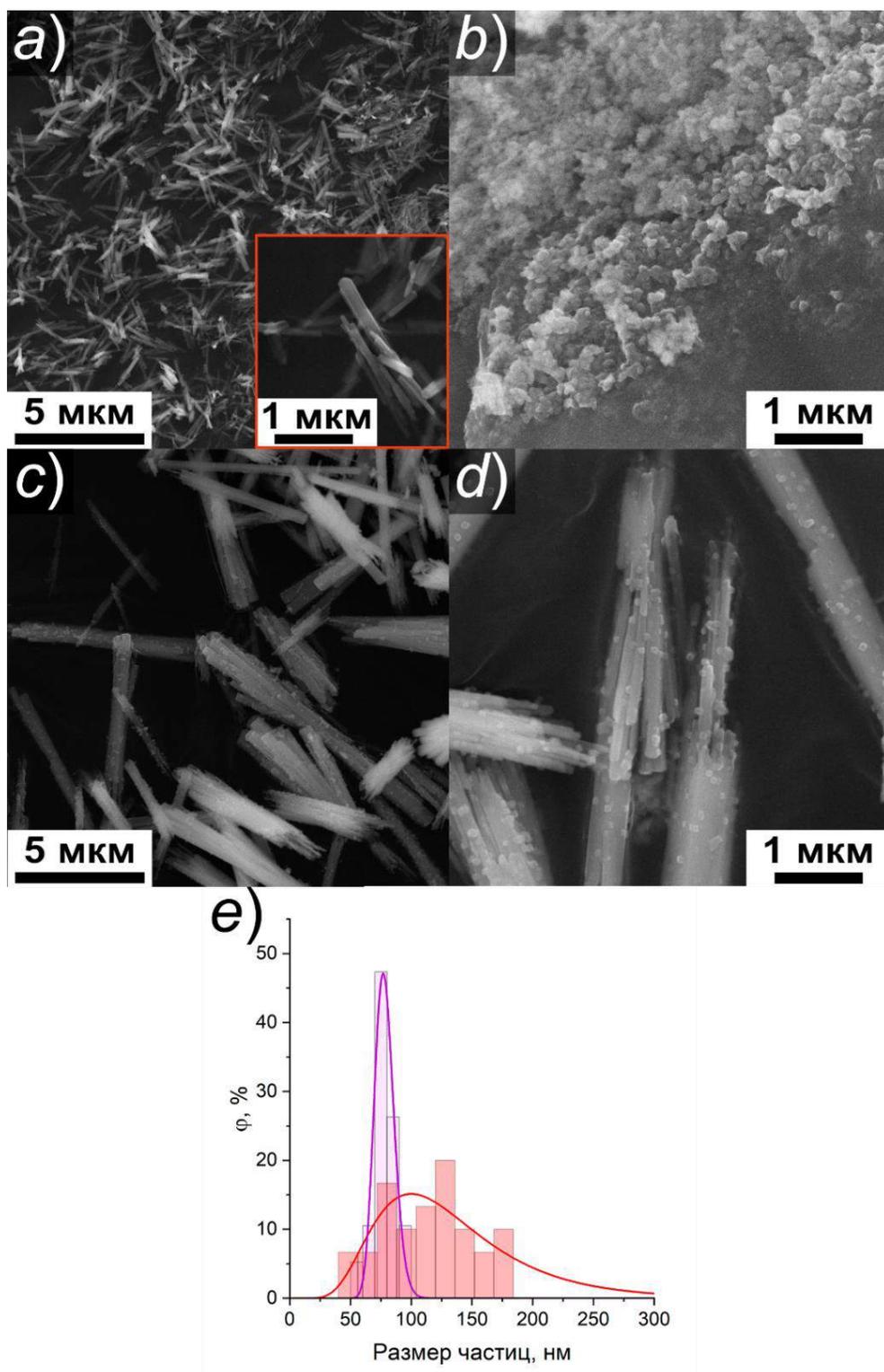


Рисунок 114. РЭМ снимки частиц в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов валового состава: *a*) $x=0.00$ со структурой рабдофана, *b*) $x=1.00$ со структурой ксенотима, *c,d*) $x=0.68$ со структурой рабдофана и ксенотима, *e*) Гистограммы распределения частиц по размерам для образца $x=0.68$: фиолетовый график – диаметр изометричных наночастиц, красный график – поперечный размер стержнеобразных частиц

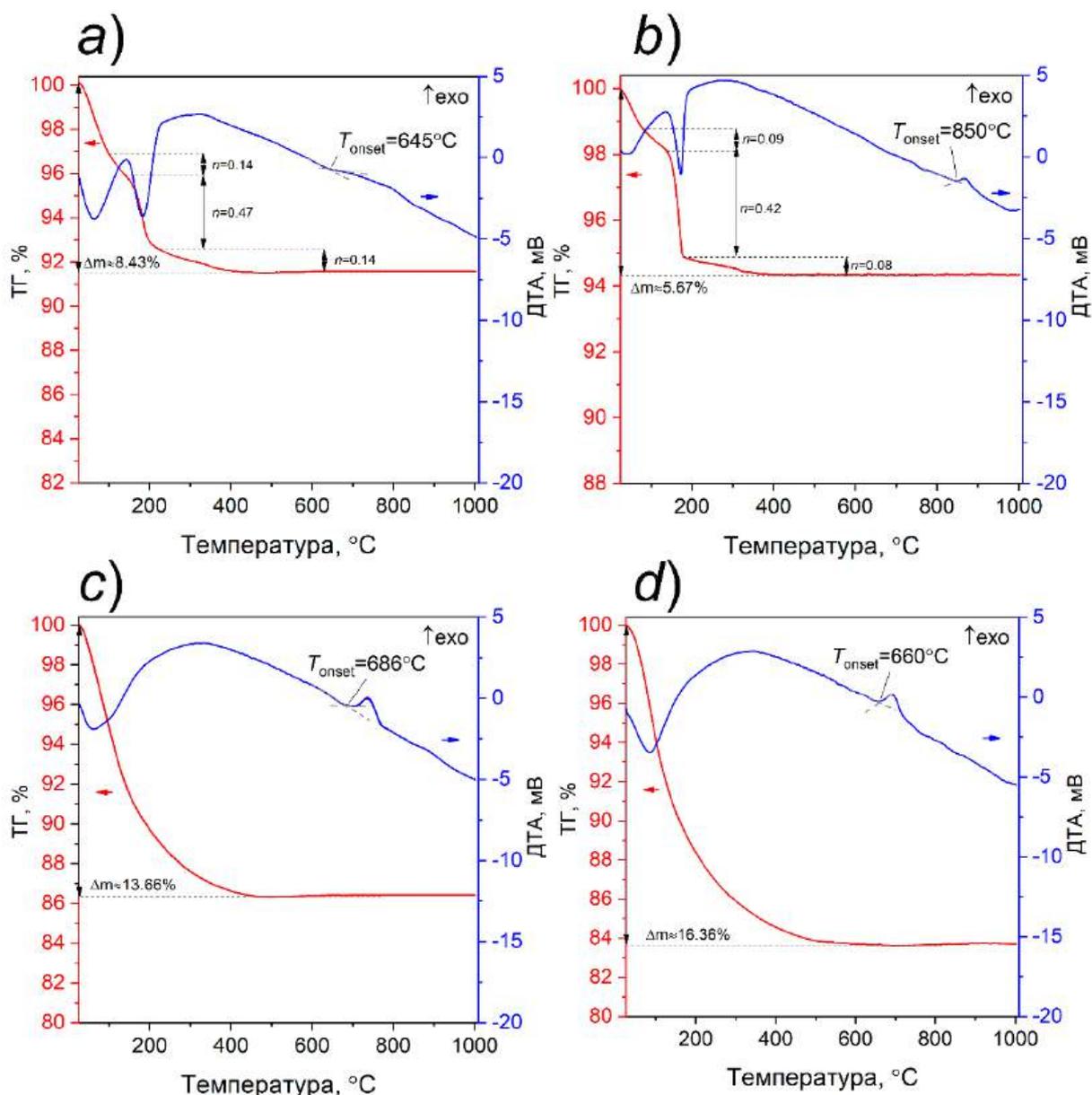


Рисунок 115. Термический анализ образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных методом осаждения, валового состава: *a)* $x=0.00$ со структурой рабдофана, *b)* $x=0.19$ со структурой рабдофана, *c)* $x=0.62$, содержащий наночастицы со структурой ксенотима и рентгеноаморфную фазу, *d)* $x=0.71$, содержащий наночастицы со структурой ксенотима и рентгеноаморфную фазу. На графиках: n - количество молекул воды, приходящихся на формульную единицу структуры рабдофана, T_{onset} - начало теплового эффекта, положение которого определено по отклонению от базовой линии, Δm - изменение массы образца

Для образцов валового состава $x=0.62$ и 0.71 , содержащих рентгеноаморфную фазу и наночастицы со структурой ксенотима, данные ДТА/ТГ приведены на рис. 115(*c,d*). Обнаружено, что потеря массы (Δm) при нагревании возрастает с 13.66% до 16.36% с увеличением содержания YPO_4 в системе. Как показано на рис. 105(*a*), для YPO_4 с таким же фазовым составом потеря массы составляет 16.58%. Увеличение значения Δm в рассматриваемых образцах может быть

связано с более высокой способностью связывания Y^{3+} и -ОН групп [460]. По данным ДТА можно отметить тенденцию к уменьшению начала температуры экзотермического эффекта, соответствующего трансформации в структуру ксенотима, с увеличением содержания YPO_4 в системе.

Фазовый состав образцов, полученных методом осаждения, после кратковременной термообработки (не более 5 минут) при $T=1000^\circ\text{C}$, приведен на рис. 116(a). Образцы валового состава $x=0.00$ и 0.19 кристаллизуются в фазе со структурой монацита, образцы валового состава $x=0.71$ и $x=1.00$ содержат только фазу со структурой ксенотима. В образце валового состава $x=0.62$ обнаружена фаза со структурой ксенотима и следы фазы со структурой монацита.

Таблица 8. Данные термического анализа образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$, полученных методом осаждения, где $\Delta T, ^\circ\text{C}$ - температурный интервал изменения массы, $\Delta m, \%$ - изменение массы, n – количество молекул воды в структуре рабдофана $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$, $T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$ - температура начала теплового эффекта и фазовый состав после термообработки при 1000°C

Образец	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	n		$T_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав после термообработки при 1000°C^*
$x=0.00$	25-100	3.07			645	М
	100-141	1.03	0.14	0.75		
	141-225	3.35	0.47			
	225-700	0.99	0.14			
$x=0.19$	25-80	1.23			850	М
	80-138	0.67	0.09	0.58		
	138-178	3.19	0.42			
	178-700	0.57	0.08			
$x=0.62$	25- 700	13.66			686	Кс + следы М
$x=0.71$	25-700	16.36			660	Кс
$x=1.00^{**}$	25-700	16.58			410	Кс

М – структура монацита, Кс – структура ксенотима, * - рентгеновские дифрактограммы приведены рис. 116(a), ** - результаты приведены на рис. 105(a).

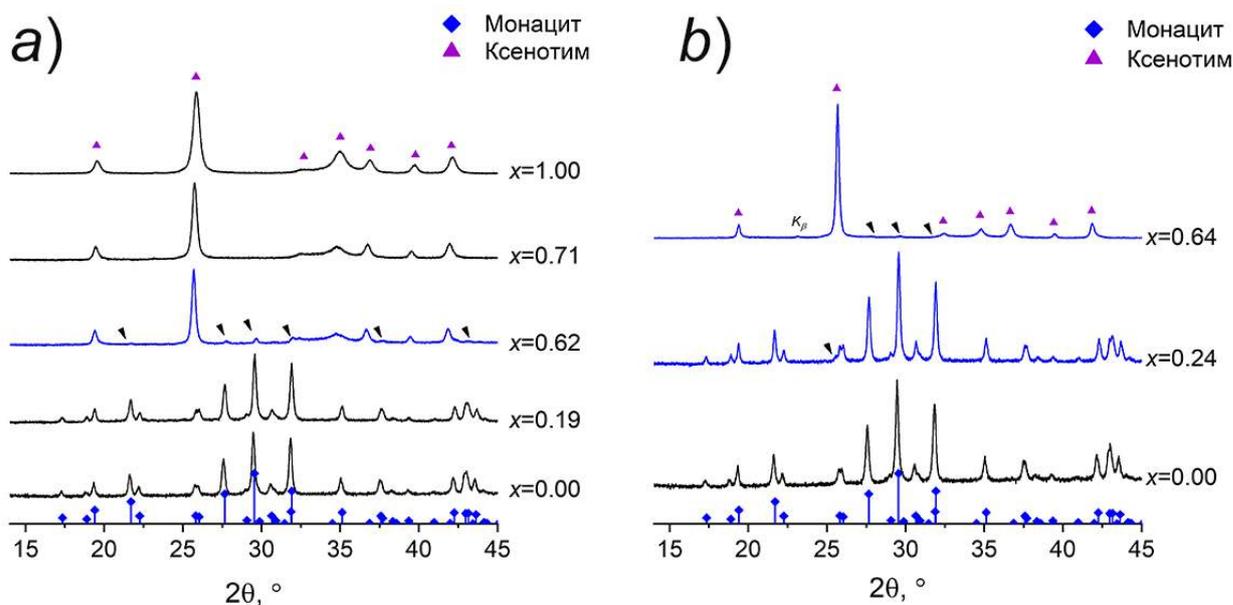


Рисунок 116. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ после термообработки при 1000°C в течение 5 минут, полученных: *a*) методом осаждения, *b*) с использованием гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов. Черные стрелки указывают на рефлексы примесной фазы (в следовых количествах)

Данные термического анализа для образцов валового состава $x=0.00$, 0.24 и 0.64 со структурой рабдофана, полученных гидротермальным методом с изотермической выдержкой при 230°C в течение 2 часов, приведены на рис. 117 и в таблице 9. В отличие от образцов, полученных методом осаждения (рис. 115(*a,b*)), после 2 часов гидротермальной обработки при 230°C образцы теряют массу всего в два этапа, первый из которых связан с сорбированной водой на поверхности. Этап, связанный с удалением сорбированной на поверхности частиц воды образцами со структурой рабдофана, находится в диапазоне от 25°C до $131-140^\circ\text{C}$. Можно отметить, что значение верхней температурной границы выше, чем для образцов, полученных методом осаждения. Данный факт может быть связан с присутствием в образцах после гидротермальной обработки только фазы со структурой рабдофана и отсутствием примесных фаз, не заметных на рентгеновской дифрактограмме. Вторая ступень потери массы, как и для образцов до гидротермальной обработки, связана с удалением структурно-связанной воды из каналов структуры рабдофана. Количество воды, которую теряет элементарная ячейка рабдофана, незначительно зависит от содержания YPO_4 в структуре. В пересчете на количество молекул воды (n) все образцы после гидротермальной обработки теряют на втором этапе $n=0.43-0.48$ молекул воды, что в пределах погрешности метода измерения является одинаковым (таблица 9). Общее количество молекул воды, связанных в структуре рабдофана, отличается от образцов, полученных методом осаждения (таблица 8). Вместе с тем, нельзя не отметить, что при синтезе методом осаждения вместе с образованием частиц со структурой рабдофана может

формироваться рентгеноаморфное вещество, что влияет на результаты исследования. При этом гидротермальная обработка или термообработка на воздухе приводит к его кристаллизации.

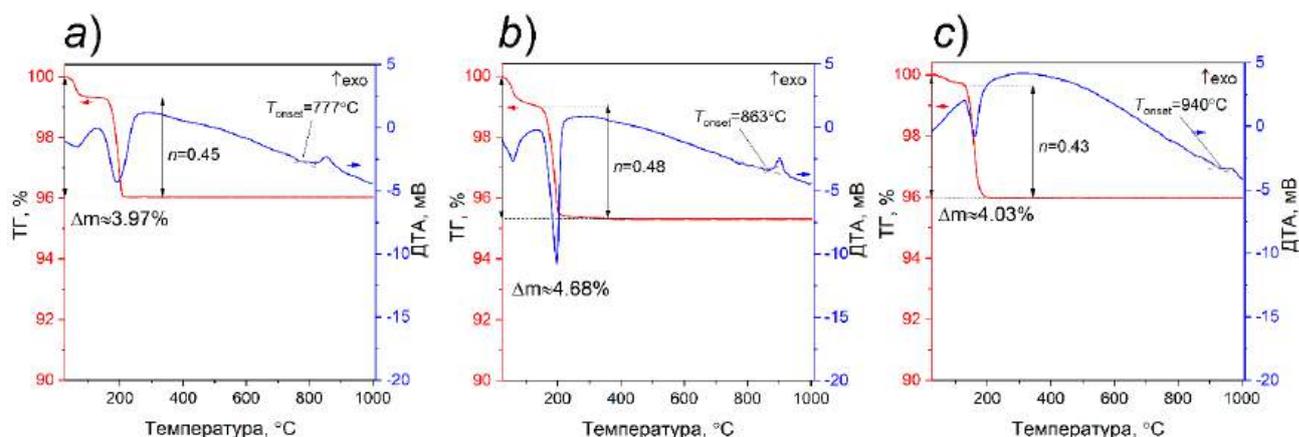


Рисунок 117. Термический анализ образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных после гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов, валового состава: а) $x=0.00$ со структурой рабдофана, б) $x=0.24$ со структурой рабдофана, в) $x=0.64$ со структурой рабдофана. На графиках: n - количество молекул воды, приходящихся на формульную единицу структуры рабдофана, T_{onset} - начало теплового эффекта, положение которого определено по отклонению от базовой линии, Δm - изменение массы образца

Таблица 9. Данные термического анализа образцов со структурой рабдофана в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных гидротермальной обработкой при 230°C в течение 2 часов, где ΔT , $^\circ\text{C}$ - температурный интервал изменения массы, Δm , % - изменение массы, n - количество молекул воды в структуре рабдофана $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, T_{onset} , $^\circ\text{C}$ - температура начала теплового эффекта и фазовый состав после термообработки

Образец	ΔT , $^\circ\text{C}$	Δm , %	n	T_{onset} , $^\circ\text{C}$	Фазовый состав*
$x=0.00$	25-131	0.67	0.45	777	М
	131-445	3.30			
$x=0.24$	25-138	1.00	0.48	863	М+ Кс(?)
	138-372	3.68			
$x=0.64$	25-124	0.32	0.43	940	Кс + следы М
	124-356	3.71			

* - рентгеновские дифрактограммы приведены на рис. 116(б).

По данным ДТА (рис. 117) температура начала экзотермического эффекта для образцов, полученных после гидротермальной обработки, со структурой рабдофана увеличивается с увеличением мольной доли YPO_4 . Однако температура начала тепловых экзоэффектов выше, чем в случае образцов, полученных методом осаждения, и лежит в интервале $777-940^\circ\text{C}$. Это может быть связано с более устойчивым состоянием частиц после гидротермальной обработки, когда рентгеноаморфное вещество исчезает. Для образца валового состава $x=0.64$ температура

структурной трансформации при нагревании оказывается близкой к таковой для $YPO_4 \cdot 0.8H_2O$ со структурой рабдофана [118].

Результаты рентгеновской дифракции образцов, полученных гидротермальной обработкой в течение 2 часов и термообработанных при $T=1000^\circ C$ в течение 5 минут, приведены на рис. 116(b). Образец валового состава $x=0.00$ после термообработки трансформируется в структуру монацита, как и образец, полученный методом осаждения (рис. 116(a)). Для образца валового состава $x=0.24$ обнаружены рефлексы структуры монацита и начало формирования структуры ксенотима. На рис. 116(b) для образца $x=0.24$ черная стрелка указывает на рефлекс, который соотносится с самым интенсивным рефлексом структуры ксенотима. Образец валового состава $x=0.64$ после термообработки преимущественно трансформируется из фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой ксенотима и содержит следы структуры монацита (черные стрелки).

Таким образом, в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ на первом этапе, при использовании метода осаждения, получены образцы валового состава $x \leq 0.19$ со структурой рабдофана, а также образцы валового состава $x > 0.19$, которые содержат фазу со структурой ксенотима. Гидротермальная обработка образцов системы приводит к полной кристаллизации в фазы со структурами рабдофана и ксенотима, область сосуществования двух твердых растворов ограничена валовым составом $0.68 \leq x \leq 0.75$, причем часть образцов со структурой рабдофана (валовый состав $0.20 \leq x \leq 0.64$) формируется из рентгеноаморфного вещества с примесью наночастиц со структурой ксенотима [430].

Термическая стабильность соединений на основе твердого раствора со структурой рабдофана $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ ($0 \leq x < 0.68$) возрастает с увеличением мольной доли YPO_4 . Для образцов, полученных методом осаждения, которые состоят из наночастиц со структурой ксенотима и рентгеноаморфного вещества, значение температуры начала кристаллизации аморфной фазы снижается с увеличением количества мольной доли YPO_4 . Отмечено, что химический состав фазы со структурой рабдофана незначительно влияет на количество структурно связанной воды. Вместе с тем, количество структурно связанной воды, приписываемое структуре рабдофана, отличается в зависимости от способа синтеза – $n=0.65-0.75$ (для образцов, полученных методом осаждения) и $n=0.43-48$ (для образцов, полученных в гидротермальных условиях при $230^\circ C$ в течение 2 часов). Данный факт может быть связан с наличием рентгеноаморфной фазы в образцах до термообработки, которая при однократном нагревании кристаллизуется с удалением воды из образцов. Иначе, можно предположить, что фаза со структурой рабдофана по своей природе имеет несколько модификаций с различным содержанием воды в структуре, которое меняется в зависимости от способа синтеза.

Как было показано в разделе 3.1.3, продолжительная гидротермальная обработка может способствовать установлению состояния близкого к равновесному. В связи с этим, был проведен синтез образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ с использованием гидротермальной обработки при

температуре 230°C в течение 28 суток, результаты рентгеновской дифракции приведены на рис. 118. Образцы валового состава $0.45 \leq x \leq 1.00$ кристаллизуются в фазе со структурой ксенотима без значительного изменения относительной интенсивности рефлексов при замещении атомов гадолиния на атомы иттрия. Для образца GdPO_4 на дифрактограмме фиксируется фаза со структурой монацита с перераспределением относительной интенсивности для отдельных рефлексов ($hkl:110$ и 011) по сравнению с данными [81]. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ с валовым составом $x=0.19, 0.30$ содержат рефлексы, соответствующие фазам как со структурой монацита, так и со структурой ксенотима.

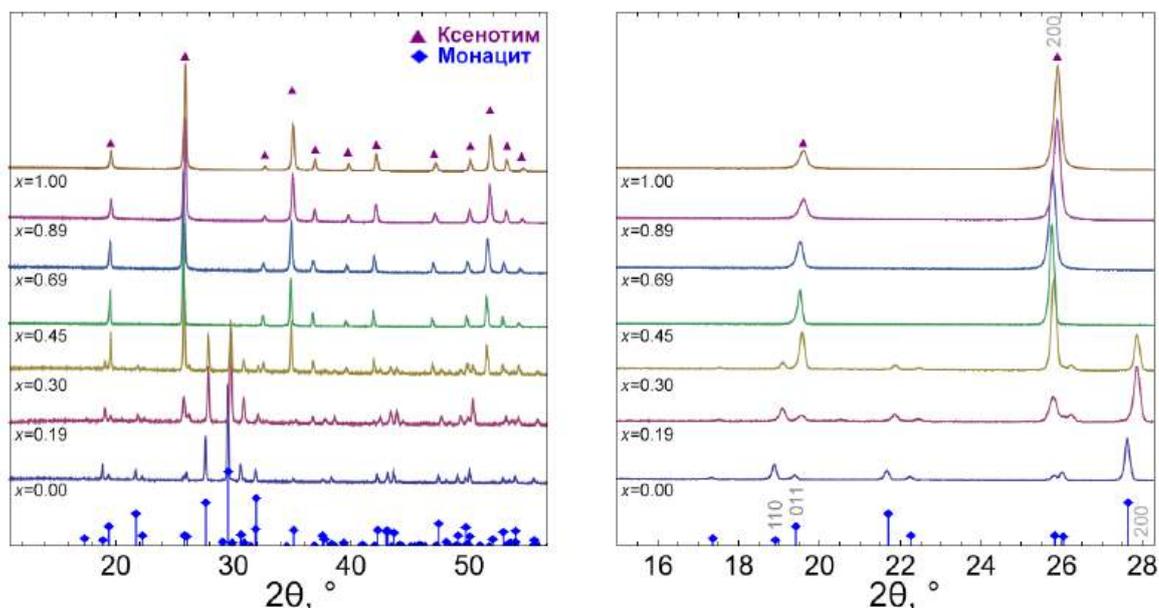


Рисунок 118. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных в гидротермальных условиях при 230°C после 28 суток изотермической выдержки

Соотношение фаз и зависимость объема элементарных ячеек фаз со структурами монацита и ксенотима, отнесенных к одной формульной единице, от содержания YPO_4 в системе приведены на рис. 119(a,b). Гидротермальная обработка при 230°C в течение 28 суток приводит к образованию твердого раствора со структурой ксенотима и формированию фазы со структурой монацита. Как обсуждалось выше [430], в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ после 2 часов гидротермальной обработки при температуре 230°C формируются два твердых раствора: со структурами рабдофана $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x < 0.68$) и ксенотима $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($0.72 \leq x \leq 1.00$) (рис. 111(b)). В данном случае показано, что увеличение продолжительности изотермической выдержки до 28 суток приводит к полному исчезновению фазы со структурой рабдофана, которая трансформируется в фазу со структурой ксенотима в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ для образцов валового состава $x=0.45, 0.69$, в фазы со структурами монацита и ксенотима для образцов валового состава $x=0.19, 0.30$ и в фазу со структурой монацита для GdPO_4 ($x=0.00$).

Как показано на рис. 119(b), для двухфазных образцов валового состава $x=0.19, 0.30$ обнаружена близость значений параметра V/z (объема элементарной ячейки, отнесенного к одной

формульной единице) фазы со структурой монацита, что может говорить о близости химического состава фаз в этих образцах. Вместе с этим, величина параметра V/z структуры монацита для указанных образцов немного меньше, чем для образца $GdPO_4$ со структурой монацита. Для фазы со структурой ксенотима наблюдается относительно широкая область гомогенности (более 0.40 мол.д. YPO_4). Из значений V/z фазы со структурой ксенотима (рис. 119(b)) можно определить границу смесимости твердого раствора на основе этой фазы ($x \approx 0.40$)[432].

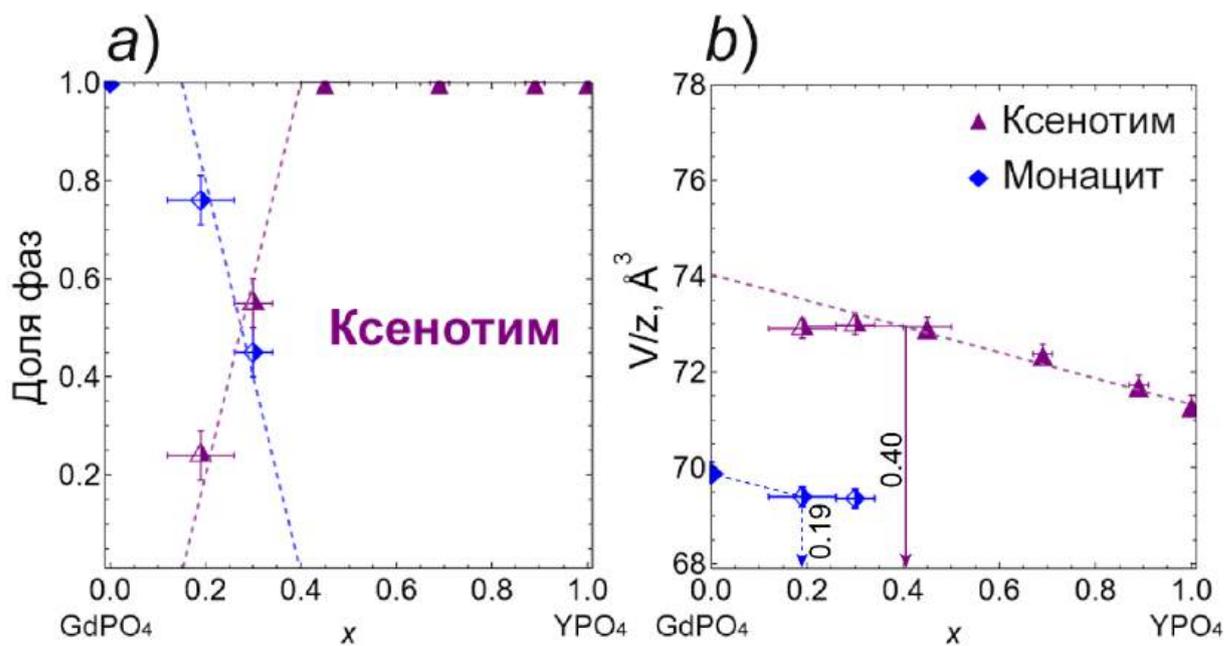


Рисунок 119. *a)* Соотношение фаз и *b)* Зависимость объемов элементарной ячейки фаз, отнесенных к одной формульной единице, от состава образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 28 суток. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

На рис. 120 приведены зависимости средневзвешенных значений размеров кристаллитов фаз со структурами монацита и ксенотима после гидротермальной обработки при 230°C в течение 28 суток. В области гомогенности твердого раствора со структурой ксенотима $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($0.45 \leq x \leq 1.00$) наблюдается увеличение значений размеров кристаллитов с увеличением доли $GdPO_4$ в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$. Следует отметить, что для образцов после 28 суток гидротермальной обработки при 230°C средневзвешенные значения размеров кристаллитов твердого раствора со структурой ксенотима $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($0.69 \leq x \leq 1.00$) остаются на уровне 30-60 нм, как и в случае 2 часов изотермической выдержки в гидротермальном флюиде при 230°C (рис. 112 и 113(c)). Увеличение средневзвешенного значения размеров кристаллитов с увеличением доли YPO_4 для образцов валового состава $0.19 \leq x \leq 0.45$ в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$, по всей видимости, связано с механизмом структурного превращения фазы-предшественника со структурой рабдофана в фазы со структурами ксенотима и монацита. Для образца валового состава $Gd_{0.81}Y_{0.19}PO_4$ наблюдается понижение средневзвешенных значений размеров кристаллитов структуры ксенотима и монацита, что может быть вызвано

продолжающимся процессом трансформации фаз из фазы-предшественника. Похожий эффект обнаружен при трансформации рабдофан→монацит на рис. 26(c,d). В результате этого процесса появляются новые нанокристаллы со структурами ксенотима и монацита меньшего размера, вклад которых сказывается на характере распределения кристаллитов по размерам [429,430].

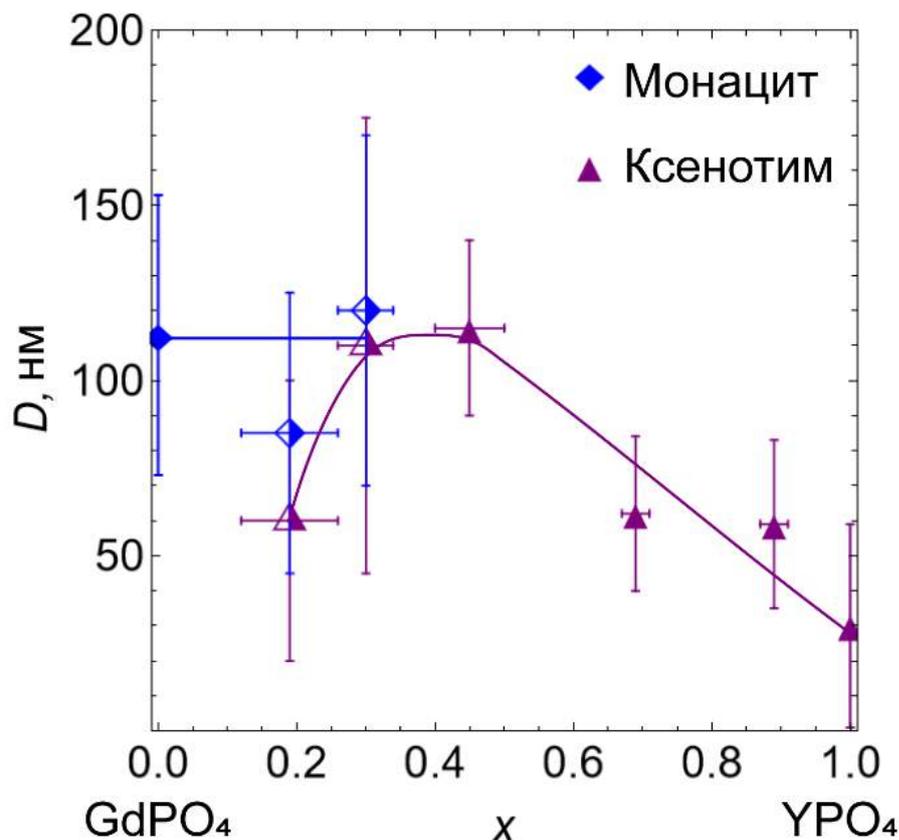


Рисунок 120. Зависимость средневзвешенных значений размеров кристаллитов (D) фаз со структурами монацита и ксенотима образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 28 суток. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

На рис. 121(a-g) приведены снимки частиц в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$. В образцах, где определена фаза со структурой монацита (рис. 121(a-c)), обнаружены стержневидные частицы толщиной до 1 мкм и длиной от 5 мкм. В двухфазных образцах, где присутствуют частицы как со структурой монацита, так и со структурой ксенотима (рис. 121(b,c)), толщина частиц со структурой монацита уменьшается до десятков нм, напоминая наностержни. Вместе с тем, нельзя не отметить наличие в этих образцах полупрозрачных листоподобных вытянутых по длине частиц, также относящихся к фазе со структурой монацита. Частицы со структурой ксенотима в двухфазных образцах валового состава $x=0.19, 0.30$ представлены в виде бипирамидальной и пластинчатой морфологии (вставка на рис. 121(c)). По всей видимости, пластинчатые частицы со структурой ксенотима и листоподобные вытянутые частицы со структурой монацита являются промежуточным этапом при формировании стержнеподобных частиц со структурой монацита

(как показано на рис. 121(a)) и при формировании изометрических частиц в виде бипирамид со структурой ксенотима (рис. 121(c,d)).

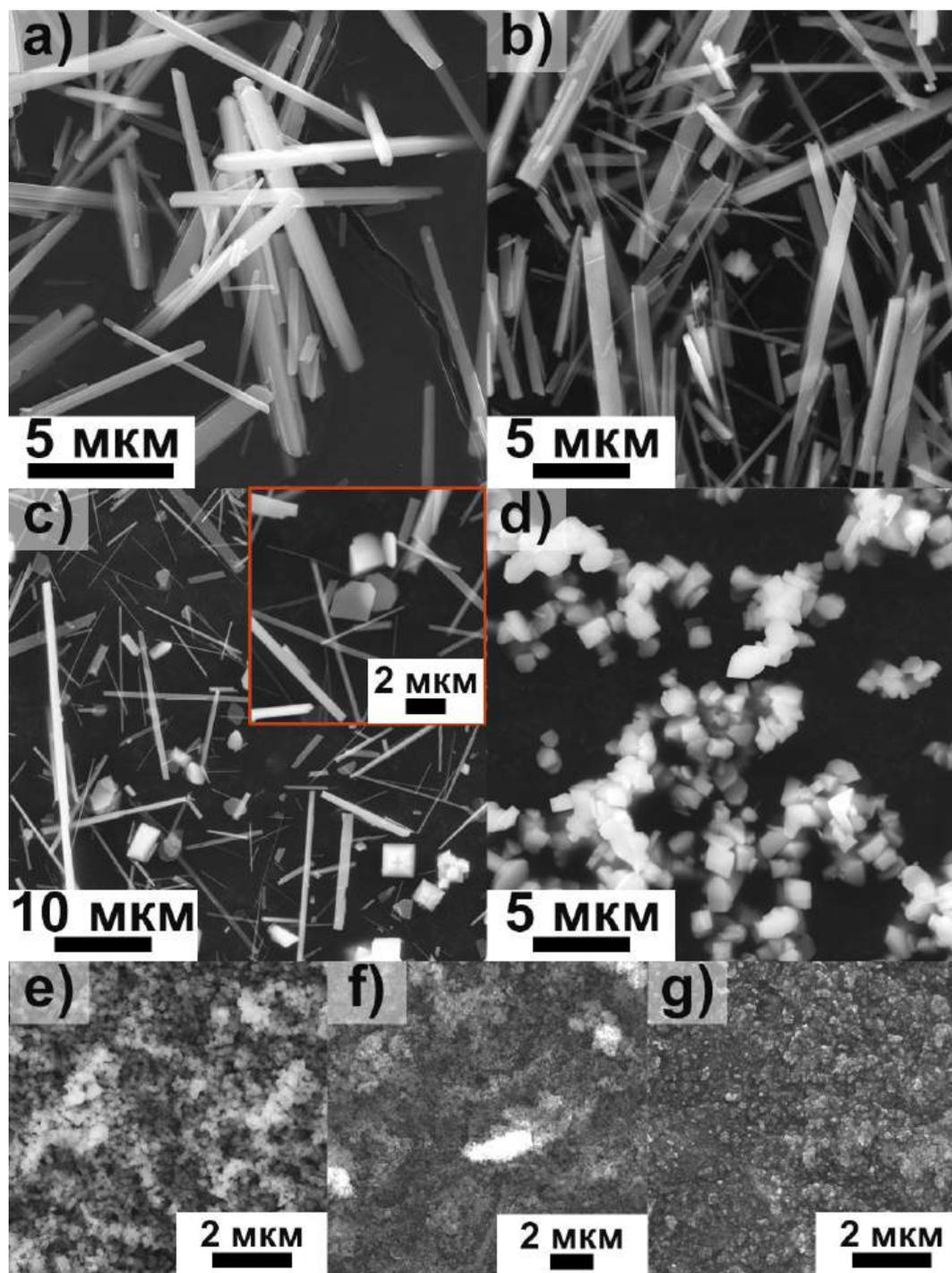


Рисунок 121. РЭМ Снимки частиц (SE-режим) в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки при 230°C в течение 28 суток валового состава: *a*) $x=0.00$ структурой монацита, *b*) $x=0.19$ и *c*) $x=0.30$ со структурами монацита и ксенотима, *d*) $x=0.45$, *e*) $x=0.69$, *f*) $x=0.89$ и *g*) $x=1.00$ со структурой ксенотима

Для образцов, которые содержат только фазу со структурой ксенотима, на рис. 121(d-g) размеры частиц коррелируют с данными средневзвешенных значений размеров кристаллитов ксенотима, уменьшаясь с увеличением мольной доли YPO_4 .

Для образца валового состава $Gd_{0.70}Y_{0.30}PO_4$, который содержит 60 ± 5 мол.% фазы со структурой ксенотима и 40 ± 5 мол.% фазы со структурой монацита, был проведен локальный элементный анализ (рис. 122 и таблица 10) с целью уточнения химического состава частиц трех морфологий: стержнеобразная, пластинчатая и бипирамидальная.

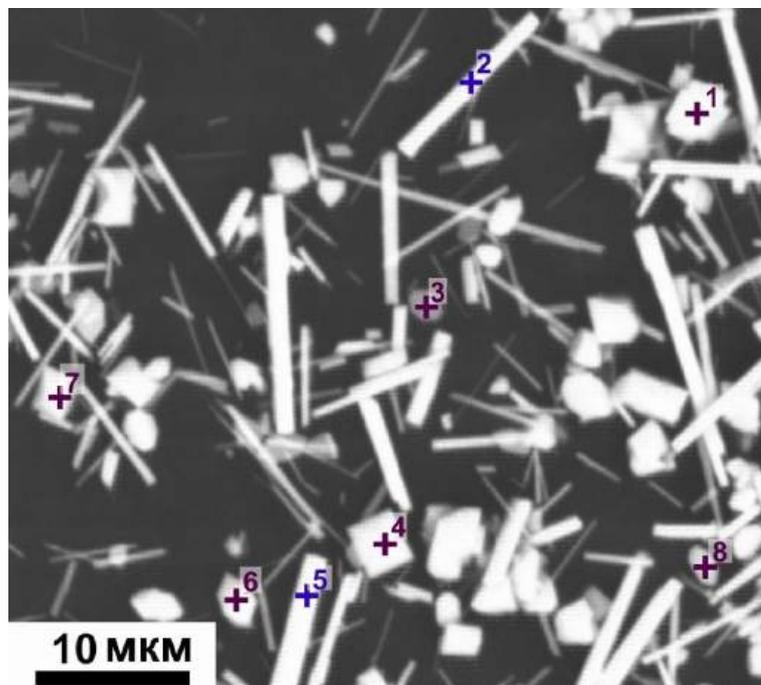


Рисунок 122. Снимок РЭМ образца (в BSE режиме) валового состава $Gd_{0.70}Y_{0.30}PO_4$, содержащего фазы со структурами монацита и ксенотима, полученного после гидротермальной обработки при $230^\circ C$ в течение 28 суток. Цифрами обозначены точки накопления состава, представленные в таблице 10

Таблица 10. Результаты РСМА образца $Gd_{0.70}Y_{0.30}PO_4$ содержащего фазы со структурами монацита и ксенотима, полученного после гидротермальной обработки при $230^\circ C$ в течение 28 суток

№	O, ат. %	P, ат. %	Y, ат. %	Gd, ат. %	Y / (Gd + Y)	(Gd+Y) / P	Морфология
1	74.40	13.08	5.55	6.97	0.44	0.96	бипирамида
2	71.33	14.32	3.45	10.9	0.24	1.00	стержнеобразная
3	81.30	9.41	4.41	4.89	0.47	0.99	пластинкообразная
4	74.29	13.29	5.78	6.64	0.47	0.93	бипирамида
5	68.56	15.67	3.39	12.37	0.22	1.01	стержнеобразная
6	76.13	12.03	5.54	6.30	0.47	0.98	пластинкообразная
7	72.45	14.28	5.80	7.48	0.44	0.93	бипирамида
8	83.61	8.91	3.01	4.47	0.40	0.84	пластинкообразная

Согласно полученным результатам показано, что квазиодномерные частицы со структурой монацита содержат около 0.23 мол.д. YPO_4 . Химический состав пластинчатых и бипирамидальных частиц практически не отличается и содержит около 0.45 мол.д. YPO_4 , что коррелирует с данными рентгеновской дифракции (рис. 119(b)). Согласно результатам локального элементного анализа можно предположить, что граница существования твердого раствора со структурой монацита находится вблизи 0.20 мол.д. YPO_4 (отображено пунктирной линией на рис. 119(b)).

Таким образом, установлено, что после 28 суток гидротермальной обработки при $T=230^\circ\text{C}$, $P\approx 10$ МПа в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ образуются два твердых раствора: со структурой монацита $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($x\leq 0.20$) и со структурой ксенотима $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($x\geq 0.40$) (рис. 119(b), таблица 10), изотермический разрез диаграммы состояния $GdPO_4-YPO_4$ приведен на рис. 123 [432]. Средневзвешенное значение размеров кристаллитов структуры ксенотима коррелирует с данными РЭМ. Увеличение мольной доли $GdPO_4$ в фазе со структурой ксенотима приводит к увеличению средних размеров частиц и кристаллитов, что является следствием трансформации фазы рабдофана, полученной после 2 часов гидротермальной обработки в идентичных условиях.

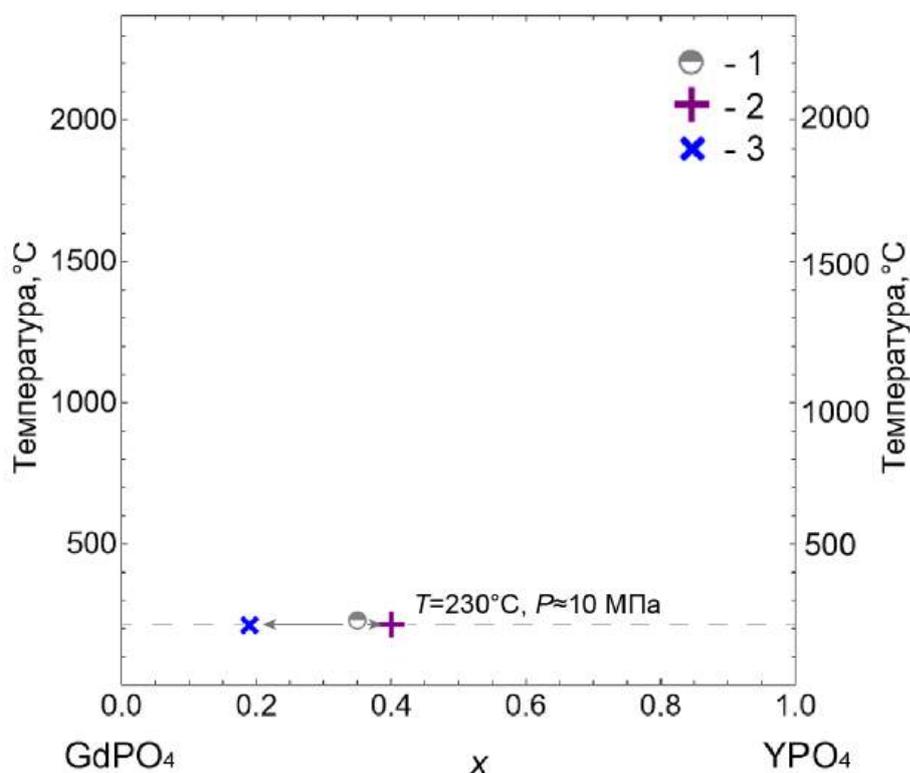


Рисунок 123. Изотермический разрез при $T=230^\circ\text{C}$, $P\approx 10$ МПа (гидротермальные условия) диаграммы состояния $GdPO_4-YPO_4$. Обозначения: 1 – валовый состав образца в двухфазной области, 2 – равновесный состав фазы со структурой ксенотима, 3 – равновесный состав фазы со структурой монацита

3.2.4 Фазовые равновесия в системе $GdPO_4-YPO_4$

Приготовленные на первом этапе с использованием метода осаждения нанодисперсные порошки (описано в разделе 3.2.3) прессовались в таблетки и были термообработаны в атмосфере воздуха при 800°C в течение 5 суток, при 1200°C в течение 5 суток и при 1400°C в течение 4 суток. По результатам элементного анализа мольное соотношение $(Gd+Y):P$ близко к соотношению 1:1 и отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Далее для обозначения образцов используется экспериментально определенный валовый состав (x мол.д. ортофосфата иттрия) в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$. Результаты элементного анализа, отображающие содержание YPO_4 в системе, приведены в таблице 11.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения и термообработанных при 800°C в течение 5 суток, приведены на рис. 124. Образцы валового состава $0.00 \leq x \leq 0.32$ кристаллизуются в фазе со структурой монацита. Образцы валового состава $0.54 \leq x \leq 1.00$ формируют фазу со структурой ксенотима. В области валового состава $x \approx 0.44$ обнаружены рефлексы как со структурой монацита, так и со структурой ксенотима.

Таблица 11. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$, синтезированных методом осаждения, после термообработки на воздухе

Состав до отжига (x), мол.д.	После термообработки (x), мол.д.		
	при 800°C в течение 5 суток	при 1200°C в течение 5 суток	при 1400°C в течение 4 суток
0.00	0.00	0.00	0.00
0.07 ± 0.04	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	
0.11 ± 0.03	0.10 ± 0.01		0.11 ± 0.03
0.19 ± 0.05		0.19 ± 0.02	0.15 ± 0.10
0.29 ± 0.02	0.24 ± 0.01		0.23 ± 0.05
0.31 ± 0.04	0.32 ± 0.01		0.35 ± 0.09
0.41 ± 0.03	0.44 ± 0.03	0.39 ± 0.06	
0.51 ± 0.04	0.54 ± 0.04		0.53 ± 0.10
0.62 ± 0.05			0.63 ± 0.07
0.70 ± 0.05	0.69 ± 0.04	0.68 ± 0.08	0.75 ± 0.04
0.88 ± 0.05	0.85 ± 0.01	0.84 ± 0.04	
1.00	1.00	1.00	1.00

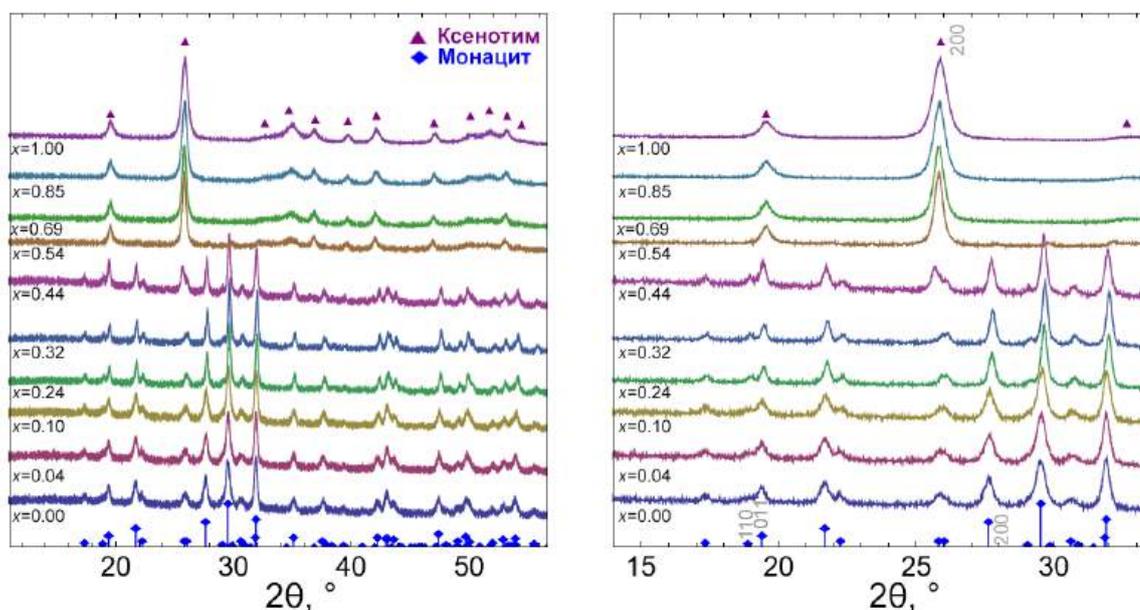


Рисунок 124. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 800°C в течение 5 суток. Справа – увеличенный масштаб

На рис. 125(a) приведены зависимости объема элементарных ячеек фаз со структурами монацита и ксенотима, отнесенных к одной формульной единице, от валового содержания YPO_4 . Согласно полученным данным в системе присутствует область гомогенности со структурой ксенотима состава $x \geq 0.53$ мол.д. YPO_4 , и однофазная область со структурой монацита состава $0.00 \leq x < 0.27-0.32$ мол.д. YPO_4 . Химический состав фаз в двухфазной области для образцов, полученных после отжига при 800°C (рис. 125(a)), немного отличается от данных, приведенных на рис. 123 для образцов после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C (состав фазы со структурой ксенотима 0.40 мол.д., состав фазы со структурой монацита 0.19 мол.д.). Данный факт можно объяснить тем, что образцы после гидротермальной обработки в большей степени приближены к равновесию, чем образцы, синтезированные на воздухе твердофазным способом даже при 800°C в течение 5 суток.

Как показано в разделе 1.2, при твердофазном синтезе в поликристаллических системах массоперенос компонентов в основном идет за счет образования поверхностного слоя на границах контакта областей объемных фаз (двумерной неавтономной фазы), значение температуры плавления которого составляет $T_{m2n} \sim (0.65 \pm 0.05) \cdot T_{\text{пл}}$. Для всех ортофосфатов РЗЭ температура плавления равна $1800-2300^\circ\text{C}$ [7,18,138–141], то есть активный массоперенос между компонентами в таких системах возникает при $T_{m2n} \approx 1100-1450^\circ\text{C}$, соответственно. Таким образом, не исключено, что химический состав фаз не будет близким к равновесному (рис. 125(a)), вместе с тем при термообработке при 800°C в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ получена область гомогенности твердого раствора со структурой монацита. В литературных источниках, посвященных фазообразованию в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, приведены данные только по

растворимости компонентов друг в друге в гидротермальном сверхкритическом флюиде (рис. 13 и рис. 14) [78,200].

Температуры плавления YPO_4 и $GdPO_4$ достаточно близки и составляют 1980-2150°C [7,9,138] и 1900-2050°C [7,131], соответственно, тогда в данном случае значение T_{m2n} составляет около 1200°C. Дифрактограммы образцов, полученные после термообработки при 1200°C в течение 5 суток изотермической выдержки, приведены на рис. 126. На дифрактограммах образцов валового состава $0.00 \leq x \leq 0.19$ обнаружен интенсивный рефлекс структуры ксенотима с hkl 200. Стоит отметить, что границы двухфазной области сместились ближе к компоненту $GdPO_4$ по сравнению с данными на рис. 123. На рис. 125(b) приведены зависимости объема элементарных ячеек фаз со структурами монацита и ксенотима, отнесенных к одной формульной единице, от валового содержания YPO_4 в образцах, полученных после термообработки при 1200°C в течение 5 суток. В отличие от системы $LaPO_4$ - YPO_4 (раздел 3.1.5) в случае $GdPO_4$ - YPO_4 разрыв смесимости фаз со структурами монацита и ксенотима не так очевиден: структура монацита и структура ксенотима являются фазами переменного состава, в том числе в двухфазной области (рис. 125(b)). По всей видимости, состояние близкое к равновесному достигается только для образцов, содержащих в основном YPO_4 , тогда как фазовый состав образцов, обогащенных $GdPO_4$, остается неоднозначным.

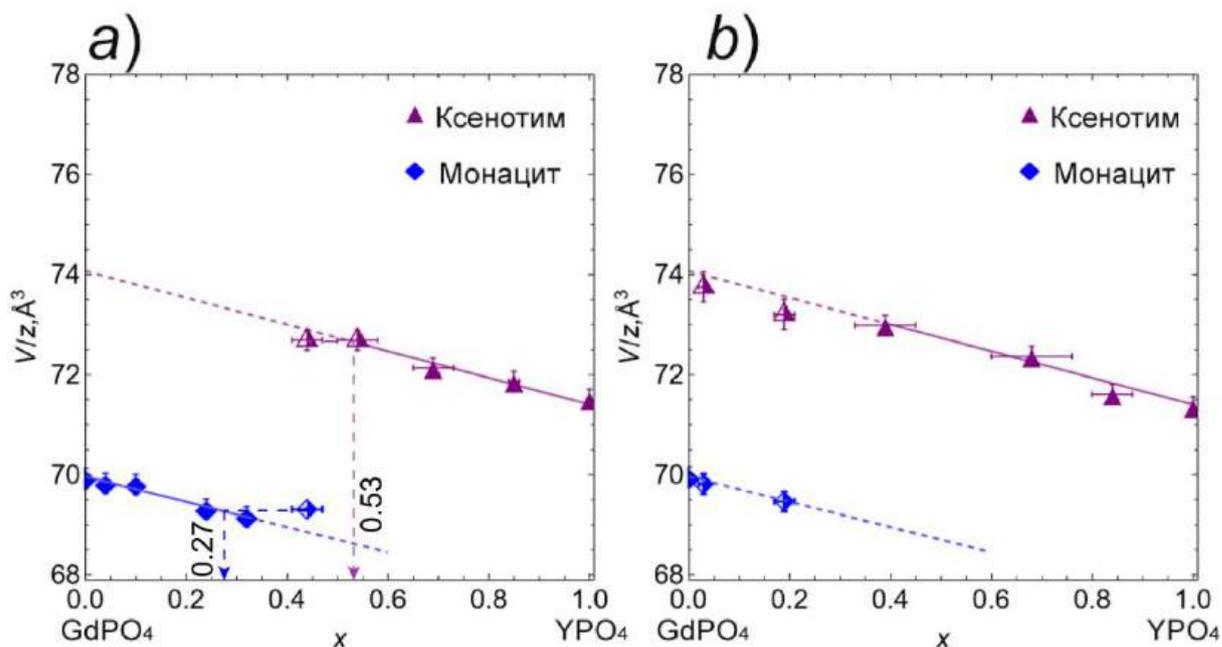


Рисунок 125. Зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, для фаз со структурами монацита и ксенотима от состава системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ в образцах после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C и отжига: *a*) при 800°C в течение 5 суток, *b*) при 1200°C в течение 5 суток. Полузакрашенные символы обозначают наличие нескольких фаз в образце, стрелки указывают на химический состав фаз, определенный в приближении правила Ретгерса [447]

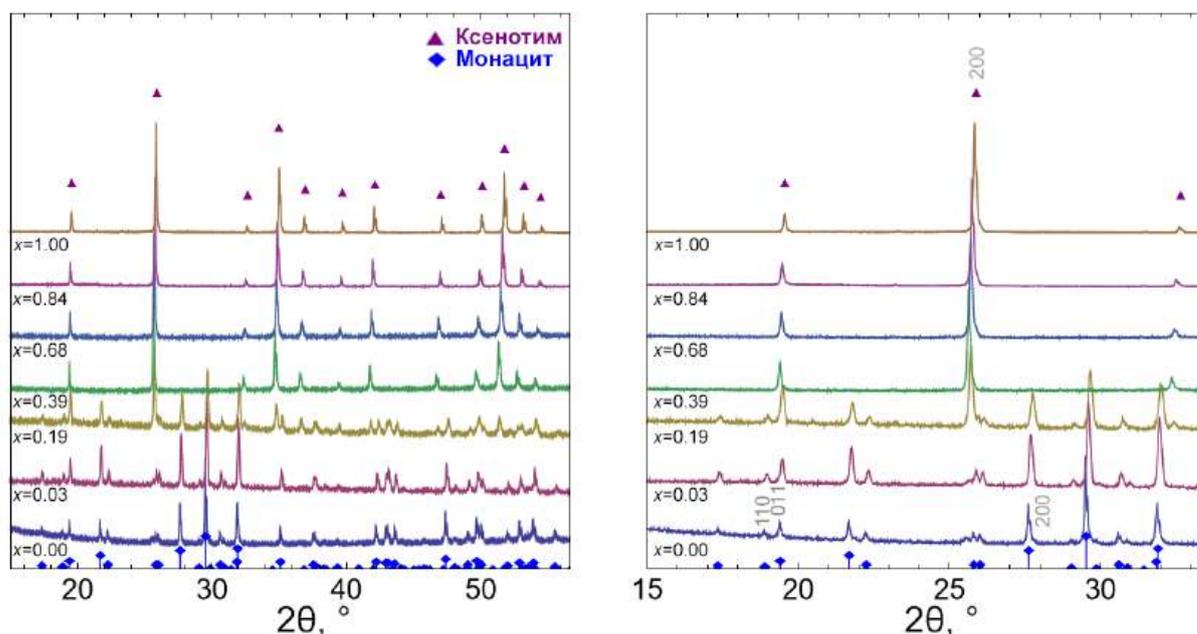


Рисунок 126. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 1200°C в течение 5 суток. Справа – увеличенный масштаб

Дифракционные картины образцов после термообработки при 1400°C в течение 4 суток приведены на рис. 127. Согласно данным дифракции, фазовый состав образцов после отжига при 1400°C в течение 4 суток претерпевает изменения: в образцах валового состава $0.15 \leq x \leq 0.53$ формируется фаза со структурой ангидрита (пр. гр. *Vmmb*), сосуществующая только с фазой со структурой ксенотима. При этом дифрактограммы образцов валового состава $0.00 \leq x \leq 0.11$ по-прежнему содержат широкий рефлекс малой интенсивности, напоминающий рефлекс структуры ксенотима с *hkl* 200.

Зависимости объема элементарных ячеек фаз со структурами монацита и ксенотима, отнесенных к одной формульной единице, и доли фаз в системе от валового содержания YPO_4 приведены на рис. 128(a,b). Решение задачи о соотношении фаз в образцах выполнено с использованием метода Ле-Бейла [388] из-за отсутствия данных о структуре ангидрита в исследуемой системе. По данным рис. 128(a) все три фазы со структурами монацита, ксенотима и ангидрита являются фазами переменного состава, зависимости параметров V/z для монацита и ксенотима в двухфазной области остаются близкими к зависимости, определенной по правилу Ретгера. Предположительно, зависимость параметра V/z от валового состава системы для фазы со структурой ангидрита коррелирует с зависимостью параметра V/z со структурой ксенотима, повторяя угол наклона прямой.

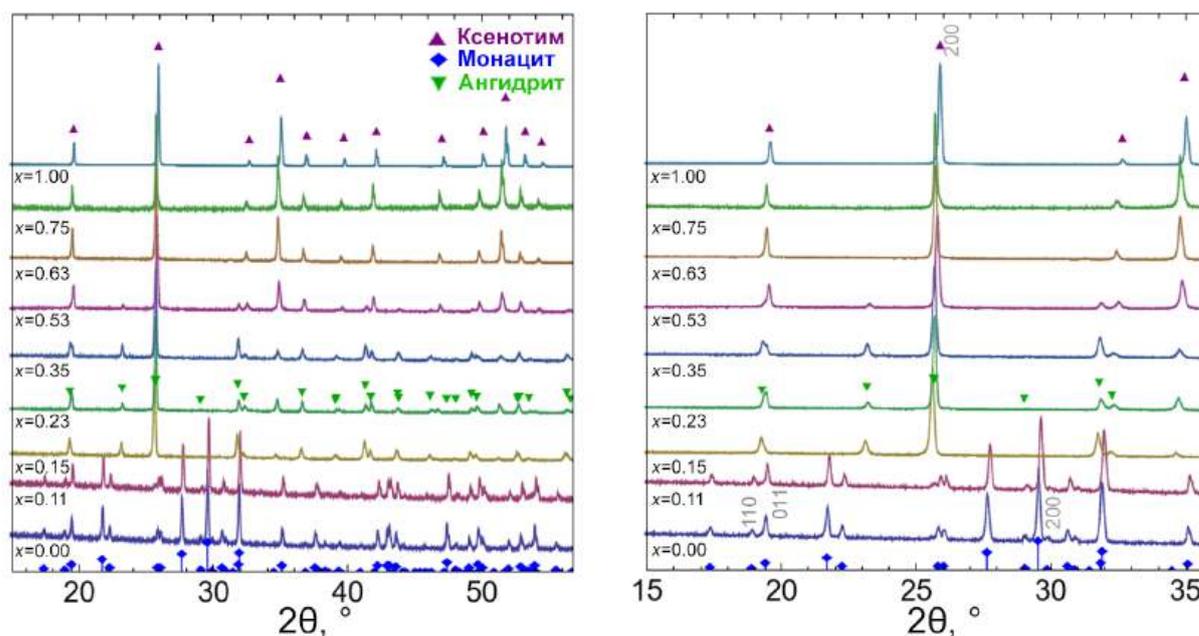


Рисунок 127. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных после отжига при 1400°C в течение 4 суток. Справа – увеличенный масштаб

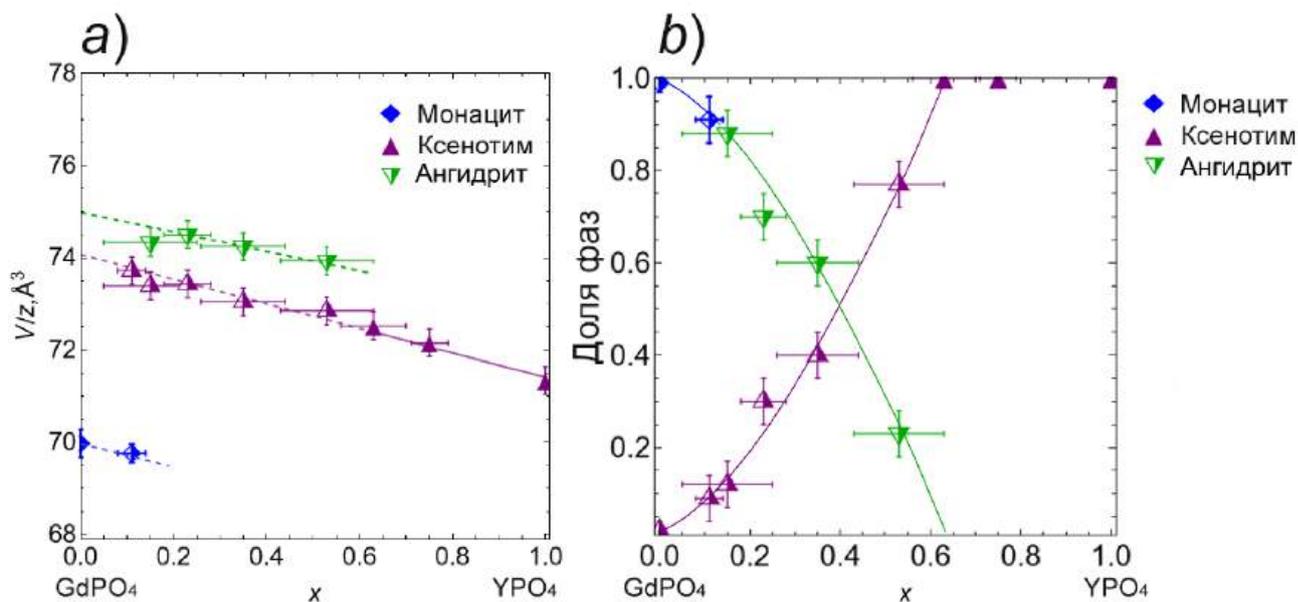


Рисунок 128. *a)* Зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, от валового состава системы и *b)* соотношение фаз в образцах после термообработки при температуре 1400°C в течение 4 суток. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

При этом объем элементарной ячейки структуры ангидрита немного больше, чем объем элементарной ячейки структуры ксенотима. Параметры обеих структур оказываются достаточно близкими, например, для образца валового состава $x=0.35$ параметры структуры ксенотима $a=b=6.938(4)$ Å и $c=6.066(2)$ Å, а для структуры ангидрита $a=6.944(5)$ Å, $b=6.951(4)$ Å и $c=6.152(2)$ Å. Таким образом, основное различие структур связано со значительным увеличением параметра c для структуры ангидрита, по сравнению с параметром структуры ксенотима.

Согласно данным о соотношении фаз в системе, представленным на рис. 128(b), доля фазы со структурой ксенотима возрастает с увеличением мольной доли YPO_4 в системе, а доля фаз со структурами монацита и ангидрита наоборот – уменьшается.

Образцы, полученные с использованием гидротермальной обработки (при $230^\circ C$ в течение 28 суток) также подвергались термообработке на воздухе. В системе до отжига, после гидротермального синтеза, были получены фаза переменного состава со структурой монацита, которая содержала $0.00 \leq x \leq 0.19$ мол.д. YPO_4 , и фаза переменного состава со структурой ксенотима, которая содержала $\approx 0.40 \leq x \leq 1.00$ мол.д. YPO_4 (рис. 119). Результаты элементного анализа образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ после термообработки на воздухе при $1200^\circ C$ и $1400^\circ C$ приведены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$, полученных с использованием гидротермальной обработки в течение 28 суток при $230^\circ C$, и после их термообработки на воздухе при $1200^\circ C$ в течение 5 суток и $1400^\circ C$ в течение 2 суток

Состав до отжига, мол.д.	После термообработки при $1200^\circ C$ в течение 5 суток, мол.д.		После термообработки при $1400^\circ C$ в течение 2 суток, мол.д.	
	$x(YPO_4)$	(Gd + Y)/ P	$x(YPO_4)$	(Gd + Y)/ P
0.00	0.00	1.08 ± 0.05	0.00	0.96 ± 0.04
0.19 ± 0.07	0.21 ± 0.06	1.00 ± 0.06	0.18 ± 0.02	1.05 ± 0.04
0.30 ± 0.04	0.26 ± 0.06	0.94 ± 0.02	0.26 ± 0.01	1.02 ± 0.05
0.45 ± 0.05	0.43 ± 0.05	0.93 ± 0.03	0.48 ± 0.07	0.99 ± 0.10
0.69 ± 0.02	0.69 ± 0.05	1.04 ± 0.03	0.65 ± 0.05	1.01 ± 0.08
0.89 ± 0.02	0.89 ± 0.04	0.97 ± 0.03	0.90 ± 0.02	1.05 ± 0.05
1.00	1.00	0.95 ± 0.03	1.00	1.03 ± 0.05

Дифракционные картины образцов после термообработки при $1200^\circ C$ в течение 5 суток приведены на рис. 129(a) и после термообработки при $1400^\circ C$ в течение 2 суток приведены на рис. 129(b). Согласно данным дифракции на рис. 129(a), фазовый состав образцов после отжига при $1200^\circ C$ в течение 5 суток остался прежним, как и до отжига (рис. 118). Можно отметить значительное увеличение интенсивности рефлексов со структурой ксенотима по сравнению с интенсивностью рефлексов до термообработки.

После термообработки при $1400^\circ C$ в течение 2 суток на дифрактограмме $GdPO_4$ ($x=0.00$) (рис. 129(b)) можно отметить проявление наиболее интенсивного рефлекса структуры ксенотима с hkl 200, как и в случае результатов твердофазного синтеза на рис. 126 и рис. 127. Для образца валового состава $x=0.18$ можно заметить уменьшение интенсивности рефлекса структуры ксенотима (hkl 200) по сравнению с данными до отжига, т.е. после гидротермального синтеза (рис. 118). Для образца с валовым составом $x=0.26$ зафиксировано появление рефлекса, относящегося к структуре ангидрита, что также коррелирует с данными выше (рис. 127).

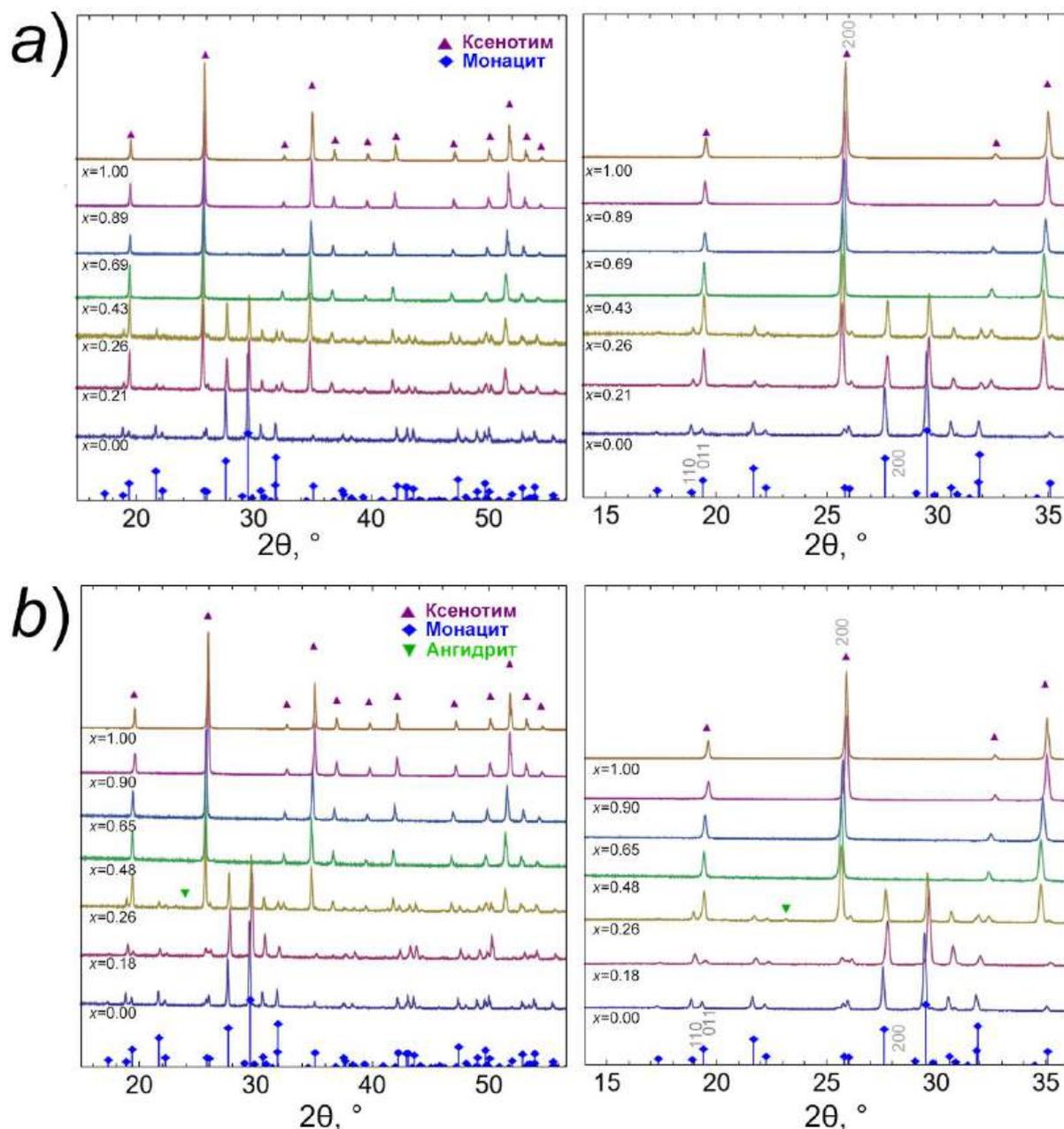


Рисунок 129. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C и отжига: *a*) при 1200°C в течение 5 суток, *b*) при 1400°C в течение 2 суток

Зависимость объемов элементарных ячеек фаз со структурами монацита и ксенотима, отнесенных к одной формульной единице, от содержания YPO_4 в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, после термообработки при 1200°C в течение 5 суток приведены на рис. 130(*a*) и после термообработки при 1400°C в течение 2 суток приведены на рис. 130(*b*). Согласно полученным данным, можно отметить, что химический состав сосуществующих фаз остается практически неизменным – фаза со структурой ксенотима содержит 0.42-0.47 мол.д. YPO_4 , в то время как параметр V/z структуры монацита немного увеличивается с ростом температуры.

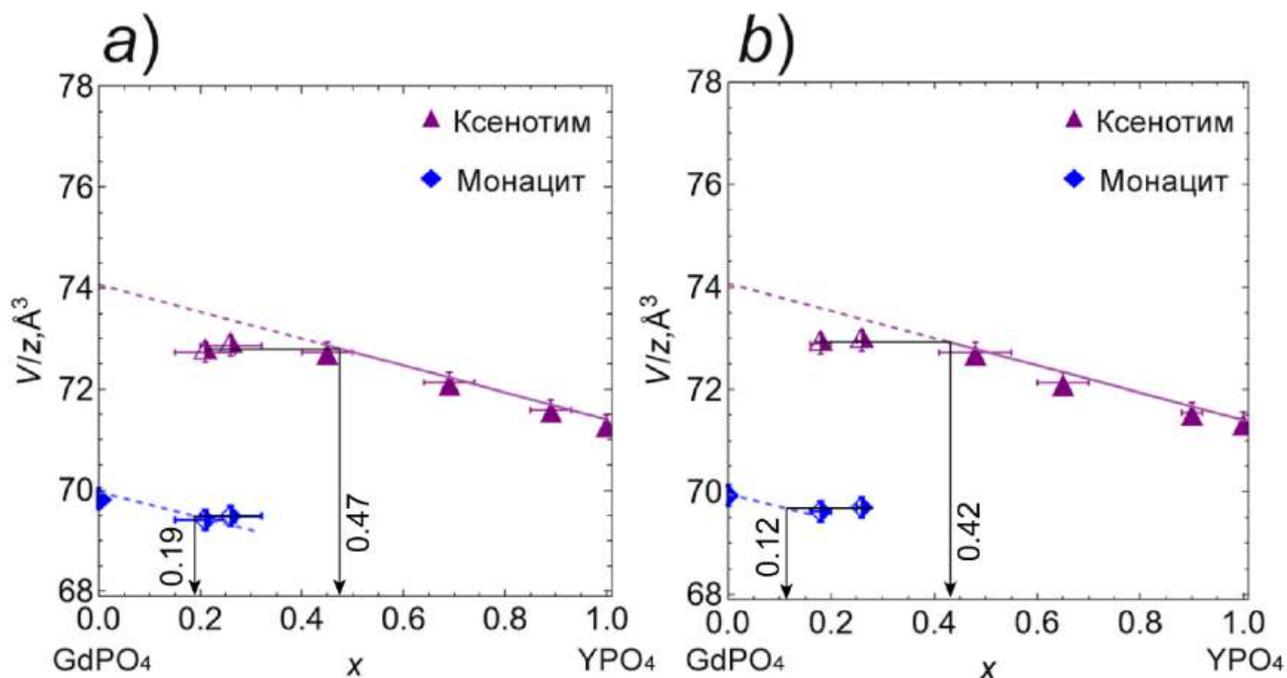


Рисунок 130. Зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, для фаз со структурами монацита и ксенотима от валового состава системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в образцах после гидротермальной обработки в течение 28 суток при 230°C и отжига: а) при 1200°C в течение 5 суток, б) при 1400°C в течение 2 суток. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце, стрелки указывают на химический состав фаз согласно правилу Ретгерса [447]

Состав фазы со структурой ксенотима в двухфазной области после отжига при 1400°C в течение 2 суток, как показано на рис. 130(б), составляет порядка 0.42 мол.д. YPO_4 , растворимость YPO_4 в структуре монацита снижается до 0.12 мол.д. по сравнению с серией синтезов на рис. 127 и 130(а). Данный факт может быть связан с предысторией образцов, то есть с их синтезом. При использовании метода осаждения (рис. 108) в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ формируется относительно узкая область гомогенности фазы со структурой рабдофана ($x < 0.19$) и область сосуществования выраженной рентгеноаморфной фазы и частиц со структурой ксенотима, из которых, по всей видимости, могут быть сформированы фазы со структурами монацита, ангидрита и ксенотима. Тогда как при использовании гидротермального подхода к синтезу исходной композиции (до отжига) образуются фазы со структурами монацита и ксенотима более равновесного состава, которые определяют фазообразование в области высоких температур. Таким образом, за счет образования в гидротермальной среде крупных кристаллов со структурами монацита и ксенотима (рис. 121), состав которых отличался с самого начала (для структуры монацита $0.00 \leq x \leq 0.19$ и для структуры ксенотима $\approx 0.40 \leq x \leq 1$), массоперенос при $T < T_{m2n}$ затруднен из-за медленной диффузии атомов гадолиния и иттрия в твердом теле. При этом полученный результат о пределах смешимости фаз со структурами монацита и ксенотима в

системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$ немного отличается от расчетов, полученных в работе [200], которые опирались в основном на данные [78].

Из литературных источников известно, что GdPO_4 может трансформироваться полностью в структуру ксенотима из структуры монацита при $T \approx 1700^\circ\text{C}$ (рис. 2) [7,27] или оставаться в двухфазном состоянии при $T > 1700^\circ\text{C}$ [89]. Образец GdPO_4 , полученный в гидротермальных условиях при температуре 230°C и давлении около 10 МПа в течение 28 суток, был отожжен при температуре 1600°C в воздушной атмосфере в течение 12 часов и 3 суток. Дифрактограммы, полученные после термообработки, приведены на рис. 131. В результате 12-часовой изотермической выдержки ортофосфат гадолиния кристаллизуется в двух структурных типах: монацит и ксенотим. Объем элементарной ячейки GdPO_4 со структурой ксенотима равен 295.99 \AA^3 , что в пересчете на формульную единицу соединения составляет $\sim 74.00 \text{ \AA}^3$. Полученный параметр V/z структуры ксенотима для GdPO_4 находится на экстраполяционной прямой, рассчитанной по правилу Ретгерса (рис. 130) и совпадает с данными, приведенными в работе [87].

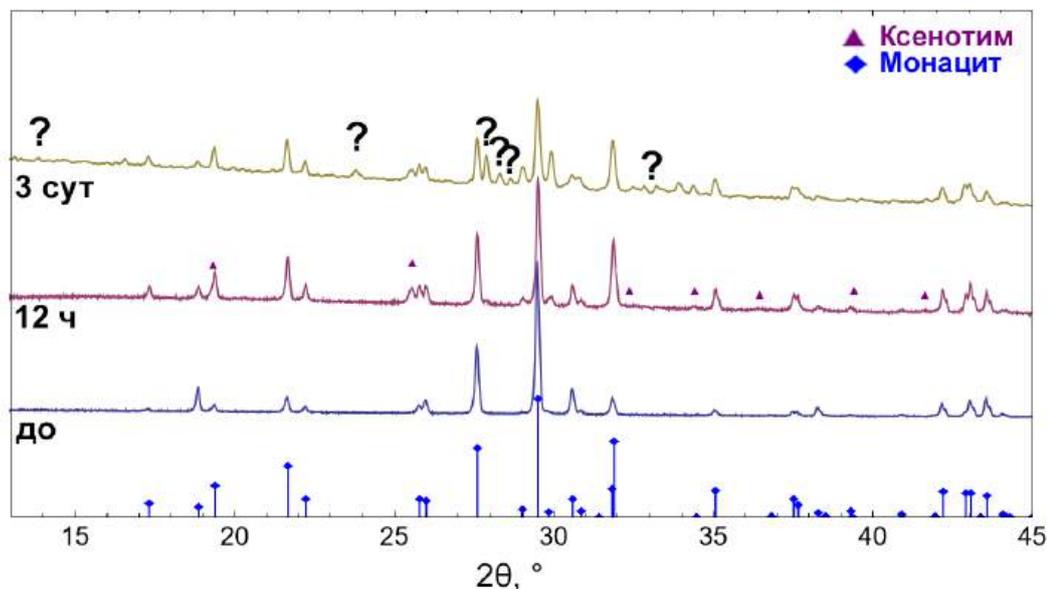


Рисунок 131. Дифрактограммы образца GdPO_4 , синтезированного в гидротермальных условиях («до») и после термообработки на воздухе при температуре 1600°C в течение 12 часов и 3 суток в платиновом тигле. Символом «?» обозначена неизвестная фаза

После 3 суток изотермической выдержки образец GdPO_4 содержит фазы со структурами монацита и ксенотима и другие неопределенные примеси. Из-за испарения фосфорсодержащих компонентов на поверхности образца формируются участки, содержащие Gd_2O_3 , как показано на рис. 132. Результаты локального элементного анализа (на рис. 132(b)), обозначенные под цифрами 1 и 2, приведены в таблице 13. Рефлексы фаз, обозначенные знаком вопроса на рис. 131, по всей видимости, связаны с примесями Ca, Ti, S, Al, которые присутствуют в футеровочном материале высокотемпературной печи и были обнаружены на спектрах РСМА.

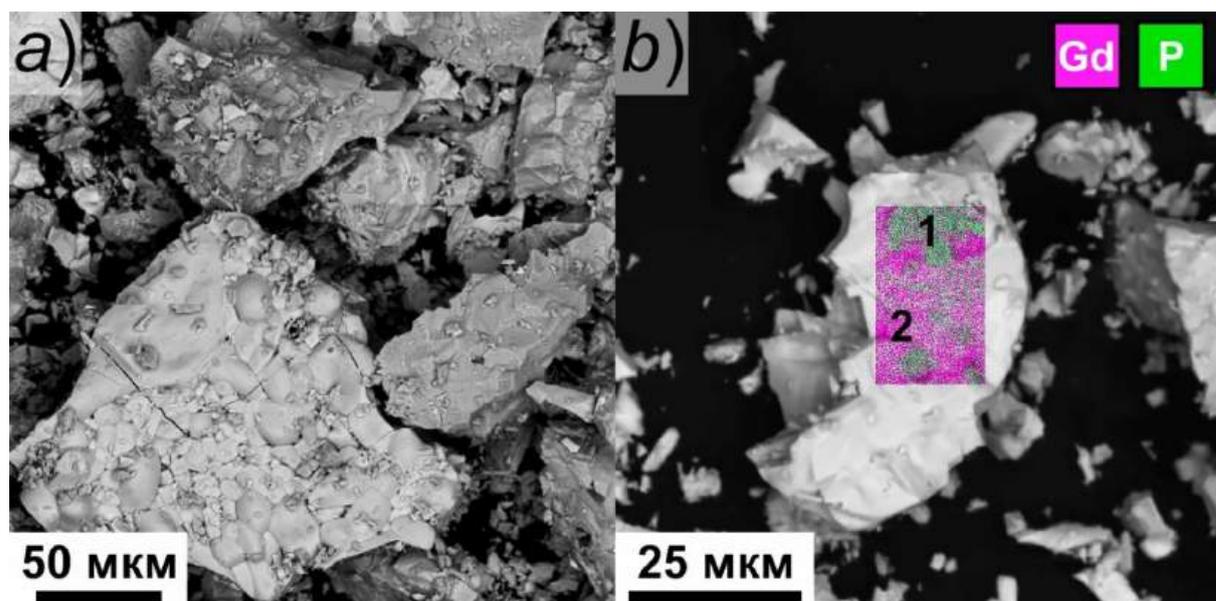


Рисунок 132. *a)* РЭМ изображение в режиме фазового контраста и *b)* Элементное картирование образца GdPO_4 , термообработанного при температуре 1600°C в течение 3 суток изотермической выдержки. Цифрами обозначены номера спектров элементного анализа (см. таблицу 13)

Таблица 13. Результаты РСМА образца GdPO_4 после термообработки при $T=1600^\circ\text{C}$ в течение 3 суток

№ точечного спектра	O, ат. %	P, ат. %	Gd, ат. %	Gd / P
1	68.15	15.4	16.45	1.07
2	61.16	9.89	28.95	2.93

Данные о фазовых равновесиях в образцах квазибинарной системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, полученных с использованием гидротермального синтеза (рис. 123) и с последующей термообработкой на воздухе при $T=1200, 1400$ и 1600°C (рис. 130, рис. 131), представлены на рис. 133. С одной стороны, повышение температуры синтеза приводит к небольшому увеличению области несмешиваемости фаз со структурами монацита и ксенотима. Это может быть связано с началом процесса формирования фазы со структурой ангидрита, которая зафиксирована в случае образцов, синтезированных методом осаждения с последующей термообработкой при 1400°C (рис. 128), валовый состав которых коррелирует с полученной областью несмешиваемости на рис. 133. Данный факт подтверждает появление рефлекса структуры ангидрита в серии синтеза образцов после гидротермальной обработки при $T=1400^\circ\text{C}$ (рис. 129(b), $x=0.26$). Нельзя не отметить тот факт, что GdPO_4 со структурой монацита трансформируется в фазу со структурой ксенотима при температуре близкой к 1600°C , однако до конца этот процесс не происходит, по всей видимости, по кинетическим причинам. Полученное значение температуры трансформации ниже, чем по данным на рис. 2 [7]. Тем не менее можно предположить, что стабильность фаз со структурами монацита и ксенотима на

основе $GdPO_4$ может зависеть от температуры синтеза, как и в случае $TbPO_4$ [461], и не исключено формирование фазы со структурой ангидрита для $GdPO_4$.

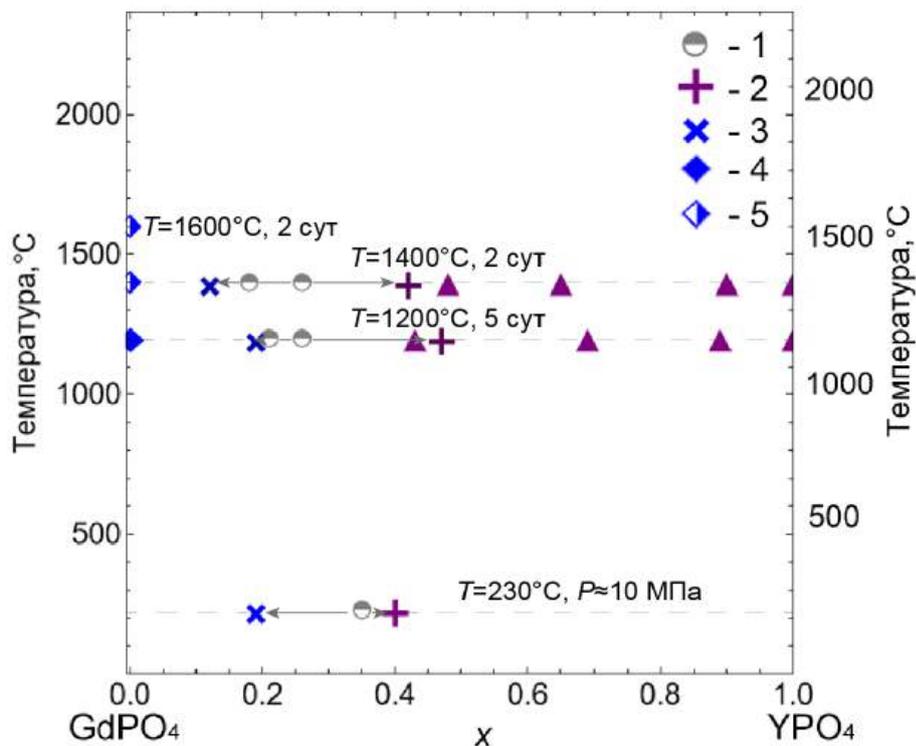


Рисунок 133. Данные изотермических разрезов диаграммы состояния $GdPO_4$ - YPO_4 , полученные для образцов, синтезированных в гидротермальных условиях ($T=230^\circ C, P \approx 10 \text{ МПа}$) с последующей термообработкой на воздухе при $T=1200, 1400$ и $1600^\circ C$. Обозначения: 1 – валовый состав образцов в двухфазной области, 2 – равновесный состав фазы со структурой ксенотима, 3 – равновесный состав фазы со структурой монацита, 4 – однофазный образец со структурой монацита, 5 – образец, содержащий фазу со структурой монацита и ксенотима близкого состава

3.2.5 Высокотемпературная масс-спектрометрия образцов в системе $GdPO_4$ - YPO_4

С использованием метода Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии было изучено парообразование индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия, а также соединений в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ ($x=0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89$), полученных с использованием гидротермальной обработки при $230^\circ C, P \approx 10 \text{ МПа}$ в течение 28 суток изотермической выдержки (раздел 3.2.3).

В масс-спектрах пара над $GdPO_4$ в температурном интервале $T=1724-1931 \text{ К}$ и YPO_4 в температурном интервале $1761-1945 \text{ К}$ были зафиксированы пики ионов PO^+ и PO_2^+ с энергиями появления 8.5 и 10.6 эВ, соответственно. Полученные величины в пределах погрешности измерений совпали с энергиями ионизации PO и PO_2 [462]. Интенсивность ионного тока PO^+ значительно превышала интенсивность ионного тока PO_2^+ . Анализ масс-спектров пара, зависимость интенсивностей ионного тока от температуры и значения энергий появления ионов

масс-спектра позволяют утверждать, что пар над ортофосфатами гадолиния и иттрия состоит из смеси PO_2 , PO и O_2 .

Определение температурных зависимостей ионных токов PO^+ и PO_2^+ в масс-спектре над GdPO_4 в температурном интервале 1724-1931 К и парциальных давлений молекулярных форм пара позволило получить уравнения зависимости парциальных давлений PO и PO_2 , уравнения (22) и (23).

$$\log p(\text{PO}, \text{Па}) = -\frac{30682 \pm 1480}{T} + (16.62 \pm 0.82) \quad (22)$$

$$\log p(\text{PO}_2, \text{Па}) = -\frac{29078 \pm 1703}{T} + (14.90 \pm 0.94) \quad (23)$$

Парциальное давление кислорода вычислялось по уравнению (24) [463].

$$p(\text{O}_2) = 0.75p(\text{PO})\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{PO})}} + 0.25p(\text{PO}_2)\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{PO}_2)}} \quad (24)$$

Полученные данные представлены на рис. 134(a) и в таблице Б-1 (Приложение Б).

Давления пара PO и PO_2 над YPO_4 в температурном интервале 1761-1945 К описываются уравнениями (25) и (26) соответственно и приведены на рис. 134(b) и в таблице Б-2 (Приложение Б).

$$\log p(\text{PO}, \text{Па}) = -\frac{29914 \pm 1516}{T} + (16.91 \pm 0.82) \quad (25)$$

$$\log p(\text{PO}_2, \text{Па}) = -\frac{28953 \pm 1432}{T} + (15.60 \pm 0.78) \quad (26)$$

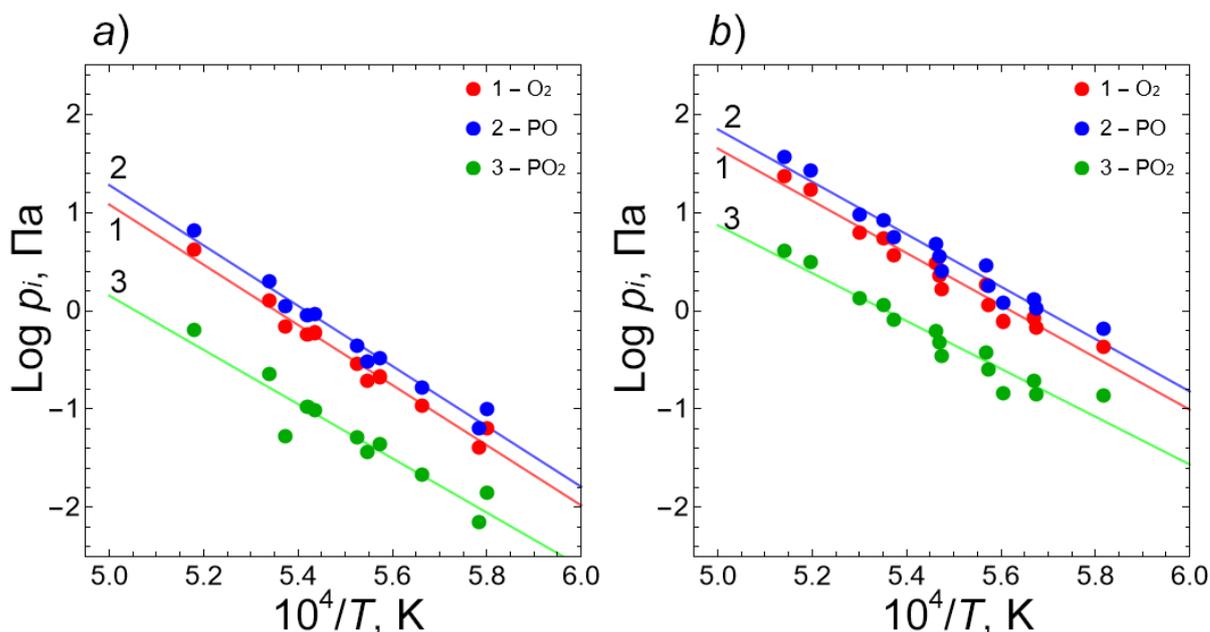


Рисунок 134. Зависимость логарифмов парциальных давлений молекулярных форм пара над: a) GdPO_4 и b) YPO_4 от обратной температуры

Исследование парообразования образцов в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ ($x=0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89$) проводили методом дифференциальной масс-спектрометрии. При этом в один из отсеков сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена загружали изучаемый

образец системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$, а во второй, сравнительный отсек помещали GdPO_4 для образцов $x=0.19, 0.30$, или YPO_4 для образцов $x=0.45, 0.69$ и 0.89 . В масс-спектрах пара над всеми изученными образцами были зафиксированы пики ионов PO^+ и PO_2^+ . Определение молекулярных предшественников этих ионов производилось также, как и в случае индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия. Измеренные энергии появления ионов PO^+ и PO_2^+ свидетельствуют о том, что пар над изученными образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ представлял собой смесь PO , PO_2 и O_2 . Следует отметить, что наличие кислорода в паре связано со стехиометрией реакции термической диссоциации ортофосфатов. В масс-спектрах паров были идентифицированы ионы O^+ и O_2^+ . Однако количественные измерения парциальных давлений атомарного и молекулярного кислорода не проводились из-за высокого содержания кислорода в остаточных газах масс-спектрометра и невозможности разделения полезного и фонового сигнала. Результаты определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ валового состава $x=0.19, 0.30$ приведены на рис. 135(a,b) и в таблицах Б-3, Б-4 (приложение Б), соответственно. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ валового состава $x=0.45, 0.69, 0.89$ приведены на рис. 136(a-c) и в таблицах Б-5, Б-6 и Б-7 (приложение Б), соответственно.

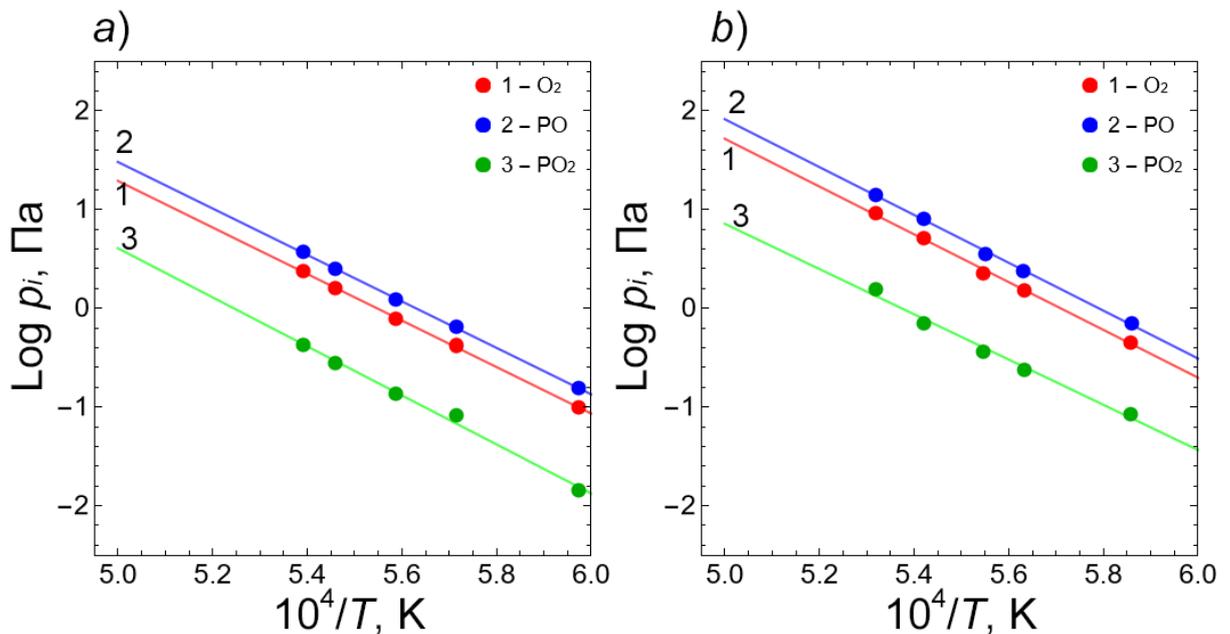


Рисунок 135. Зависимость логарифмов парциальных давлений молекулярных форм пара от обратной температуры ($T=1674-1855$ К) над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ валового состава: а) $x=0.19$ и б) $x=0.30$

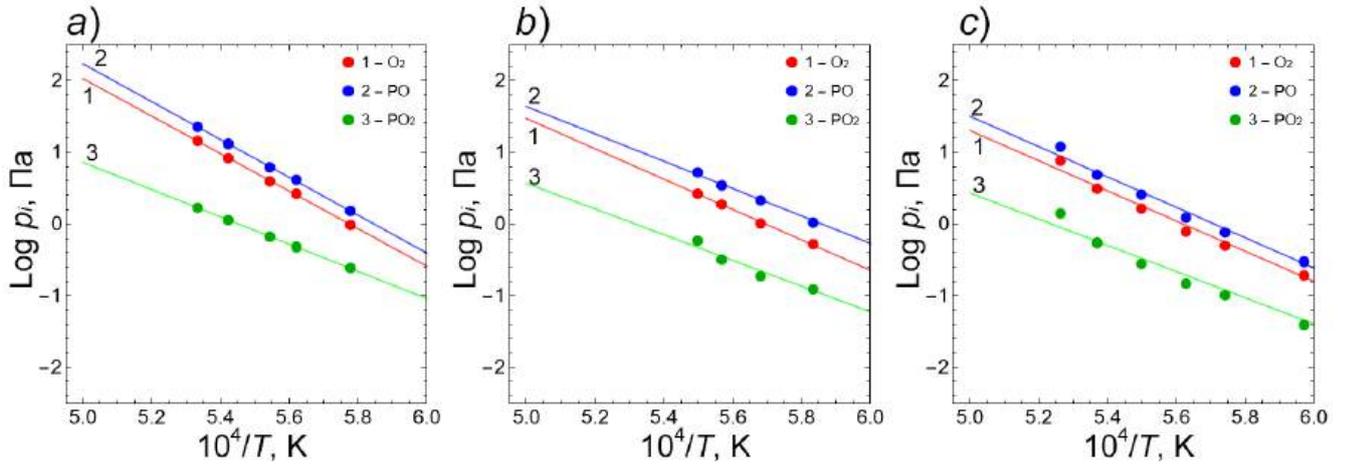
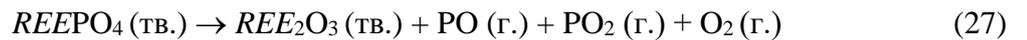


Рисунок 136. Зависимость логарифмов парциальных давлений молекулярных форм пара от обратной температуры ($T=1614-1900$ К) над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ валового состава: а) $x=0.45$, б) $x=0.69$ и в) $x=0.89$

Анализ масс-спектров пара над индивидуальными ортофосфатами гадолиния и иттрия и измеренные энергии появления ионов PO^+ и PO_2^+ позволяют утверждать, что в температурном интервале $1700-1950$ К переход в пар REEPO_4 ($\text{REE}=\text{Gd}, \text{Y}$) осуществляется согласно реакции:



Величина энергии появления иона PO^+ соответствует процессу прямой ионизации PO [462,464–467], а не диссоциативной ионизации PO_2 [468–472]. При изотермическом испарении ортофосфатов гадолиния и иттрия интенсивности ионных токов PO^+ и PO_2^+ остаются постоянными вплоть до полного удаления фосфора из образцов. В конденсированной фазе при этом образуются индивидуальные оксиды гадолиния и иттрия, которые переходят в пар при более высоких температурах. Постоянство парциальных давлений PO и PO_2 при определенной температуре свидетельствует о том, что оксиды REE_2O_3 не взаимодействуют с REEPO_4 и не образуют ни промежуточных соединений, ни твердых растворов в образцах системы $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$. Это подтверждает тот факт, что парообразование ортофосфатов гадолиния и иттрия протекает согласно реакции (27). Относительное содержание PO в паре увеличивается с увеличением температуры, что не характерно для процесса диссоциативной ионизации.

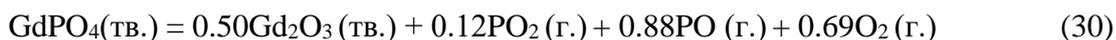
В том случае, когда PO^+ получается в результате протекания процесса диссоциативной ионизации PO_2 (уравнение (28)), соотношение интенсивностей $\text{PO}^+/\text{PO}_2^+$ в пределах погрешности измерений постоянно.



Полученные температурные зависимости ионных токов PO^+ и PO_2^+ в масс-спектрах пара над GdPO_4 и YPO_4 позволили определить их энтальпии парообразования по уравнению:

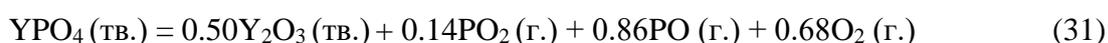
$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H(T)}{RT^2} \quad (29)$$

При средней температуре измерений парообразования, равной 1828 К, ортофосфат гадолиния переходит в пар согласно уравнению (30).



Величина энтальпии реакции (30) при этом равна 986 ± 50 кДж. Перерасчет энтальпии реакции на температуру 298 К при помощи данных [449,473] дает значение $\Delta_r H_{298} = 1002$ кДж. Совокупность этой величины с значениями стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{тв.}) = -1826.9$ кДж/моль [473], $\Delta_f H_{298}^0(\text{PO}_2, \text{г.}) = -281.5$ кДж/моль [412], $\Delta_f H_{298}^0(\text{PO}, \text{г.}) = -28.0$ кДж/моль [412] позволила определить величину стандартной энтальпии образования GdPO_4 (тв.), равную $\Delta_f H_{298}^0(\text{GdPO}_4, \text{тв.}) = -1975 \pm 52$ кДж/моль, которая хорошо согласуется с данными из работы [89] (-1962.2 ± 4.4 кДж/моль).

При средней температуре измерений, равной 1853 К, ортофосфат иттрия переходит в пар согласно уравнению:

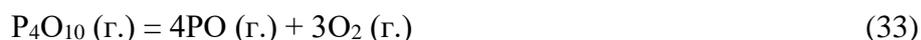


Величина энтальпии реакции (31) равна 959 ± 44 кДж. Пересчет данного значения на температуру 298 К с помощью данных [449,473] дает $\Delta_r H_{298} = 964 \pm 46$ кДж. Совокупность этой величины с значениями стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{тв.}) = -1905.3$ кДж/моль [473], PO_2 (газ), и PO (газ) [412] позволила определить величину стандартной энтальпии образования YPO_4 (тв.), равную $\Delta_f H_{298}^0(\text{YPO}_4, \text{тв.}) = -1980 \pm 48$ кДж/моль, которая сопоставима с данными [89] (-1987.7 ± 1.7 кДж/моль).

Полученные данные по определению парциальных давлений молекулярных форм пара над ортофосфатами гадолиния и иттрия позволили определить активность P_4O_{10} в конденсированной фазе по уравнению (32).

$$a(\text{P}_4\text{O}_{10}) = \frac{p(\text{P}_4\text{O}_{10})}{o p(\text{P}_4\text{O}_{10})} = \frac{p^4(\text{PO})p^3(\text{O}_2)}{o p^4(\text{PO}) o p^3(\text{O}_2)} \quad (32)$$

При высоких температурах P_4O_{10} диссоциирует с переходом в пар PO и кислорода согласно уравнению (33), то в уравнении (32) $p(\text{P}_4\text{O}_{10})$ можно заменить на $p(\text{PO})$.



Величина $p(\text{PO})$ определяется экспериментально, а значение $o p(\text{PO})$ можно рассчитать, используя справочные данные [412]. Для этого необходимо получить уравнение зависимости парциального давления PO над твердым P_4O_{10} , используя уравнение (34).

$$-\Delta G(T) = RT \ln K p(T) \quad (34)$$

Здесь $K_p = p^4(\text{PO})p^3(\text{O}_2)$. В температурном интервале 1800-2000 К зависимость парциального давления PO над твердым P_4O_{10} описывается уравнением (35):

$$\lg p(\text{PO}, \text{Па}) = -\frac{16607}{T} + 10.61 \quad (35)$$

Парциальное давление кислорода при этом можно рассчитать по уравнению (36).

$$p(\text{O}_2) = 0.75 p(\text{PO}) \quad (36)$$

Полученные данные представлены в таблицах Б-8 и Б-9 (Приложение Б).

Зависимости активности P_4O_{10} в конденсированной фазе для $GdPO_4$ и YPO_4 от температуры в температурных интервалах 1724-1931 и 1678-1945 К, соответственно, описываются уравнениями (37) и (38).

$$\lg a(P_4O_{10}, GdPO_4) = -\frac{98174}{T} + 41.71 \quad (37)$$

$$\lg a(P_4O_{10}, YPO_4) = -\frac{70329}{T} + 31.92 \quad (38)$$

В паре над образцами системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ существуют те же молекулы, что и в паре над индивидуальными ортофосфатами. Применение метода дифференциальной масс-спектрометрии дает возможность установить различия в количественном составе пара над образцами в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ и индивидуальными ортофосфатами гадолиния и иттрия с достаточно высокой точностью порядка 5-10%.

Полученные нами экспериментально величины парциальных давлений молекулярных форм пара над системой $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ с различным содержанием компонентов и рассчитанные значения активностей P_4O_{10} в конденсированной фазе можно описать уравнением $\lg a(P_4O_{10}) = A/T + B$. Полученные данные представлены в таблице Б-10 (Приложение Б).

Для того чтобы иметь возможность сравнить полученные данные, величины активности P_4O_{10} в конденсированной фазе $GdPO_4$, YPO_4 и системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ были пересчитаны на температуры 1650, 1700, 1750, 1800 и 1850 К. Полученные данные представлены на рис. 137 и в таблице Б-11 (Приложение Б). Согласно полученным данным установлено, что величины активности P_4O_{10} в конденсированной фазе в температурном интервале 1650-1850 К увеличиваются для образцов в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$, где $(0.45 \leq x \leq 1.00)$, с увеличением мольной доли $GdPO_4$ и достигает максимального значения при $x=0.45$.

Таким образом, показано, что высокотемпературная обработка $GdPO_4$ при 1600°C в течение 12 часов и 3 суток приводит к тому, что в образце сосуществуют две фазы со структурами монацита и ксенотима одновременно (рис. 131). Методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии определено, что состав пара над образцами системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ ($x=0.00, 0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89, 1.00$) состоит из смеси PO , PO_2 и O_2 , причем концентрация PO заметно превышает концентрацию PO_2 . Определены стандартные энтальпии образования для $GdPO_4$ и YPO_4 , дающие значения -1975 ± 52 и -1980 ± 48 кДж/моль соответственно, что согласуется с имеющимися литературными данными [89]. Для индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия, а также для образцов системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ получены значения активности P_4O_{10} в конденсированной фазе в интервале температур 1650-1850 К. Для фазы со структурой ксенотима $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($0.45 \leq x \leq 1.00$) активность P_4O_{10} увеличивается с увеличением доли $GdPO_4$, достигая наибольшего значения для образца валового состава $Gd_{0.55}Y_{0.45}PO_4$.

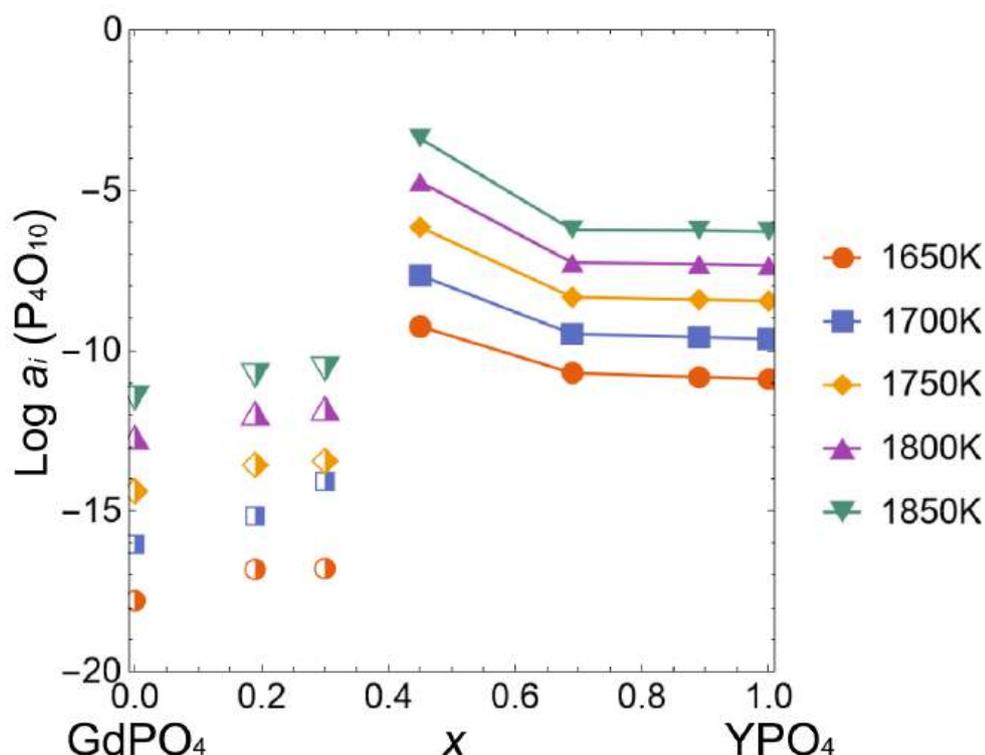


Рисунок 137. Зависимость логарифма активности P_4O_{10} в конденсированной фазе системы $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

Согласно исследованию парообразования соединений в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ ($x=0.00, 0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89$ и 1.00), полученных с использованием гидротермальной обработки (рис. 123), определено, что химический состав индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия претерпевает изменения состава при $T \approx 1451^\circ C$ и $T \approx 1488^\circ C$ (рис. 134), соответственно, вызванное удалением фосфорсодержащих компонентов. Полученные значения температуры начала удаления PO , PO_2 и O_2 коррелирует с температурой образования фазы со структурой ангидрита (рис. 128). Не исключено, что образование фазы со структурой ангидрита может являться следствием удаления из соединений фосфорсодержащих компонентов. Таким образом, возможно, формируется нестехиометрическое соединение на основе $REE_1(PO_4)_{1-\delta}$ со структурой ангидрита.

3.3 Структурные трансформации и термические свойства наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$

Подраздел содержит основные результаты по исследованию процессов формирования фаз переменного состава в условиях методов «мягкой химии» в квазибинарной системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$. Рассмотрено термическое поведение наночастиц со структурой рабдофана в зависимости от состава [427].

По результатам РСМА обнаружено, что отношение $(\text{La}+\text{Gd}):\text{P}$ близко 1:1, что соответствует стехиометрии ортофосфата РЗЭ. Далее для обозначения образцов используется экспериментально определенный валовый состав (x мол.д. ортофосфата гадолиния) в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$. Результаты элементного анализа, отображающие содержание GdPO_4 в системе, приведены в таблице 15.

Таблица 15. Результаты РСМА: валовый состав образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4\text{-}x\text{GdPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$, синтезированных в условиях методов «мягкой химии»

Номинальный состав, мол.д.	Валовый состав по данным РСМА			
	В образцах, полученных методом осаждения (x), мол.д.	В образцах после гидротермальной обработки при 230°C (x), мол.д.		
		в течение 2 часов	в течение 3 суток	в течение 5 суток
0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.20	0.20±0.06	0.20±0.05	0.19±0.02	0.21±0.03
0.50	0.48±0.03	0.50±0.04	0.49±0.05	0.50±0.06
0.75	0.76±0.04	0.75±0.05	0.75±0.02	0.79±0.03
0.85	0.85±0.03	0.86±0.04	0.85±0.01	0.89±0.01
1	1.00	1.00	1.00	1.00

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных методом осаждения и с использованием гидротермальной обработки, представлены на рис. 138. Все образцы, полученные методом осаждения, кристаллизуются в структуре рабдофана (пр. гр. C_2) (рис. 138(a)). Дифрактограммы образцов, полученных с использованием гидротермальной обработки, приведены на рис. 138(b-d). Результаты количественного фазового анализа для образцов, синтезированных в гидротермальных условиях в течение 2 часов и 3 суток, приведены на рис. 139. После 2 часов изотермической выдержки в гидротермальном флюиде фаза со структурой рабдофана полностью трансформировалась в фазу со структурой монацита для образца с валовым составом $x=0.00$ (рис. 139(a)). Образцы валового состава $0.20 \leq x \leq 0.75$ трансформируются в фазу монацита медленнее и содержат смесь фаз со структурами монацита и рабдофана. Образцы валового состава $x=0.85$ и $x=1.00$ имеют структуру рабдофана. Как показано на рис. 139(b), увеличение изотермической выдержки до трех суток приводит к

формированию широкой области гомогенности структуры монацита $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$, где $0.00 \leq x \leq 0.85$. Только ортофосфат гадолиния ($x=1.00$) содержит около 19 мол. % со структурой монацита. После пяти суток изотермической выдержки все образцы кристаллизуются в фазе со структурой монацита (рис. 138(d)).

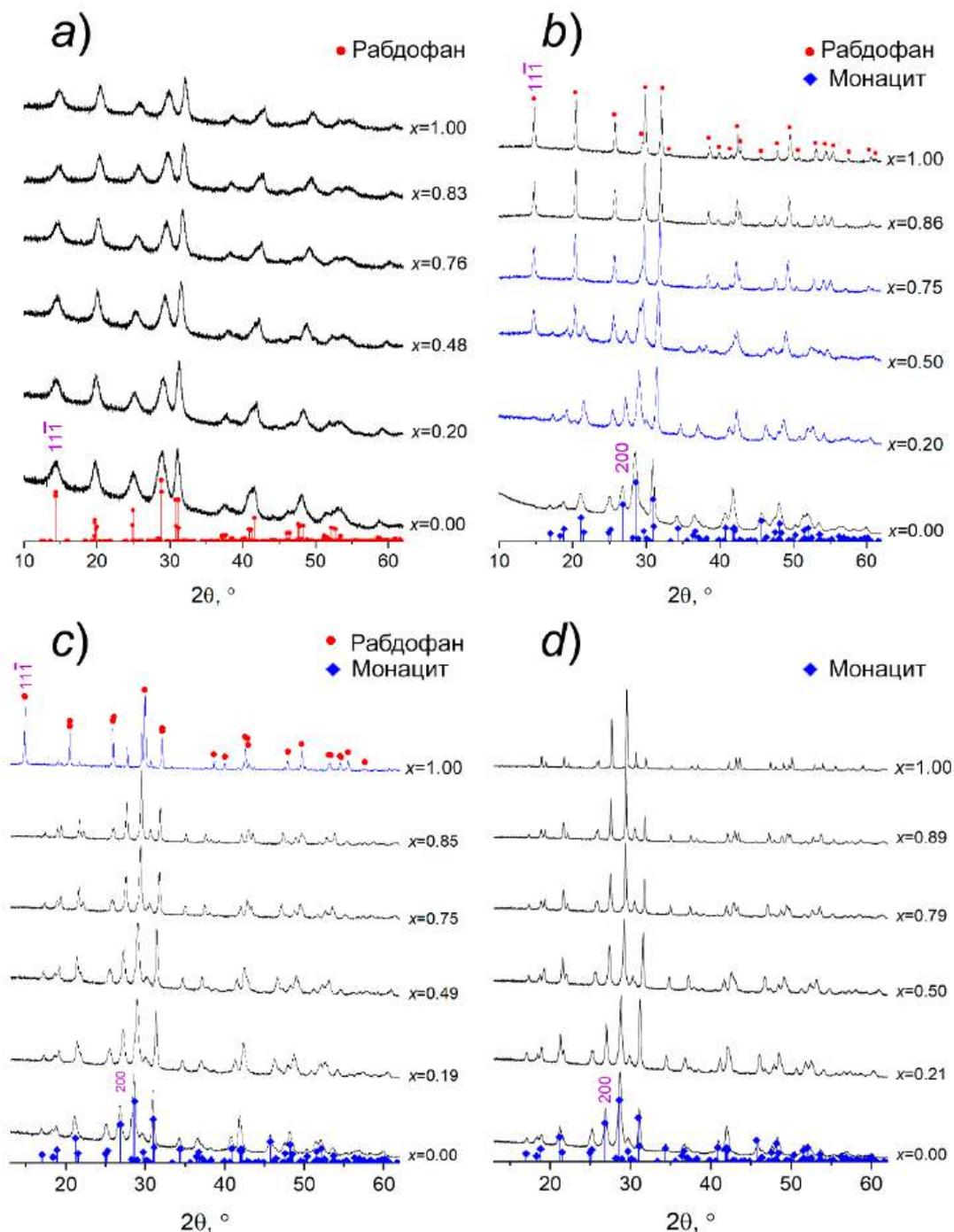


Рисунок 138. Дифрактограммы образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученные: *a*) методом осаждения, *b*) с использованием гидротермальной обработки при 230°C в течение 2 часов изотермической выдержки, *c*) с использованием гидротермальной обработки при 230°C в течение 3 суток изотермической выдержки, *d*) с использованием гидротермальной обработки при 230°C в течение 5 суток изотермической выдержки

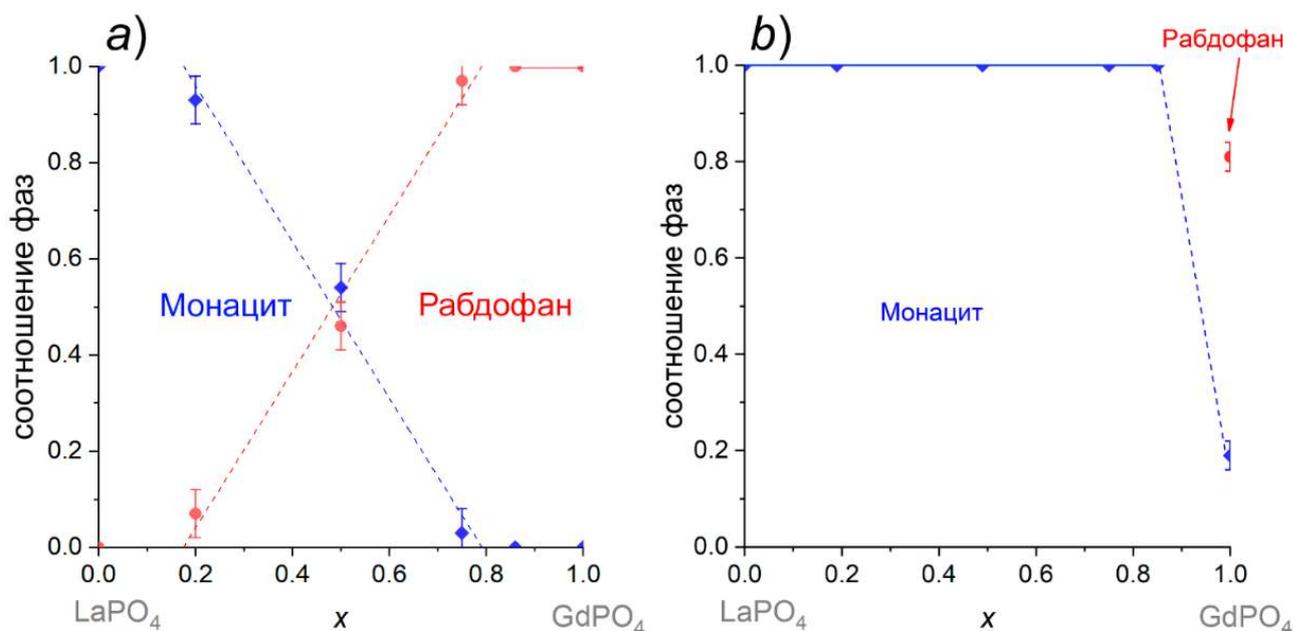


Рисунок 139. Соотношение фаз для образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$, полученных гидротермальной обработкой: *a)* в течение 2 часов изотермической выдержки, *b)* в течение 3 суток изотермической выдержки

На рис. 140 приведены зависимости объемов элементарных ячеек фаз со структурами монацита и рабдофана, отнесенных к одной формульной единице (V/z), для образцов, полученных методом осаждения и с использованием гидротермальной обработки. В образцах, полученных методом осаждения, образуется фаза переменного состава со структурой рабдофана во всем диапазоне концентраций (рис. 140(a)). Как показано на рис. 140(b), после гидротермальной обработки в течение 2 часов в системе наблюдаются два твердых раствора со структурами рабдофана и монацита. Стоит отметить, что трансформация структуры рабдофана в структуру монацита, по всей видимости, идет без изменения состава по соотношению катионов, о чем свидетельствует линейная зависимость параметра V/z структуры рабдофана от состава [427].

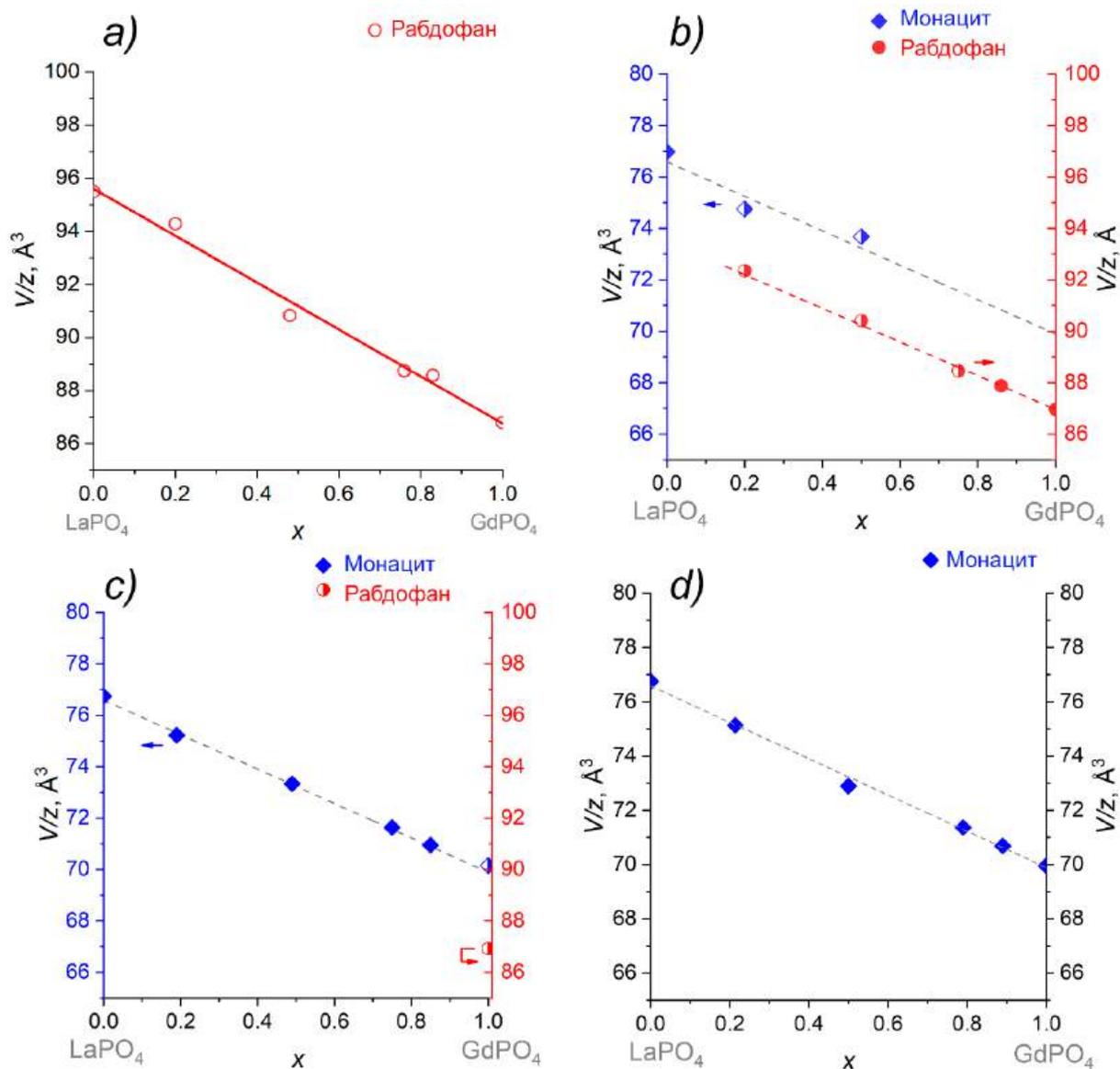


Рисунок 140. Зависимости объемов элементарных ячеек, отнесенных к одной формульной единице (V/z), от состава системы для фаз со структурами рабдофана и монацита: *a*) осаждение, *b*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 2 часов, *c*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 3 суток, *d*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 5 суток. Серый пунктир соответствует данным согласно правилу Ретгерса для образцов, полученных в течение 5 суток

Отсутствие данных на рис. 140(*b*) для структуры монацита в образце валового состава $x=0.75$ связано с малым количеством фазы со структурой монацита - менее 5 мол.%, в результате чего определить точно параметры элементарной ячейки не удастся. После гидротермальной обработки в течение 3 и 5 суток (рис. 140(*c,d*)) химический состав фазы со структурой монацита близок к валовому, что свидетельствует о полном изоморфном замещении катионов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$.

Зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов фаз рабдофана и монацита от состава приведены на рис. 141 для образцов, полученных методом осаждения и гидротермальной обработкой при 230°C с различными продолжительностями изотермической выдержки. Методом осаждения получены нанокристаллические образцы со средним значением размеров кристаллитов 4-7 нм для $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) со структурой рабдофана (рис. 141(a)). Как показано на рис. 141(b), при структурной трансформации в гидротермальном флюиде после 2 часов изотермической выдержки средневзвешенные значения размеров кристаллитов структуры монацита составляют около 15 нм и совпадают со средневзвешенными значениями размеров кристаллитов структуры рабдофана в двухфазной области в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ валового состава $0.20 \leq x \leq 0.50$. В образцах валового состава $0.20 \leq x \leq 1.00$ отмечается близкий к экспоненциальному характер зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов структуры рабдофана в зависимости от концентрации GdPO_4 в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Схожий характер зависимости был определен в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 66). Таким образом, замещение La^{3+} ((КЧ=9) 1.216 Å) в ортофосфате на РЗЭ с меньшим ионным радиусом – Y^{3+} ((КЧ=9) 1.075 Å) или Gd^{3+} ((КЧ=9) 1.107 Å) (таблица 1), приводит к замедлению структурной трансформации рабдофан→монацит и к увеличению размеров кристаллитов структуры рабдофана за счет нахождения кристаллов в гидротермальном флюиде при 230°C, как показано в разделе 3.2.1.

Как показано на рис. 141(c) средневзвешенное значение размеров кристаллитов структуры монацита в течение 3 суток гидротермальной обработки при 230°C варьируется от 19 ± 10 нм для образца валового состава $x=0.00$ до 145 ± 10 нм для образца валового состава $x=1.00$. Средневзвешенное значение размеров кристаллитов структуры рабдофана в образце $x=1.00$ равно около 100 нм, что несколько ниже, чем значение для структуры монацита в том же образце. Данный эффект, вероятно, связан с процессом трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита, когда увеличение размеров кристаллитов вызвано медленной скоростью структурного превращения по сравнению с образцами валового состава $0.00 \leq x \leq 0.85$. Данные о средневзвешенных значениях размеров кристаллитов образцов со структурой монацита, полученных в течение 5 суток гидротермальной обработки при 230°C, приведены на рис. 141(d), которые в пределах погрешности совпадают с размерами кристаллитов, полученных при 3 сутках гидротермальной обработки, характер зависимости D - x остается близким к экспоненциальному.

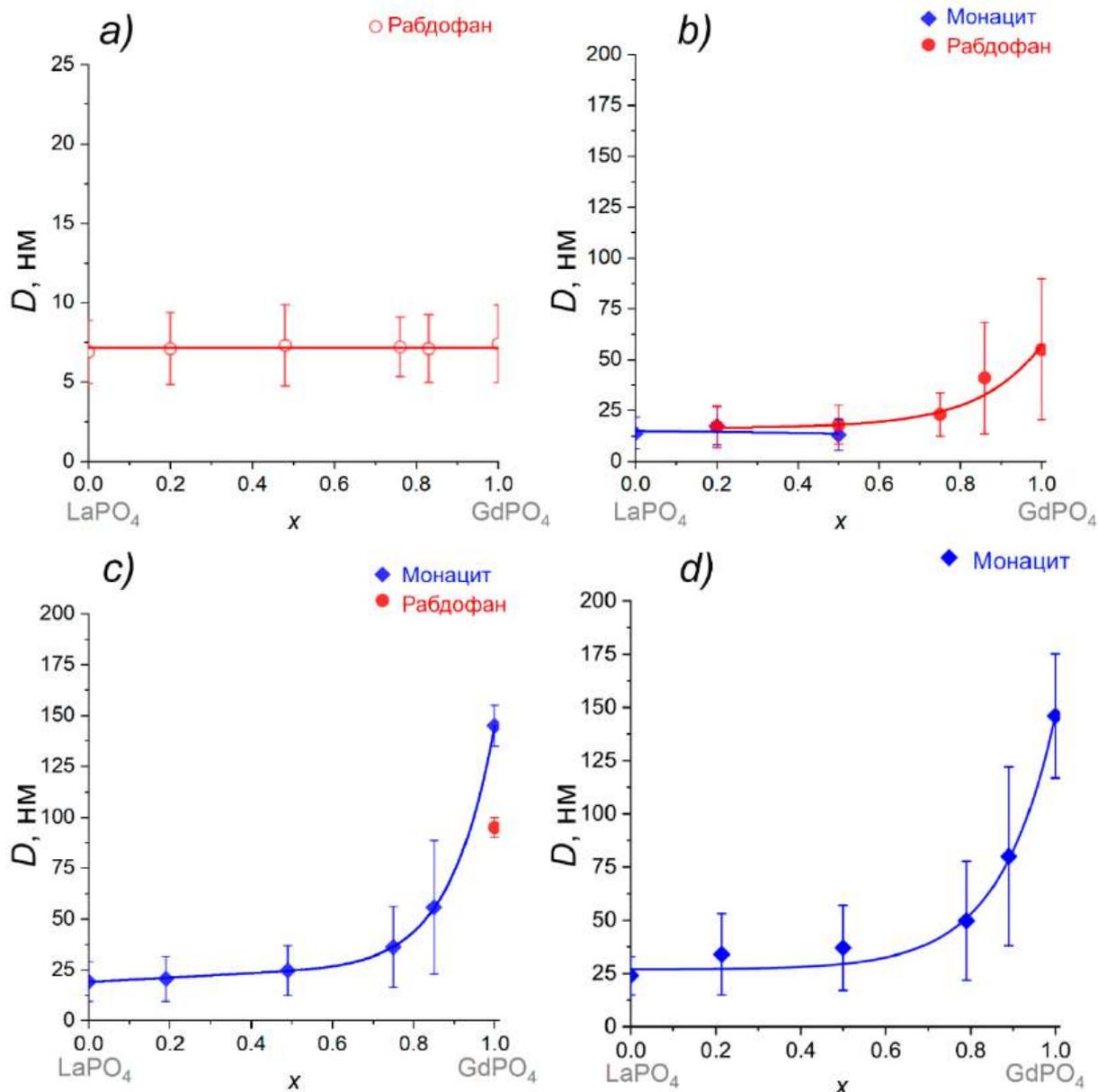


Рисунок 141. Зависимости средневзвешенного значения размеров кристаллитов (D) от состава системы для фаз со структурами рабдофана и монацита в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$: *a*) осаждение, *b*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 2 часов, *c*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 3 суток, *d*) гидротермальная обработка при 230°C в течение 5 суток

На рис. 142 приведены данные ДТА/ТГ для всей серии образцов валового состава $0.00 \leq x \leq 1.00$, полученных методом осаждения. По смене наклона касательной к кривой ТГ были выделены 4 этапа потери массы, связанные с удалением воды из образцов: нулевой шаг от 25°C до $T \approx 125^\circ\text{C}$ предположительно связан с удалением воды с поверхности наночастиц (сорбированная вода), первый, второй и третий этапы рис. 142(*a-f*)), связаны с удалением воды из структуры рабдофана. Анализ полученных данных приведен в таблице 16 и рис. 143 в виде зависимости количества молекул воды (n) в структуре рабдофана, приходящихся на формульную единицу соединения, и зависимости значений температуры начала потери массы этапов 1-3 от

состава соединения, выраженного в ионных радиусах 9-координированного иона REE^{3+} . На основании данных, полученных в данной работе (рис. 28, 48, 115(a,b) и 117(a-c)), и литературных источников образцы со структурой рабдофана по способу синтеза можно поделить на две группы: получение методом осаждения без какой-либо термообработки [161,427,430,474–476] и с использованием гидротермальной обработки [105,430,477,478].

На примере образцов в системе $(1-x)LaPO_4-xGdPO_4-(H_2O)$ $0.00 \leq x \leq 1.00$ с полным изоморфным замещением катионов, полученных методом осаждения, показано, что масса образцов уменьшается примерно на 10% при нагревании. Значение температуры начала первого этапа потери массы близко к $125^\circ C$ для всех образцов, количество молекул воды, уходящих из структуры рабдофана на данном этапе, варьируется от 0.16 до 0.29 в зависимости от состава соединения (рис. 143(a)). Стоит отметить, что точно определить температуру начала первого этапа для полученных образцов затруднительно в связи наложением эндотермических эффектов в диапазоне от $25^\circ C$ до $\approx 200^\circ C$.

Наиболее однозначно для всех образцов, полученных и методом осаждения, и с использованием гидротермального синтеза, можно выделить второй этап потери массы, который также фиксируется в случае термообработанных образцов (рис. 117). В данном случае, как показано на рис. 143(b), температура начала второго этапа линейно зависит от состава соединения и увеличивается от $T \approx 160^\circ C$ (для образца валового состава $x=1.00$) до $T \approx 200^\circ C$ для образца валового состава $x=0.00$, то есть температура дегидратации увеличивается с увеличением ионного радиуса катиона в соединении практически линейно.

В пересчете на количество молекул воды на формульную единицу на втором этапе уходит $n \approx 0.47$ молекул воды из структуры рабдофана (рис. 143(a)), что согласуется с данными в работе [105], которая охватывает ряд индивидуальных ортофосфатов РЗЭ со структурой рабдофана. То есть значение n на втором этапе дегидратации структуры рабдофана близко к 0.47, как в образцах индивидуальных соединений ортофосфатов РЗЭ [105], так и в соединениях переменного состава. Данный вывод коррелирует с данными ДТА/ТГ, представленными в данной работе, для наночастиц в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$: при $x=0.00$ $n^{II}=0.46$ (метод осаждения) (рис. 28), при $x=0.73$ $n^{II}=0.50$ (после гидротермального синтеза) (рис. 48); в системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$: при $x=0.00$ $n^{II}=0.47$ (метод осаждения) (рис. 115(a)), при $x=0.19$ $n^{II}=0.42$ (метод осаждения) (рис. 115(b)), при $x=0.00$ $n^{II}=0.45$ (после гидротермального синтеза) (рис. 117(a)), при $x=0.24$ $n^{II}=0.48$ (после гидротермального синтеза) (рис. 117(b)), при $x=0.64$ $n^{II}=0.43$ (после гидротермального синтеза) (рис. 117(c)).

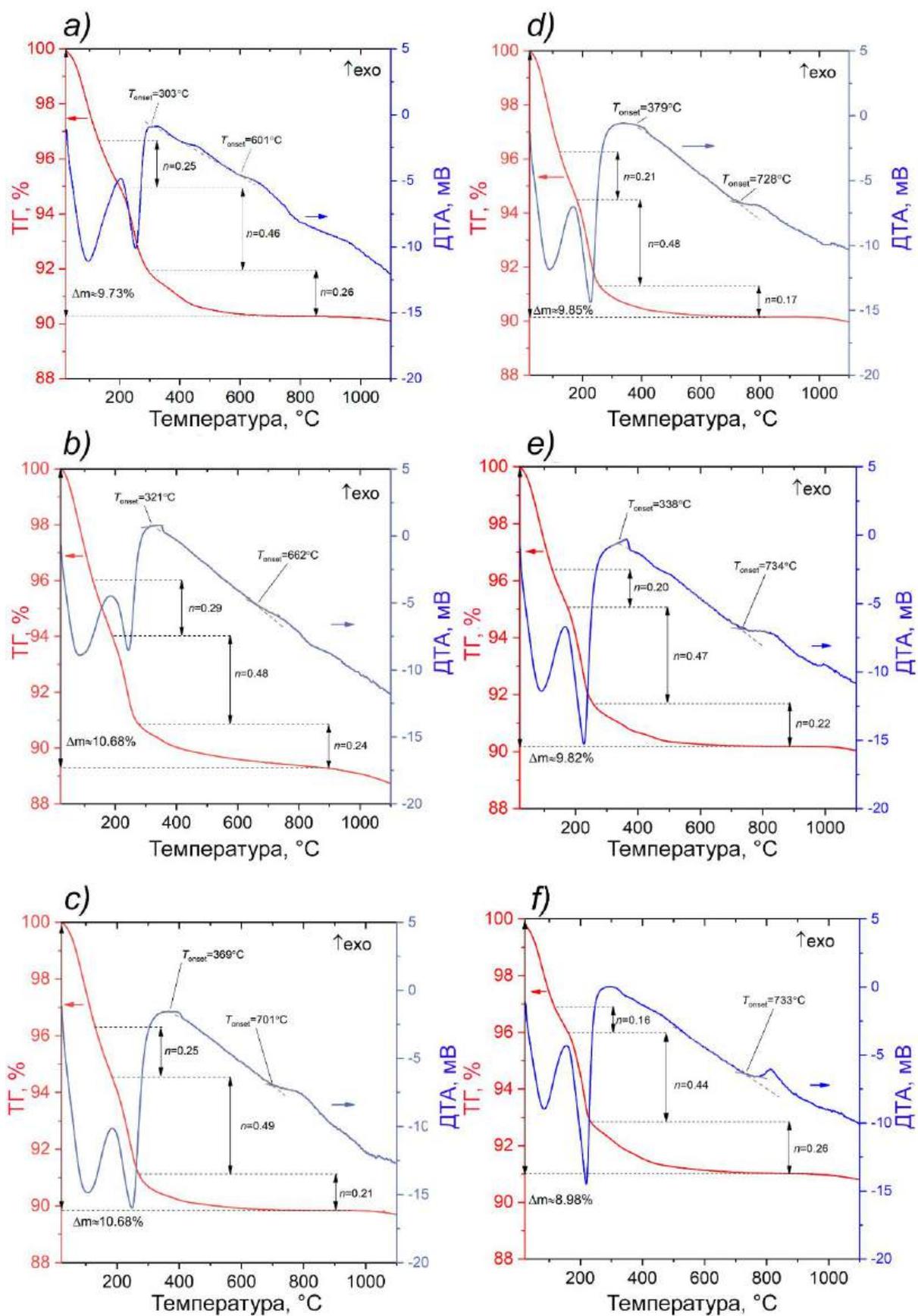


Рисунок 142. ДТА/ТГ исследование образцов в системе $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{GdPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ со структурой рабдофана, полученных методом осаждения: a) $x=0.00$, b) $x=0.20$, c) $x=0.48$, d) $x=0.76$, e) $x=0.83$, f) $x=1.00$

Таблица 16. Данные термического анализа образцов, полученных методом осаждения, где ΔT , °C- температурный интервал изменения массы; n – количество молекул воды в структуре рабдофана $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, T_{onset} , °C - температура начала экзотермического эффекта, связанного со структурным превращением рабдофан→монацит

Образец	Этап	ΔT , °C	n		T_{onset} , °C
$x=0.00$	1	130-201	0.25	0.97	601
	2	201-295	0.46		
	3	295-800	0.26		
$x=0.20$	1	123-190	0.29	1.01	662
	2	190-274	0.48		
	3	274-800	0.24		
$x=0.48$	1	130-183	0.25	0.95	701
	2	183-270	0.49		
	3	270-800	0.21		
$x=0.76$	1	123-178	0.21	0.86	728
	2	178-257	0.48		
	3	257-800	0.17		
$x=0.85$	1	122-180	0.20	0.89	734
	2	180-247	0.47		
	3	247-800	0.22		
$x=1.00$	1	114-158	0.16	0.86	733
	2	158-225	0.44		
	3	225-800	0.26		

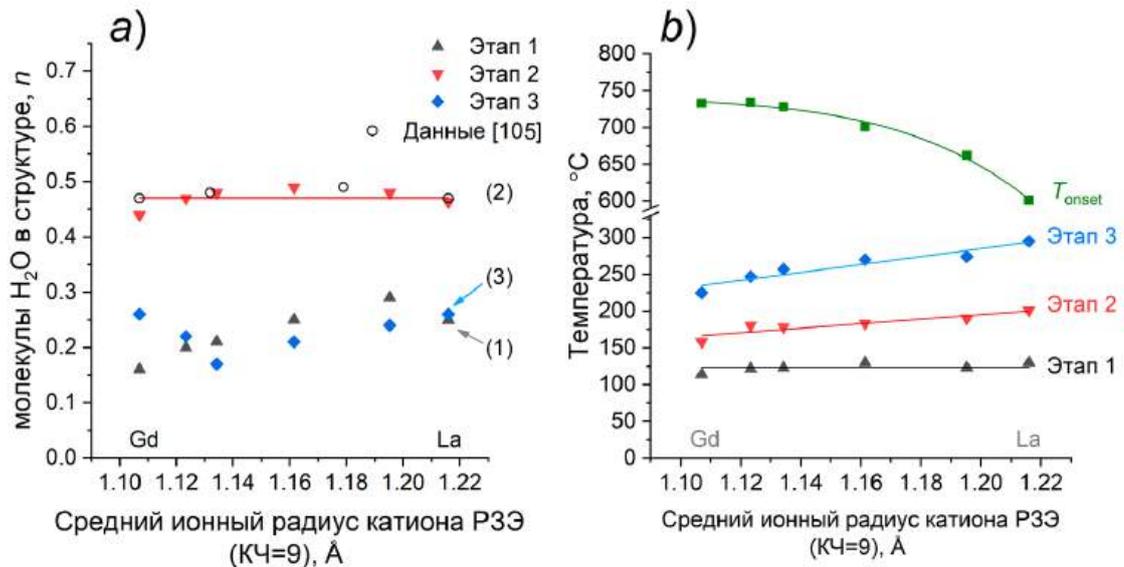


Рисунок 143. *a)* количество молекул воды в структуре рабдофана, определенное по потере массы на каждом этапе, в зависимости от состава образцов, полученных методом осаждения, *b)* температура начала каждого из этапов потери массы и температура начала структурной трансформации рабдофан→монацит (T_{onset}) в зависимости от среднего ионного радиуса катиона в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($R_{\text{cp}} = R(\text{Gd}^{3+, \text{IX}}) \cdot x + R(\text{La}^{3+, \text{IX}}) \cdot (1-x)$)

Третий этап потери массы во всех соединениях соотносится с экзотермическим эффектом на кривой ДТА (рис. 142). По всей видимости, на третьем этапе помимо удаления воды из структуры рабдофана происходит кристаллизация рентгеноаморфной фазы. Проявление третьей ступени дегидратации обнаружено на рис. 28, 48, 115(*a,b*). Значение температуры начала третьего этапа потери массы связано с окончанием второго этапа и повторяет линейную зависимость с уменьшением значений при замещении LaPO_4 на GdPO_4 (рис. 143(*b*)). По этим данным определено, что общее количество молекул воды в структуре рабдофана для образцов, полученных методом осаждения, вполне может зависеть от состава соединений, и уменьшается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ (таблица 16). Температура начала экзотермического эффекта при $T \geq 600^\circ\text{C}$ связана с началом трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита. В результате замещения LaPO_4 на GdPO_4 в серии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит увеличение значения начала температуры трансформации с 601°C до 733°C , т.е. термическая устойчивость $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана выше, чем $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 143(*b*)). Схожий вид зависимости температуры трансформации от величины ионного радиуса в структуре рабдофана представлен в таблицах 8 и 9 и данных работ [105,430].

Образцы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.00$) со структурой рабдофана, полученные методом осаждения, подвергались термоциклированию в режиме «нагрев-охлаждение» в диапазоне от 25 до $\approx 480^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере (подробнее см. в разделе 2.2.9), результаты ТГ-исследования представлены на рис. 144(*a,b*) и таблице 17. Согласно полученным данным, можно отметить разницу между значениями потери массы для 1-го и последующих циклов для обоих образцов. Циклы 2-6 становятся подобными и значение Δm при гидратации-дегидратации практически не меняется для каждого из образцов. При пересчете данных Δm на количество молекул воды на 2-6 цикле в структуре рабдофана суммарное значение n составляет 0.26 для образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) (рис. 144(*a*), таблица 17) и $n=0.52$ для образца $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.00$) (рис. 144(*b*), таблица 17). Стоит отметить близость значения n , полученного для 2-6 термоцикла, и данных в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 115(*a*)), где образец $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана также терял около 0.47 молекул воды на втором этапе дегидратации. В случае термоциклирования образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана значение n для 2-6 этапа уменьшается с 0.94 до 0.26 молекул на формульную единицу соединения. Несмотря на то, что ТГ эксперименты являются независимыми, данные цикла 1 (рис. 144(*a,b*)) и результаты на рис. 142(*a,f*) и в таблице 16 весьма похожи, что говорит о воспроизводимости экспериментов.

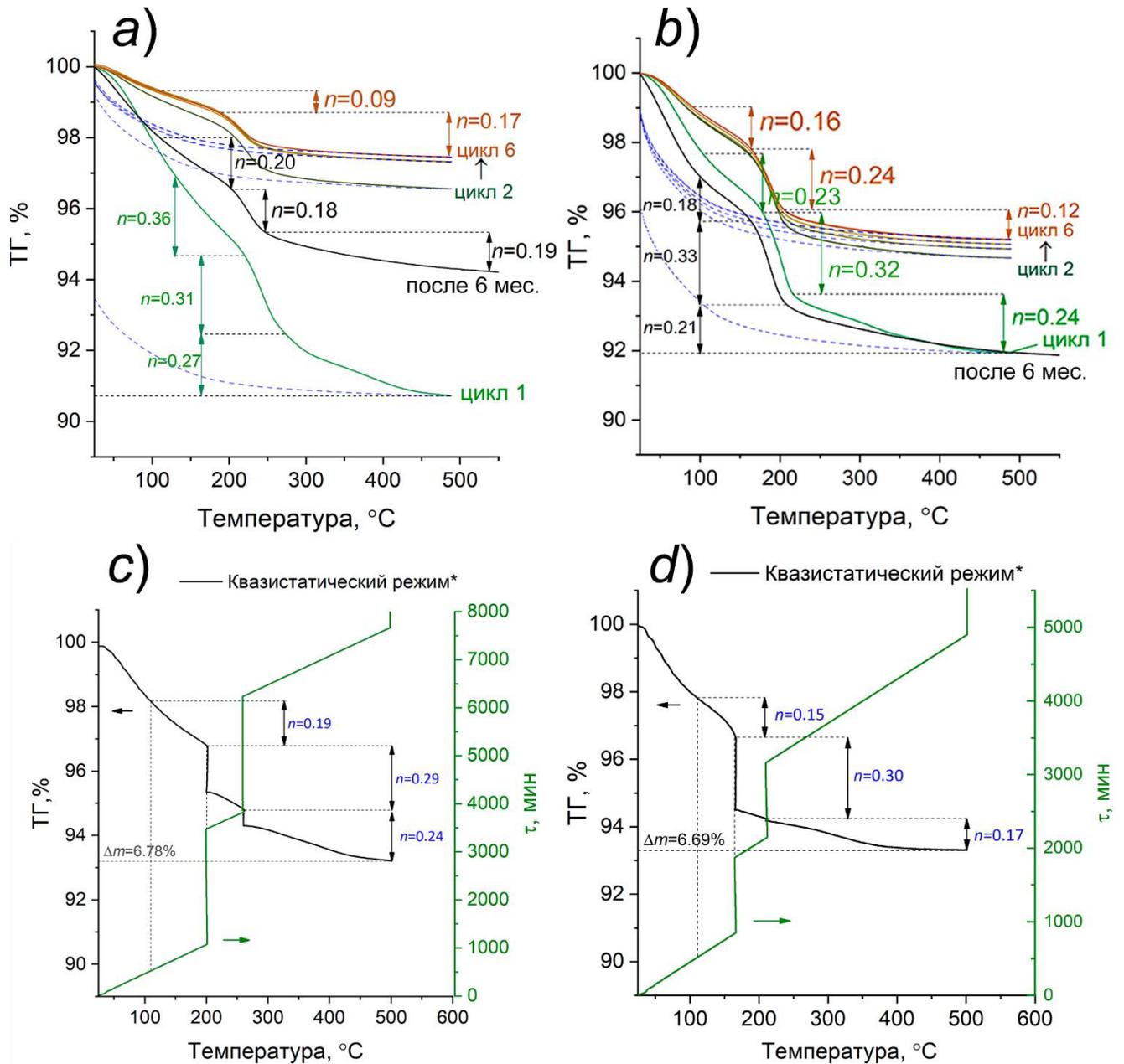


Рисунок 144. ТГ кривые, полученные в режиме термоциклирования (6 термоциклов): для образцов, полученных методом осаждения: *a*) $x=0.00$ ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), *b*) $x=1.00$ ($\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Сплошные линии – данные нагрева, синий пунктир – данные охлаждения, «после 6 мес.» - ТГ данные образцов, исследованных в режиме термоциклирования, через 6-7 месяцев. ТГ кривые, полученные в квазистатическом режиме, для образцов, которые предварительно отжигались при 300-400°C в течение 5 минут: *c*) $x=0.00$, *d*) $x=1.00$

Таблица 17. Данные термического анализа образцов для $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.00$), полученных методом осаждения, исследованных в режиме термоциклирования и квазистатическом режиме, где ΔT , °C - температурный интервал изменения массы; n – количество молекул воды на формульную единицу в структуре рабдофана

Образец	1-ый цикл			6-ой цикл			Спустя 6-7 месяцев после 6-ого цикла			Квазистатический режим*		
	Этап	ΔT , °C	n	Этап	ΔT , °C	n	Этап	ΔT , °C	n	Этап	ΔT , °C	n
x = 0.00	1	130-224	0.36	1	111-190	0.09	1	112-203	0.2	1	110-200	0.19
	2	224-273	0.31	02.мар	190-488	0.17	2	203-247	0.18	2	200-260	0.29
	3	273-488	0.27				3	247-500	0.19	3	260-500	0.24
x = 1.00	1	104-178	0.23	1	91-164	0.16	1	99-164	0.18	1	100-164	0.15
	2	178-216	0.32	2	164-205	0.24	2	164-208	0.33	2	164-208	0.3
	3	216-488	0.24	3	205-488	0.12	3	208-500	0.21	3	208-500	0.17

* Образцы предварительно термообработывались в печи в течение 5 минут при 300-400°C

Образцы, исследованные в режиме термоциклирования, были повторно помещены в установку для определения потери массы, чтобы оценить сорбционную способность структуры рабдофана («после*» на рис. 144 (a,b)). Для образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) через полгода после термоциклирования количество молекул воды увеличилось почти в 2 раза, а сама ТГ кривая имеет 3 ступени потери массы, как и до термоциклирования (таблица 17). Для образца $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.00$) вид ТГ кривой практически полностью повторяет вид ТГ кривой цикла 1, то есть со временем в структуру возвращается примерно 0.72 молекулы воды на формульную единицу. Не исключено, что скорость сорбирования зависит от среднего ионного радиуса катиона структуры рабдофана – увеличение ионного радиуса может приводить к более медленному вхождению воды в структуру, как показано на примере образца $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) (рис. 144(a)). В результате дегидратации-гидратации образцов со структурой рабдофана в режиме термоциклирования и после полугодовой выдержки обнаружено, что уход воды из структуры является обратимым процессом (до температуры структурной трансформации, таблица 16 и рис. 143(b)).

На основании данных термоциклирования образцы, полученные методом осаждения, были однократно термообработаны в течение 5 минут при 300-400°C с целью кристаллизации аморфной фазы (экзотермический эффект при 300-400°C, см. рис. 142). Результаты ТГ-исследования образцов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.00$) и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.00$) в квазистатическом режиме приведены на рис. 144 (c,d) и таблице 17.

При исследовании образцов валового состава $x=0.00$ и $x=1.00$ со структурой рабдофана в квазистатическом режиме (рис. 144(c,d), таблица 17) обнаружено, что изотермическая выдержка в течение 20 минут при $T=200^\circ\text{C}$ для образца $x=0.00$ и при $T=164^\circ\text{C}$ для образца $x=1.00$ приводит к резкой потере массы, что в пересчете на формульную единицу соединений близко к 0.30 молекулам воды в обоих случаях, после чего масса образцов не изменяется. Полученные значения хорошо совпадают с данными для динамического режима (зеленая зависимость на рис. 144(a,b) для 1-го цикла). Далее образцы вновь нагревались до значения температуры начала третьего этапа потери массы (таблица 17): до $T=260^\circ\text{C}$ для образца валового состава $x=0.00$ и до $T=208^\circ\text{C}$ для образца валового состава $x=1.00$. Увеличение температуры с постоянной скоростью до заданных значений приводит к уменьшению массы образцов со структурой рабдофана, а квазистатическая выдержка при этих же значениях практически не влияет на изменение массы. Последующий нагрев образцов до $T=500^\circ\text{C}$ после изотермического шага ($T=260^\circ\text{C}$ и $T=210^\circ\text{C}$ для $x=0.00$ и $x=1.00$, соответственно) характеризуется вновь потерей массы образца. Таким образом, показано, что третий этап потери массы инициируется повышением температуры образца и, следовательно, связан с особенностями химического связывания молекул воды в структуре рабдофана. Количество молекул воды в пересчете на формульную единицу соединения, которое теряют образцы на третьем шаге, равно $n=0.24$ и $n=0.17$ для образцов валового состава $x=0.00$ и $x=1.00$, соответственно (таблица 17). По данным квазистатического режима ТГ суммарное

количество молекул воды в структуре рабдофана для соединений $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n=0.72$ и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n=0.62$. Полученные значения меньше, чем значения, определенные в динамическом режиме нагрева (рис. 144(a,b)), что может быть связано с неполным удалением воды из структуры рабдофана, так как этап удаления воды может происходить вплоть до 600-650°C (рис. 142).

На основании данных, полученных с использованием синхронного термического анализа, можно предположить, что образцы со структурой рабдофана, полученные методом осаждения, могут иметь разное количество молекул воды в структуре по сравнению с образцами, синтезированными в гидротермальных условиях. Данное предположение кажется вероятным вследствие различного вида ТГ-кривых для образцов до и после гидротермальной обработки. Для образцов, полученных методом осаждения, обнаружено не менее трех этапов потери массы, связанных с удалением молекул воды из структуры, в то время как ряд соединений со структурой рабдофана, синтезированных в гидротермальных условиях, в основном имеет две ступени потери массы, первая из которых соответствует потере сорбированной воды на поверхности наночастиц. Как было показано выше, образцы со структурой рабдофана $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученные методом осаждения, могут содержать не менее 0.62 молекул воды на формульную единицу (без учета сорбированной на поверхности наночастиц воды), тогда как образцы, синтезированные в гидротермальных условиях, содержат около 0.48-0.50 молекул воды (без учета сорбированной воды на поверхности). Сопоставляя результаты ТГ-исследования образцов $x=0.00$ и $x=1.00$, полученных методом осаждения до и после кратковременной термообработки, можно заметить разницу значений Δm (рис. 142(a,f) и рис. 144(c,d)), которая может быть связана с кристаллизацией рентгеноаморфного вещества и удалением воды из него. Температура начала структурного превращения рабдофан→монацит, температура начала каждого этапа потери массы (дегидратация структуры рабдофана) и количество молекул воды в структуре рабдофана зависят от среднего ионного радиуса катиона в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного методом осаждения (таблица 16, рис. 143). Термическая устойчивость $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана выше, чем $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 733^\circ\text{C}$ против $\approx 601^\circ\text{C}$), температура начала дегидратации $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на втором этапе потери массы ниже, чем для $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (158°C против 201°C).

С использованием выражений (21) и (22), представленных в разделе 2.3, и полученных значений параметров термодинамических моделей сосуществующих фаз в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ построена диаграмма фазовых равновесий, представленная на рис. 145. Предполагая, что компоненты системы неограниченно растворимы как в жидком, так и в твердом состоянии (в фазе со структурой монацита), получена диаграмма состояния с минимумом на линиях солидуса и ликвидуса, координаты которого равны $x=0.56$ при $T=2018^\circ\text{C}$. Важно подчеркнуть тот факт, что полученная диаграмма состояния базируется на полной растворимости компонентов в фазе со структурой монацита при высоких температурах. Стоит отметить, что согласно данным из

разделов 3.2.4 и 3.2.5, не исключено, что ортофосфат гадолиния может образовывать не только структуру монацита, но и иные безводные структуры при $T \geq 1400^\circ\text{C}$.

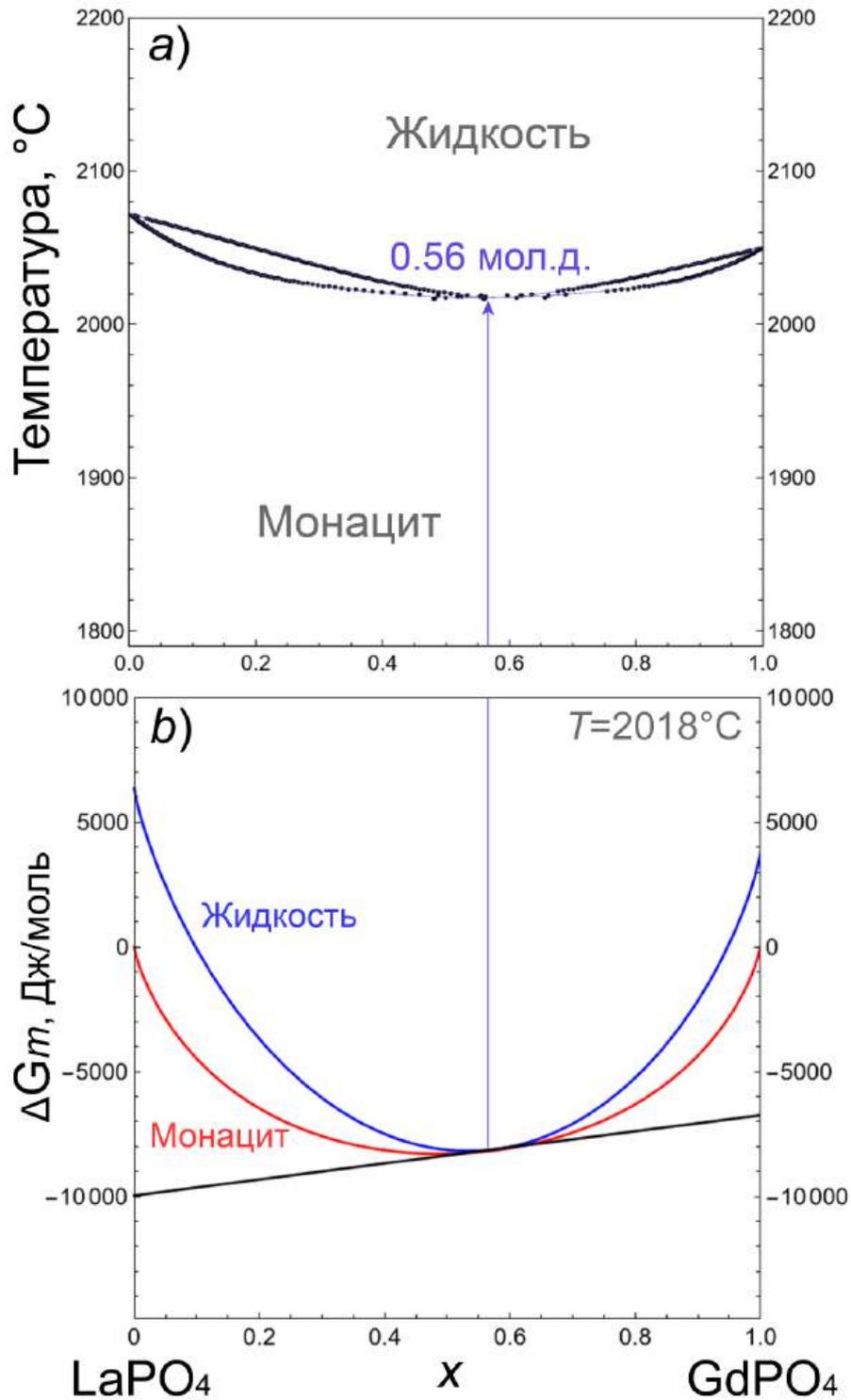


Рисунок 145. *a)* диаграмма состояния системы LaPO_4 - GdPO_4 и *b)* кривые мольной энергии Гиббса смешения жидкой фазы (модель идеального раствора) и фазы со структурой монацита (субрегулярная модель) с общей касательной к кривой: x – мол.д. GdPO_4 . Стрелка указывает на точки минимума на линии солидуса и ликвидуса при $T=2018^\circ\text{C}$

Заключение

По результатам диссертационной работы можно заключить, что систематическое исследование и определение условий формирования, структурных, размерных и морфологических параметров, физико-химических свойств наночастиц на основе индивидуальных соединений $REEPO_4$ ($REE = La, Gd, Y$) и соединений переменного состава в системах $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE, REE' = La, Gd, Y$) позволили уточнить кристаллическую структуру рабдофана $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$ в моноклинной симметрии $C2(5)$, определить механизмы формирования монокристаллических наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана с внутренними неоднородностями и градиентным строением частиц, обнаружить обратимый процесс гидратации-дегидратации наночастиц со структурой рабдофана, определить механизмы структурных трансформаций для YPO_4 черчит→ксенотим и для $REEPO_4$ ($REE = La, Gd$) рабдофан→монацит, построить диаграммы равновесных и метастабильных фазовых состояний в системах $LaPO_4-YPO_4$ и $LaPO_4-GdPO_4$, обнаружить формирование фазы переменного состава со структурой ангидрита из фаз со структурами монацита и ксенотима при $T \geq 1400^\circ C$ и определить значения активности P_4O_{10} в конденсированной фазе в образцах системы $GdPO_4-YPO_4$, разработать методику получения теплоизоляционных материалов со структурой монацита на основе $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$.

Полученные результаты представляют большой интерес для развития представлений о направленном синтезе наночастиц и материалов на основе ортофосфатов РЗЭ, в том числе переменного состава. К перспективным направлениям развития тематики можно отнести получение мезопористых наночастиц-сорбентов со структурой рабдофана, экспериментальное исследование фазовых состояний в системах ортофосфатов РЗЭ, построение термодинамически оптимизированных фазовых диаграмм, расчет границ равновесных и метастабильных состояний в широком интервале температур в многокомпонентных фосфатных системах, представляющих актуальность для геохронологии и технологии РЗЭ, получения новых функциональных материалов со структурой ангидрита и разработки технологии теплоизоляционных материалов на основе фосфатов РЗЭ.

Основные результаты работы:

1. В квазибинарной системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ на этапе зародышеобразования формируются монокристаллические частицы со структурой рабдофана с внутренними полостями (порами) 3-6 нм, в образовании которых участвуют кластеры различного состава, агрегирующие по механизму когерентно-аккомодационного срастания. В зависимости от соотношения $La:Y$ могут формироваться как гомогенные (в поперечном сечении) монокристаллические частицы со структурой рабдофана (при $x < 0.40$) с размерами частиц до 10 нм, так и неоднородные по химическому составу частицы (при среднем значении $\approx x > 0.40$) с меняющимся от центральной области к периферии распределением атомов лантана и иттрия в твердом растворе $La_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$.

2. В условиях методов «мягкой химии» трансформация монокристаллических частиц переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.25 < x < 1.00$) со структурой рабдофана приводит к формированию кристаллов со структурой ксенотима, в состав которых не входит LaPO_4 , и монокристаллических наночастиц со структурой монацита переменного состава, формирующих квазиодномерные частицы большего размера по сравнению с размерами частиц $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ той же структуры, за счет агрегационно-аккомодационного механизма срастания наночастиц. Процессом, определяющим трансформацию фазы со структурой рабдофана $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в фазу со структурой монацита LaPO_4 после образования зародышей монацита ($D=9-10$ нм), является трансформация частиц рабдофана в структуру монацита независимо от способа и условий гидротермальной обработки.
3. Трансформация монокристаллических наночастиц $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита обеспечивается отщеплением монокристаллических наностержней со структурой монацита от частиц со структурой рабдофана и перестройкой структуры самих частиц. Параллельно этому процессу образовавшиеся тонкие стержни со структурой монацита формируют монокристаллические сростки частиц по цепочке: наностержни \rightarrow пластины \rightarrow параллелепипеды. Частицы со структурой монацита независимо от исследуемой системы формируют монокристаллические квазиодномерные частицы большего размера за счет агрегационно-аккомодационного механизма срастания наночастиц.
4. Соединение переменного состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана, полученное в результате гидротермально-микроволновой обработки ($T=180^\circ\text{C}$, $P \approx 1-1.5$ МПа при $\text{pH} \approx 1$), кристаллизуется в пространственной группе $C2(5)$. Соединения со структурой рабдофана, полученные методом осаждения, демонстрируют не менее трех ступеней потери массы, связанных с удалением молекул воды из структуры при повышении температуры. В результате дегидратации-гидратации образцов со структурой рабдофана, полученных методом осаждения, обнаружено, что уход воды из структуры является обратимым процессом (до температуры структурной трансформации в структуру монацита), температура начала удаления воды из структуры рабдофана зависит от среднего ионного радиуса катиона, увеличиваясь с его уменьшением.
5. Построены диаграммы фазовых равновесий в системах $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ и $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ в широком температурном интервале. Для системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ рассчитаны области метастабильного бинадального и спинодального распада фазы со структурой монацита с критической точкой $T_{\text{кр}}=931^\circ\text{C}$. Экспериментально определенная температура эвтектики $1850 \pm 35^\circ\text{C}$ хорошо согласуется с расчетным значением $T_{\text{эвт}}=1820^\circ\text{C}$. Максимальная растворимость YPO_4 в LaPO_4 при эвтектической температуре, полученная из результатов термодинамической оптимизации фазовой диаграммы, составляет 50.5 мол. %.

6. В квазибинарной системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ при использовании метода осаждения получены наночастицы со структурой рабдофана при валовом составе $x \leq 0.19$. Образцы с валовым составом $x > 0.19$ содержат фазу со структурой ксенотима. Гидротермальная обработка в течение 2 часов при $T \approx 230^\circ\text{C}$, $P \approx 10$ МПа приводит к полной кристаллизации в фазы со структурами рабдофана и ксенотима, область сосуществования двух твердых растворов ограничена валовым составом образцов $0.68 \leq x \leq 0.75$. После 28 суток гидротермальной обработки при $T = 230^\circ\text{C}$, $P \approx 10$ МПа в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ образуются два твердых раствора: со структурой монацита $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.20$) и со структурой ксенотима $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ ($x \geq 0.40$). Термообработка образцов, полученных методом осаждения, при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 5 суток приводит к формированию области гомогенности фазы со структурой монацита $0.00 \leq x < 0.27-0.32$ мол.д. YPO_4 и фазы со структурой ксенотима $x \geq 0.53$ мол.д. YPO_4 . Термообработка образца GdPO_4 , полученного как методом осаждения (структура рабдофана), так и с использованием продолжительной гидротермальной обработки (структура монацита, 28 суток), при $T > 1200^\circ\text{C}$ приводит к формированию фазы со структурой ксенотима. При $T \geq 1400^\circ\text{C}$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ формируется фаза переменного состава со структурой ангидрита в области валовых составов системы $0.15 \leq x \leq 0.63$. Согласно исследованию парообразования соединений в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ ($x = 0.00, 0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89$ и 1.00), полученных с использованием гидротермальной обработки, определено, что химический состав индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия претерпевает изменения при $T \approx 1451^\circ\text{C}$ и $T \approx 1488^\circ\text{C}$, соответственно, вызванное удалением фосфорсодержащих компонентов. Полученные значения температуры начала удаления PO , PO_2 и O_2 коррелируют с температурой образования фазы со структурой ангидрита.
7. Разработана методика получения теплоизоляционных материалов на основе твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита. Показано, что значения температуропроводности a материала с общей пористостью $P = 27\%$ монотонно убывают с увеличением температуры от $a(T = 25^\circ\text{C}) = 0.70 \pm 0.02$ $\text{мм}^2/\text{с}$ до $a(T = 825^\circ\text{C}) = 0.30 \pm 0.02$ $\text{мм}^2/\text{с}$. Теплопроводность материалов $\lambda(T = 25^\circ\text{C})$ варьируется в зависимости от пористости в широких пределах: от 0.12 ± 0.08 $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $P \approx 52\%$ до 1.35 ± 0.08 $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $P \approx 27\%$, позволяя получать теплоизоляционные материалы со средним значением микротвердости от 5 ± 0.5 ГПа до 17 ± 0.5 ГПа.

Выводы:

1. Впервые обнаружены эффекты формирования в системе $\text{LaPO}_4-\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ монокристаллических наночастиц со структурой рабдофана с внутренними наноразмерными полостями и изменением состава внутри этих частиц вида «однородное ядро – градиентная по составу оболочка», определены условия и предложены механизмы формирования таких частиц.

2. Определены условия и механизмы трансформации монокристаллических наночастиц переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана при гидротермальной обработке в нанокристаллические частицы со структурой монацита и их роста.
3. Уточнено строение соединения переменного состава $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (структура рабдофана) в пространственной группе $C2(5)$.
4. Процесс дегидратации-гидратации наночастиц со структурой рабдофана, полученных методом осаждения, происходит обратимо в три этапа до температуры трансформации в структуру монацита, которая является необратимой; температура начала удаления воды из структуры рабдофана зависит от среднего ионного радиуса катиона, увеличиваясь с его уменьшением.
5. По экспериментальным данным и с использованием термодинамических расчетов построены диаграммы равновесных и метастабильных фазовых состояний в системах $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ и $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ в широком температурном интервале.
6. В квазибинарной системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ в зависимости от условий гидротермальной и термической обработки определены условия и составы формирующихся фаз на основе рабдофана, монацита, ксенотима, ангидрита. С использованием высокотемпературной масс-спектрометрии уточнено фазовое соотношение в высокотемпературной области системы $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$ и определены значения стандартных энтальпий образования сосуществующих фаз и активность P_4O_{10} в твердой фазе.
7. Определены теплофизические свойства керамических материалов на основе твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита, как функция температуры и пористости материала. Показана перспективность использования этих материалов в качестве высокотемпературных теплоизоляций.

Список используемых источников

1. Дроздов А.А., Зломанов В. П., Мазо Г. Н., Спиридонов Ф. М. Неорганическая химия в трех томах / Под ред. Третьякова Ю. Д. — М.: Издательский центр «Академия», 2007. — Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2. — 400 с.
2. Гарнер К., Рэссель Г., Иост Д. М. Редкоземельные элементы и их соединения: перевод с англ. / ред. Рябчиков Д. И. — М.: Издательство иностранной литературы, 1949. — 124 с.
3. Atwood D.A. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications: 2nd ed. — Wiley & Sons Ltd, 2012. — 642 p.
4. Sui N. et al. Light, middle, and heavy rare-earth group separation: A new approach via a liquid-liquid-liquid three-phase system // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52, № 17. P. 5997–6008.
5. Bowden P., Whitley J.E. Rare-earth patterns in peralkaline and associated granites // *Lithos*. 1974. Vol. 7, № 1. P. 15–21.
6. Baker J., Waight T., Ulfbeck D. Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Geochim Cosmochim Acta*. 2002. Vol. 66, № 20. P. 3635–3646.
7. Bondar I.A., Mezentseva L.P. Single crystals of rare-earth oxides: Constitution and properties // *Progress in Crystal Growth and Characterization*. 1988. Vol. 16, № C. P. 81–141.
8. Kropiwnicka J., Znamierowska T. Phase Equilibria in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, Side System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *Polish Journal of Chemistry*, 1988. Vol. 62, № 587. P. 587–594.
9. Szuskiewicz W., Znamierowska T. Phase equilibria in the system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *Polish Journal of Chemistry*. 1989. Vol. 63, № 4–12. P. 381–391.
10. Park H.D., Kreidler E.R. Phase Equilibria in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1984. Vol. 67, № 1. P. 23–26.
11. Agrawal D., Hummel F.A. The Systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *Journal of The Electrochemical Society*. 1980. Vol. 127, № 7. P. 1550.
12. Bandurkin G.A. et al. Heavy lanthanide phosphates: Nanostructuring during their solid-phase synthesis // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 51, № 9. P. 1473–1482.
13. Selevich A.F., Lyakhov A.S., Lesnikovich A.I. Phase equilibrium in the systems $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$: regularities of formation and some properties of rare earth phosphates // *Phosphorus Research Bulletin*. 1999. Vol. 10. P. 171–176.
14. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst*. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
15. Везер В. Фосфор и его соединения / Под ред. Шерешевского А.И. (перевод с английского). М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 688 p.
16. Тананаев И.В. и др. Фосфаты четырехвалентных элементов / Под ред. Тананаева И.В. М.: Наука, 1972. 95 с.

17. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений / Под ред. Тананаева И.В. Л.: Наука, 1984. 333 с.
18. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. Соединения редкоземельных элементов: Силикаты. Германаты. Фосфаты. Арсенаты. Ванадаты / Под ред. Тананаева И.В. М.: Наука, 1983. 283 с.
19. Кузнецов В.Г., Петушкова С.М., Тананаев И.В. Рентгенографическое исследование фосфатов гадолиния // Журнал структурной химии. 1964. Т. 5, № 4. С. 397–403.
20. Комиссарова Л.Н., Мельников П.П. Смешанные по катиону соединения РЗЭ с тетраэдрическими анионами // Координационная химия. 1986. Т. 12. С. 1299–1320.
21. Комиссарова Л.Н. и др. Кислые ортофосфаты лантана, празеодима и неодима // Известия АН СССР, Неорганические материалы. 1986. Т. 22. С. 1146–1151.
22. Комиссарова Л.Н. и др. Твердофазные взаимодействия в системах $\text{CaF}_2\text{-LaPO}_4$ и $\text{CaF}_2\text{-YPO}_4$ // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34. С. 3153–3158.
23. Комиссарова Л.Н., Жижин М.Г., Филаретов А.А. Сложные фосфаты одно- и трехвалентных катионов // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 707–740.
24. Horváth I., Bondar I.A., Mezentseva L.P. Thermochemistry of hydrated rare earth orthophosphates // Journal of Thermal Analysis. 1988. Vol. 33, № 3. P. 755–760.
25. Bondar' I.A. et al. Synthesis and investigation of $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ single crystals // Soviet Journal of Quantum Electronics. 1975. Vol. 4, № 12 P. 1463–1464.
26. Bondar' I.A. et al. Formation and growth processes of rare earth niobates and phosphates // Ceramurgia International. 1980. Vol. 6, № 4. P. 148–150.
27. Бондарь И.А. и др. Физико-химическое исследование ортофосфатов Р.З.Э. // Журнал неорганической химии. 1976. Т. 11, № 8. С. 2045–2050.
28. Subramani T. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Enthalpies of Formation of Churchite-type $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RE = Gd to Lu) Materials // Crystal Growth & Design. 2019. Vol. 19, № 8. P. 4641–4649.
29. Rafiuddin M.R., Grosvenor A.P. A Structural Investigation of Hydrous and Anhydrous Rare-Earth Phosphates // Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55, № 19. P. 9685–9695.
30. Rafiuddin M.R. et al. Review of Rare-Earth Phosphate Materials for Nuclear Waste Sequestration Applications // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 44. P. 39482–39490.
31. Qin D. et al. Chemical and environmental stability of monazite-cheralite solid solutions $\text{Ln}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Th}_x\text{PO}_4$ (Ln = Pr, Nd; x = 0–0.15): A thermodynamic study // Applied Geochemistry. 2023. Vol. 148. P. 105504.
32. Mezentseva L.P. et al. Comparative Study of the Synthesis of Ceramic Composites Based on Lanthanum Orthophosphate // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49, № 4. P. 379–385.
33. Mezentseva L.P. et al. Physicochemical Properties of Nanosized Powders of the $\text{LaPO}_4\text{-DyPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System // Glass Physics and Chemistry. 2018. Vol. 44, № 5. P. 423–427.

34. Mezentseva L. et al. Solid Solutions and Thermal Transformations in Nanosized LaPO₄-YPO₄-H₂O and LaPO₄-LuPO₄-H₂O Systems // *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 237–244.
35. Gilson S.E. et al. Microstructural investigation of Au ion-irradiated Eu-doped LaPO₄ ceramics and single crystals // *npj Materials Degradation*. 2024. Vol. 8, № 83. P. 1–11.
36. Hirsch A. et al. Structural, vibrational, and thermochemical properties of the monazite-type solid solution La_{1-x}Pr_xPO₄ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 245. P. 82–88.
37. Van Hoozen C.J., Gysi A.P., Harlov D.E. The solubility of monazite (LaPO₄, PrPO₄, NdPO₄, and EuPO₄) endmembers in aqueous solutions from 100 to 250 °C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2020. Vol. 280. P. 302–316.
38. Pan R. et al. Linear Correlations of Gibbs Free Energy of REE Phosphates (Monazite, Xenotime, and Rhabdophane) and Internally Consistent Binary Mixing Properties // *Minerals*. 2024. Vol. 14, № 3. P. 305.
39. Teterskii A.V. et al. Dielectric and Nonlinear Optical Properties of the Ca₉R(PO₄)₇ (R = Ln) Phosphates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 50, № 7. P. 1072–1076.
40. Teterskii A.V. et al. Whitlockite solid solutions Ca_{9-x}M_xR(PO₄)₇ (x = 1, 1.5; M = Mg, Zn, Cd; R = Ln, Y) with antiferroelectric properties // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. Vol. 52, № 3. P. 308–314.
41. Belik A.A. et al. Antiferroelectric properties and site occupations of R³⁺ cations in Ca₈MgR(PO₄)₇ luminescent host materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 699, № 30. P. 928–937.
42. Dikhtyar Y.Y. et al. New Series of Red-Light Phosphor Ca_{9-x}Zn_xGd_{0.9}(PO₄)₇:0.1Eu³⁺ (x = 0–1) // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 1. P. 352.
43. Orlova A.I. et al. Phosphate monazite- and NaZr₂(PO₄)₃ (NZIP)-like ceramics containing uranium and plutonium // *Czechoslovak Journal of Physics*. 2003. Vol. 53, № 1. P. A665–A670.
44. Kitaev D.B., Volkov Y.F., Orlova A.I. Orthophosphates of tetravalent Ce, Th, U, Np, and Pu with the monazite structure // *Radiochemistry*. 2004. Vol. 46, № 3. P. 211–217.
45. Orlova A.I. et al. The crystal-chemical principle in designing mineral-like phosphate ceramics for immobilization of radioactive waste // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, № 4. P. 330–339.
46. Orlova A.I. et al. On the possibility of realization of monazite and langbeinite structural types in complex americium and plutonium phosphates. Synthesis and X-ray diffraction studies // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53, № 1. P. 63–68.
47. Trubach I.G. et al. New phosphate Fe_{0.5}Nb_{1.5}(PO₄)₃ with an electrically neutral framework. Synthesis and crystal structure // *Crystallography Reports*. 2004. Vol. 49, № 3. P. 462–466.
48. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // *Materials*. 2019. Vol. 12, № 16. P. 2638.

49. Mikhaylov D.A. et al. Investigation of the Microstructure of Fine-Grained $\text{YPO}_4\text{:Gd}$ Ceramics with Xenotime Structure after Xe Irradiation // *Ceramics*. 2022. Vol. 5, № 2. P. 237–252.
50. Корытцева А.К. и др. Структура и поведение при нагревании фосфатов лантаноидов, полученных методами прямого осаждения и гидротермального синтеза // *Неорганические материалы*. 2023. Т. 59, № 8. С. 878–887.
51. Romanchuk A.Y. et al. Sorption of Radionuclides onto Cerium(IV) Hydrogen Phosphate $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, № 6. P. 719–723.
52. Kozlova T.O. et al. Synthesis and thermal behavior of $\text{KCe}_2(\text{PO}_4)_3$, a new full-member in the $\text{A}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ family // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. Vol. 2023, № 1. P. 112–119.
53. Kozlova T.O. et al. Meet the Cerium(IV) Phosphate Sisters: $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{PO}_4$ and $\text{Ce}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ // *Chemistry - A European Journal*. 2020. Vol. 26, № 53. P. 12188–12193.
54. Kozlova T.O. et al. A Comparative Study of Cerium(III) and Cerium(IV) Phosphates for Sunscreens // *Molecules*. 2024. Vol. 29, № 9. P. 2157.
55. Asabina E.A. et al. Synthesis and ionic conductivity of $\text{Na}_{1+2x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M – Mg, Mn) NASICON-type ceramic materials // *Solid State Sciences*. 2025. Vol. 160. P. 107786.
56. Asabina E.A. et al. Synthesis and catalytic properties of $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M = Co, Ni, Cu; $0 \leq x \leq 2$) for methanol conversion reactions // *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51, № 8. P. 793–798.
57. Петьков В.И. и др. Синтез, структурные, ИК-спектроскопические и ионопроводящие характеристики $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)(\text{PO}_4)^{3-}$ // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54, № 10. С. 1079–1084.
58. Pet'kov V.I. et al. Synthesis, structure formation, and thermal expansion of $\text{A}^+\text{M}^{2+}\text{MgE}^{4+}(\text{PO}_4)_3$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 62, № 7. P. 870–878.
59. Pet'kov V.I., Asabina E.A., Shchelokov I.A. Thermal expansion of NASICON materials // *Inorganic Materials*. 2013. Vol. 49, № 5. P. 502–506.
60. Sindern S. et al. Monazite stability, composition and geochronology as tracers of Paleoproterozoic events at the eastern margin of the East European Craton (Taratash complex, Middle Urals) // *Lithos*. 2012. Vol. 132–133. P. 82–97.
61. Khiller V.V., Erokhin Y.V. Xenotime-(Y) from granitic pegmatites of the Monatsitovaya mine // *Известия УГГУ*. 2023. Т. 4, № 72. С. 40–48.
62. Broska I. et al. Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia // *Lithos*. 2005. Vol. 82, № 1–2. P. 71–83.
63. Budzyń B. et al. Micro- to nanoscale constraints on metasomatic alterations of xenotime, inclusions of Th-, U- and Pb-phases and their geochronological implications (Ås pegmatite, Evje and Hornnes, S Norway) // *Chemical Geology*. 2023. Vol. 632. P. 121538.

64. Repina S.A., Muftakhov V.A. Anatomy of intergrowth of florencite and xenotime crystals with oscillatory zoning from veins of the Svodovy Au-REE occurrence, Subpolar Urals // МИНЕРАЛОГИЯ (MINERALOGY). 2020. № 3. P. 26–43.
65. Spear F.S., Pyle J.M. Apatite, Monazite, and Xenotime in Metamorphic Rocks // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. Vol. 48, № 1. P. 293–335.
66. Budzyń B. et al. A detailed and comprehensive TEM, EPMA and Raman characterization of high-metamorphic grade monazites and their U-Th-Pb systematics (the Góry Sowie Block, SW Poland) // Chemical Geology. 2022. Vol. 607. P. 121015.
67. Milton D.J., Bastron H. Churchite and Florencite-(Nd) from Sausalito, California // The Mineralogical Record. 1971. Vol. 2, № 4. P. 166–168.
68. Onac B.P. et al. A modern, guano-related occurrence of foggite, $\text{CaAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and churchite-(Y), $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Cioclovina Cave, Romania // Mineralogy and Petrology. 2005. Vol. 85, № 3–4. P. 291–302.
69. Bamforth T.G. et al. Hydrothermal mineral replacement in the apatite-rhabdophane-monazite system: Experiments, reaction mechanisms and geological implications // Chemical Geology. 2024. Vol. 666. P. 122307.
70. Nagy G. et al. Genesis and transformations of monazite, florencite and rhabdophane during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps // Chemical Geology. 2002. Vol. 191, № 1–3. P. 25–46.
71. Pavez O., Peres A.E.C. Effect of sodium metasilicate and sodium sulphide on the floatability of monazite-zircon-rutile with oleate and hydroxamates // Minerals Engineering. 1993. Vol. 6, № 1. P. 69–78.
72. Veerasamy N. et al. Geochemical characterization of monazite sands based on rare earth elements, thorium and uranium from a natural high background radiation area in Tamil Nadu, India // Journal of Environmental Radioactivity. 2021. Vol. 232. P. 106565.
73. Akers W.T. et al. The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis // Chemical Geology. 1993. Vol. 110, № 1–3. P. 169–176.
74. Harrison T.M., Catlos E.J., Montel J.M. U-Th-Pb Dating of Phosphate Minerals // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. Vol. 48, № 1. P. 524–558.
75. Vielreicher N.M. et al. Hydrothermal Monazite and Xenotime Geochronology: A New Direction for Precise Dating of Orogenic Gold Mineralization // Society of Economic Geologists discovery. 2003. № 53. P. 1–16.
76. Zi J.W. et al. In situ U–Pb geochronology of xenotime and monazite from the Abra polymetallic deposit in the Capricorn Orogen, Australia: Dating hydrothermal mineralization and fluid flow in a long-lived crustal structure // Precambrian Research. 2015. Vol. 260. P. 91–112.

77. Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J. Microprobe monazite geochronology: Understanding geologic processes by integrating composition and chronology // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2007. Vol. 35. P. 137–175.
78. Gratz R., Heinrich W. Monazite-xenotime thermometry. III. Experimental calibration of the partitioning of gadolinium between monazite and xenotime // *European Journal of Mineralogy*. 1998. Vol. 10, № 3. P. 579–588.
79. Shrestha S. et al. Thermodynamic modelling of phosphate minerals and its implications for the development of P-T-t histories: A case study in garnet - monazite bearing metapelites // *Lithos*. 2019. Vol. 334–335. P. 141–160.
80. Weigel f., Scherer v., Henschel h. Unit Cells of the Monazite-Type Rare-Earth Phosphates // *Journal of the American Ceramic Society*. 1965. Vol. 48, № 7. P. 383–384.
81. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80, № 1–2. P. 21–26.
82. Milligan W.O. et al. Structural investigations of YPO₄, ScPO₄, and LuPO₄ // *Inorganica Chimica Acta*. 1982. Vol. 60, № C. P. 39–43.
83. Dijkstra A.H. et al. Identification of rare earth elements in synthetic and natural monazite and xenotime by visible-to-shortwave infrared reflectance spectroscopy // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2024. Vol. 51, № 2. P. 1–19.
84. Boatner L.A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2002. Vol. 48, № 1. P. 87–121.
85. Heuser J.M. et al. Structural characterisation of metastable Tb- and Dy-monazites // *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. Vol. 273. P. 45–52.
86. Clavier N. et al. Monazite, rhabdophane, xenotime & churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 205. P. 85–94.
87. Celebi A.S., Kolis J.W. Hydrothermal Synthesis of Xenotime-Type Gadolinium Orthophosphate // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85, № 1. P. 253–254.
88. Gavrichev K.S. et al. Thermodynamic properties and phase transition of monoclinic terbium orthophosphate // *Thermochimica Acta*. 2016. Vol. 641. P. 63–70.
89. Ushakov S. V. et al. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates // *Journal of Materials Research*. 2001. Vol. 16, № 9. P. 2623–2633.
90. Hay R.S., Boakye E.E., Mogilevsky P. Transformation plasticity in TbPO₄ and (Gd,Dy)PO₄ orthophosphates during indentation of polycrystalline specimens // *Journal of the European Ceramic Society*. 2014. Vol. 34, № 3. P. 773–781.
91. Lösch H. et al. A spectroscopic investigation of Eu³⁺ incorporation in LnPO₄ (Ln = Tb, Gd_{1-x}Lu_x, x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) ceramics // *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. P. 426186.

92. Hay R.S., Mogilevsky P., Boakye E. Phase transformations in xenotime rare-earth orthophosphates // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, № 18. P. 6933–6947.
93. Heuser J.M. et al. Structural characterization of (Sm,Tb)PO₄ solid solutions and pressure-induced phase transitions // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, № 11. P. 4070–4081.
94. Mooney R.C.L. Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates // *Journal of Chemical Physics*. 1948. Vol. 16, № 10. P. 1003–1003.
95. Beall G.W. et al. The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1981. Vol. 43, № 1. P. 101–105.
96. Mullica D.F., Lok C.K.C., Grossie D.A. A new nine-coordination system: Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron // *Journal of Solid State Chemistry*. 1986. Vol. 63, № 3. P. 452–454.
97. Mullica D.F., Grossie D.A., Boatner L.A. Coordination geometry and structural determinations of SmPO₄, EuPO₄ and GdPO₄ // *Inorganica Chimica Acta*. 1985. Vol. 109, № 2. P. 105–110.
98. Pepin J.G., Vance E.R. Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1981. Vol. 43, № 11. P. 2807–2809.
99. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31, № 6. P. 941–976.
100. Mooney R.C.L. The structure of anhydrous scandium phosphate // *International Union of Crystallography*, 1956. Vol. 9, № 8. P. 677–678.
101. Milligan W.O. et al. Structures of ErPO₄, TmPO₄, and YbPO₄ // *International Union of Crystallography*, 1983. Vol. 39, № 1. P. 23–24.
102. Chong S. et al. Synthesis and properties of anhydrous rare-earth phosphates, monazite and xenotime: a review // *RSC Advances*. 2024. Vol. 14, № 27. P. 18978–19000.
103. Assaoudi H., Ennaciri A. Vibrational spectra and structure of rare earth orthophosphates, weinschenkite type // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. 1997. Vol. 53, № 6. P. 895–902.
104. Frost R.L. et al. A vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral churchite (REE)(PO₄)·2H₂O // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. 2014. Vol. 127. P. 429–433.
105. Shelyug A. et al. Thermodynamics and stability of rhabdophanes, hydrated rare earth phosphates REPO₄·nH₂O // *Frontiers in Chemistry*. 2018. Vol. 6. P. 427386.
106. Berger A. et al. Formation and composition of rhabdophane, bastnäsite and hydrated thorium minerals during alteration: Implications for geochronology and low-temperature processes // *Chemical Geology*. 2008. Vol. 254, № 3–4. P. 238–248.
107. Bowles J.F.W., Morgan D.J. The composition of rhabdophane // *Mineralogical Magazine*. 1984. Vol. 48, № 346. P. 146–148.

108. Scharmova et al. Rhabdophane group minerals in the uranium ore district of northern Bohemia (Czech Republic) // *Journal of Geosciences*. 1994. Vol. 39, № 4. P. 267–280.
109. Hikichi Y. et al. Thermal changes of rare earth phosphate minerals // *Journal of the Mineralogical Society of Japan*. 1999. Vol. 19, № 3. P. 177–126.
110. Jonasson R.G., Vance E.R. DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La-Dy) phosphates // *Thermochimica Acta*. 1986. Vol. 108, № 15. P. 65–72.
111. Ochiai A., Utsunomiya S. Crystal Chemistry and Stability of Hydrated Rare-Earth Phosphates Formed at Room Temperature // *Minerals*. 2017. Vol. 7, № 5. P. 84.
112. Horváth L., Mézentseva L.P., Figusch V. Dehydration of $GdPO_4 \cdot xH_2O$ // *Chemické Zvesti*. 1981. Vol. 35, № 3. P. 333–338.
113. Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // *Acta Crystallographica*. 1950. Vol. 3, № 5. P. 337–340.
114. Lucas S. et al. Rare earth phosphate powders $RePO_4 \cdot nH_2O$ (Re=La, Ce or Y) II. Thermal behavior // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177, № 4–5. P. 1312–1320.
115. Mesbah A. et al. Monoclinic form of the rhabdophane compounds: $REEPO_4 \cdot 0.667H_2O$ // *Crystal Growth & Design*. 2014. Vol. 14, № 10. P. 5090–5098.
116. Pechkovskaya K.I. et al. Hydrothermal Synthesis of $SmPO_4$ Whiskers: Effect of Particle Morphology on the Spectral and Thermodynamic Characteristics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, № 12. P. 1785–1791.
117. Min W. et al. Synthesis and thermal reactions of rhabdophane-(Yb or Lu) // *Materials Research Bulletin*. 2000. Vol. 35, № 13. P. 2199–2205.
118. Hikichi Y. et al. Synthesis and Thermal Reactions of Rhabdophane-(Y) // *Mineralogical Journal*. 1996. Vol. 183. P. 87–96.
119. Vanetsev A.S. et al. Phase composition and morphology of nanoparticles of yttrium orthophosphates synthesized by microwave-hydrothermal treatment: The influence of synthetic conditions // *The Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 639. P. 415–421.
120. Takai Y., Uehara S. Rhabdophane-(Y), $YPO_4 \cdot H_2O$, a new mineral in alkali olivine basalt from Hinodematsu, Genkai-cho, Saga Prefecture, Japan // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2012. Vol. 107, № 2. P. 110–113.
121. Hikichi Y. et al. Mechanochemical Changes of Weinschenkite-Type $RPO_4 \cdot 2H_2O$ (R = Dy, Y, Er, or Yb) by Grinding and Thermal Reactions of the Ground Specimens // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72, № 6. P. 1073–1076.
122. Mesbah A. et al. In pursuit of the rhabdophane crystal structure: from the hydrated monoclinic $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ to the hexagonal $LnPO_4$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Eu and Dy) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 249. P. 221–227.
123. Duran E.C. et al. 3D electron diffraction studies of synthetic rhabdophane ($DyPO_4 \cdot nH_2O$) // *Acta Crystallographica Section C*. 2024. Vol. 80, № 10. P. 612–619.

124. Zheng Q. et al. Homogeneous immobilization of simulated actinides in rhabdophane and comparison of its leaching stability with monazite // *Progress in Nuclear Energy*. 2023. Vol. 160. P. 104687.
125. Schlenz H. et al. Monazite as a suitable actinide waste form // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. Vol. 228, № 3. P. 113–123.
126. Liu H. et al. Investigation of Nd³⁺ incorporation in Ce-rhabdophane: Insight from structural flexibility and occupation mechanism // *Journal of the American Ceramic Society*. 2022. Vol. 105, № 7. P. 4974–4985.
127. Kohlmann M. et al. Structure of a Y_{1-x}(Gd,Dy,Er)_xPO₄·2H₂O microcrystal using synchrotron radiation // *Acta Crystallographica Section C-crystal Structure Communications*. 1994. Vol. 50, № 11. P. 1651–1652.
128. Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Selevich A.F. Preparation and structure of the yttrium phosphate dihydrate YPO₄·2H₂O // *Phosphorus Research Bulletin*. 2013. Vol. 28, № 0. P. 45–50.
129. Rafiuddin M.R., Tyagi C., Haq M.A. Synthesis and structural investigation of churchite-type REPO₄·2H₂O (RE = Y, Gd, Dy) nanocrystals // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 311. P. 123150.
130. Kolitsch U., Holtstam D. Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V). II. Review of REEXO₄ compounds and their stability fields // *European Journal of Mineralogy*. 2004. Vol. 16, № 1. P. 117–126.
131. Lessing P.A., Erickson A.W. Synthesis and characterization of gadolinium phosphate neutron absorber // *Journal of the European Ceramic Society*. 2003. Vol. 23, № 16. P. 3049–3057.
132. Neumeier S. et al. The effect of the synthesis route of monazite precursors on the microstructure of sintered pellets // *Progress in Nuclear Energy*. 2016. Vol. 92. P. 298–305.
133. Gurevich V.M. et al. Heat capacity and thermodynamic properties of GdPO₄ in the temperature range 0-1600 K // *Geochemistry International*. 2012. Vol. 50, № 8. P. 702–710.
134. Tkiriet C. et al. The low temperature heat capacity of LaPO₄ and GdPO₄, the thermodynamic functions of the monazite-type LnPO₄ series // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2005. Vol. 37, № 2. P. 131–139.
135. Gysi A.P., Harlov D., Miron G.D. The solubility of monazite (CePO₄), SmPO₄, and GdPO₄ in aqueous solutions from 100 to 250°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. Vol. 242. P. 143–164.
136. Palacios E. et al. Magnetic structure and magnetocalorics of GdPO₄ // *Physical Review B*. 2014. Vol. 90, № 21.
137. Tschauner O. et al. Phase transformations and indications for acoustic mode softening in Tb-Gd orthophosphate // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. Vol. 28, № 3. P. 035403.
138. Hikichi Y., Nomura T. Melting Temperatures of Monazite and Xenotime // *Journal of the American Ceramic Society*. 1987. Vol. 70, № 10. P. C–252.

139. Тананаев И.В. и др. Образование окси-фосфатов в системах $MPO_4-M_2O_3$ ($M = Al, Cr, Y$) // Известия Академии Наук СССР, Неорганические Материалы. 1978. Т. 14, № 4. С. 719–722.
140. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, вып. 5, ч. 2 / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1986. 359 с.
141. Кузнецов В.Г., Васильева В.П., Тананаев И.В. Рентгенографическое исследование фосфатов лантана // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9, № 9. С. 2053–2058.
142. Zhang P. et al. High-entropy rare earth phosphates ($REPO_4$, $RE = Ho, Tm, Yb, Lu, Dy, Er$ and Y) with excellent comprehensive properties // Journal of the European Ceramic Society. 2024. Vol. 44, № 3. P. 1873–1879.
143. Zhao Z. et al. $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})PO_4$: A high-entropy rare-earth phosphate monazite ceramic with low thermal conductivity and good compatibility with Al_2O_3 // Journal of Materials Science and Technology. 2019. Vol. 35, № 12. P. 2892–2896.
144. Kenges K.M. et al. Influence of the Conditions for Preparing $LaPO_4$ -Based Materials with Inclusions of the LaP_3O_9 Phase on Their Thermal and Mechanical Properties // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91, № 9. P. 1538–1548.
145. Du A. et al. Effects of Texture on the Thermal Conductivity of the $LaPO_4$ Monazite // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93, № 9. P. 2822–2827.
146. Pazhedath A. et al. First-principles characterization of thermal conductivity in $LaPO_4$ -based alloys // Physical Review Applied. 2024. Vol. 22, № 2.
147. Du A. et al. Thermal Conductivity of Monazite-Type $REPO_4$ ($RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd$) // Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92, № 11. P. 2687–2692.
148. Winter M.R., Clarke D.R. Oxide materials with low thermal conductivity // Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90, № 2. P. 533–540.
149. Hikichi Y. et al. Thermal, Mechanical, and Chemical Properties of Sintered Xenotime-Type RPO_4 ($R = Y, Er, Yb, or Lu$) // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81, № 8. P. 2216–2218.
150. Pan R. et al. Optimized thermodynamic properties of REE aqueous species (REE^{3+} and $REEOH^{2+}$) and experimental database for modeling the solubility of REE phosphate minerals (monazite, xenotime, and rhabdophane) from 25 to 300°C // Chemical Geology. 2024. Vol. 643. P. 121817.
151. Gausse C. et al. Determination of the Solubility of Rhabdophanes $LnPO_4 \cdot 0.667H_2O$ ($Ln = La$ to Dy) // European Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 2016, № 28. P. 4615–4630.
152. Firsching F.H., Brune S.N. Solubility Products of the Trivalent Rare-Earth Phosphates // Journal of Chemical & Engineering Data. 1991. Vol. 36, № 1. P. 93–95.
153. Liu X., Byrne R.H. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. Vol. 61, № 8. P. 1625–1633.
154. Gausse C. et al. Dissolution kinetics of monazite $LnPO_4$ ($Ln = La$ to Gd): A multiparametric study // Applied Geochemistry. 2018. Vol. 93. P. 81–93.

155. Kritskaya A.P. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of $\text{La}(\text{VO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ solid solutions at low temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 62, № 1. P. 77–83.
156. Wujczyk M. et al. Emission Enhancement and Energy Transfers in $\text{YV}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ Nanoparticles Codoped with Eu^{3+} and Bi^{3+} Ions // *Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 61, № 31. P. 12237.
157. Khan S.A. et al. New physical insight into crystal structure, luminescence and optical properties of $\text{YPO}_4:\text{Dy}^{3+}\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$ single-phase white-light-emitting phosphors // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 817. P. 152687.
158. Ugolkov V.L. et al. Synthesis of nanopowders and physicochemical properties of ceramic matrices of the $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{LaPO}_4\text{--HoPO}_4\text{--}(\text{H}_2\text{O})$ systems // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, № 1. P. 28–33.
159. Strzelecki A.C. et al. Crystal Chemistry and Thermodynamics of HREE (Er, Yb) Mixing in a Xenotime Solid Solution // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2022. Vol. 6, № 5. P. 1375–1389.
160. Qin D. et al. From Th-Rhabdophane to Monazite-Cheralite Solid Solutions: Thermal Behavior of $\text{Nd}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0\text{--}0.15$) // *Crystal Growth & Design*. 2019. Vol. 19, № 5. P. 2794–2801.
161. Gysi A.P. et al. Reaction calorimetry and structural crystal properties of non-ideal binary rhabdophane solid solutions ($\text{Ce}_{1-x}\text{REE}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2024.
162. Martel L. et al. Local Structure and Magnetism of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Sm}, {}^{239}\text{Pu}, {}^{241}\text{Am}$) Explained by Experimental and Computational Analyses // *Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125, № 40. P. 22163–22174.
163. Gavrichev K.S. et al. Phase transitions and thermodynamic properties of lanthanide compounds LnAO_4 ($\text{A} = \text{P}, \text{V}, \text{Nb}$) // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87, № 3. P. 583–590.
164. Ji Y. et al. Heat capacities of xenotime-type ceramics: An accurate ab initio prediction // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. Vol. 494. P. 172–181.
165. Bryukhanova K.I. et al. Effect of the Particle Habit on the Heat Capacity and Thermodynamic Functions of EuPO_4 in the Range 7–1600 K // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, № 5. P. 681–687.
166. Bryukhanova K. et al. Thermodynamics of PrPO_4 whiskers // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018. Vol. 120. P. 79–87.
167. Gavrichev K.S. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of SmPO_4 at 10–1600 K // *Geochemistry International*. 2015. Vol. 53, № 7. P. 607–616.
168. Gavrichev K.S. et al. Refined heat capacity of LaPO_4 in the temperature range 0–1600 K // *Thermochimica Acta*. 2008. Vol. 474, № 1–2. P. 47–51.
169. Kritskaya A.P. et al. Heat capacity and thermodynamic functions of $\text{Gd}(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{PO}_4)_{0.5}$ solid solution in the low-temperature region // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60, № 6. P. 702–708.

170. Almjashaeva O.V. The role of non-autonomous phases in the formation and transformation of solid-phase oxide systems // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. Vol. 2024, № 6. P. 755–767.
171. Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // *Thermochimica Acta*. 1995. P. 467–472.
172. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
173. Kovalenko A.N., Tugova E.A. Thermodynamics and kinetics of non-autonomous phase formation in nanostructured materials with variable functional properties // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. Vol. 9, № 5. P. 641–662.
174. Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформационно-транспортные процессы в поликристаллических системах и ползучесть материалов // *Журнал прикладной химии*. 1992. Т. 65, № 10. С. 2377–2380.
175. Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // *Журнал прикладной химии*. 1993. Т. 66, № 7. С. 1478–1488.
176. Defay R., De Donder T. *Étude thermodynamique de la tension superficielle*. Paris: Gauthier-Villars, 1934. 372 p.
177. Defay R., Prigogine I. *Tension superficielle et adsorption*. Liège: Editions Desoer, 1951. 375 p.
178. Tammann G., Mansuri Q.A. Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen CXIII. Zur Rekristallisation von Metallen und Salzen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1923. Vol. 126, № 1.
179. Hüttig G.F., Theimer H., Breuer W. Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung. Über die Entgasung fester Stoffe // *Z Anorg Allg Chem*. 1942. Vol. 249, № 2. P. 119–128.
180. Альмяшева О.В. Низкотемпературная химия тугоплавких оксидов // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2024. С. 227.
181. Hikichi Y. et al. Sintering and Properties of Monazite-Type CePO_4 // *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. Vol. 73, № 12. P. 3594–3596.
182. Feng J. et al. Anisotropy in elasticity and thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) from first-principles calculations // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, № 19. P. 7364–7383.
183. Majee B.P. et al. CMAS corrosion resistance of rare earth phosphates at high temperatures for environmental barrier coatings // *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 103, № 3. P. e20251.
184. Han J. et al. Theoretical and experimental investigation of Xenotime-type rare earth phosphate REPO_4 , (RE = Lu, Yb, Er, Y and Sc) for potential environmental barrier coating applications // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–13.

185. Bryce K. et al. Calcium-Magnesium-Aluminosilicate (CMAS) corrosion resistance of high entropy rare-earth phosphate ($\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{PO}_4$): A novel environmental barrier coating candidate // *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. Vol. 43, № 14. P. 6461–6472.
186. Sudre O. et al. Thermal Insulation Coatings of LaPO_4 // 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures. 2008. Vol. 28. P. 367–374.
187. Jardin R. et al. The high-temperature behaviour of PuPO_4 monazite and some other related compounds // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 378, № 2. P. 167–171.
188. Patwe S.J., Achary S.N., Tyagi A.K. Lattice thermal expansion of zircon-type LuPO_4 and LuVO_4 : A comparative study // *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94, № 1. P. 98–104.
189. Mogilevsky P., Boakye E.E., Hay R.S. Solid solubility and thermal expansion in a LaPO_4 - YPO_4 system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, № 6. P. 1899–1907.
190. Breiter K., Förster H.J. Compositional Variability of Monazite–Cheralite–Huttonite Solid Solutions, Xenotime, and Uraninite in Geochemically Distinct Granites with Special Emphasis to the Strongly Fractionated Peraluminous Li–F–P-Rich Podlesí Granite System (Erzgebirge/Krušné Hory Mts., Central Europe) // *Minerals*. 2021. Vol. 11, № 2. P. 127.
191. Maraszewska M. et al. The composite zircon–xenotime–monazite–allanite assemblage in the leucogranite from the Low Tatra Pluton, Western Carpathians: Interplay of melts and fluids // *Geologica Carpathica*. 2023. Vol. 74, № 5. P. 387–406.
192. Lender T. et al. Optimisation of synthesis procedures and structural investigation of monazite–cheralite solid solutions // *MRS Advances*. 2024. Vol. 9, № 7. P. 433–438.
193. Mesbah A. et al. Incorporation of Thorium in the Zircon Structure Type through the $\text{Th}_{1-x}\text{Er}_x(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ Thorite-Xenotime Solid Solution // *Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 55, № 21. P. 11273–11282.
194. Mahdy N.M. Textural and chemical characteristics of zircon, monazite, and thorite, Wadi Al-Baroud area, Eastern Desert of Egypt: Implication for rare metal pegmatite genesis // *Ore Geology Reviews*. 2021. Vol. 136. P. 104225.
195. Zozulya D. et al. Britholite Group Minerals from REE-Rich Lithologies of Keivy Alkali Granite—Nepheline Syenite Complex, Kola Peninsula, NW Russia // *Minerals*. 2019. Vol. 9, № 12. P. 732.
196. Rawat D. et al. Thermodynamic investigation of thorium and strontium substituted monazite solid-solution // *Thermochimica Acta*. 2019. Vol. 674. P. 10–20.
197. Veilly E. et al. Comparative behavior of britholites and monazite/brabantite solid solutions during leaching tests: A combined experimental and DFT approach // *Inorganic Chemistry*. 2008. Vol. 47, № 23. P. 10971–10979.
198. Liu K. et al. Potential He–ion irradiation damage resistance in $\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{PO}_4$ composite ceramics used for nuclear waste form // *Journal of the European Ceramic Society*. 2025. Vol. 45, № 5. P. 117156.

199. Shelyug A. et al. Effect of Annealing on Structural and Thermodynamic Properties of ThSiO₄-ErPO₄ Xenotime Solid Solution // *Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 60, № 16. P. 12020–12028.
200. Mogilevsky P. On the miscibility gap in monazite-xenotime systems // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2007. Vol. 34, № 3. P. 201–214.
201. Emden B. V. et al. Solid Solution Behaviour of Synthetic Monazite and Xenotime from Structure Refinement of Powder Data // *45th Annual X-ray Conference, Denver, Colorado*. 1996. Vol. 40. P. 2–16.
202. Eremin N.N. et al. Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties // *Computational Materials Science*. 2019. Vol. 157. P. 43–50.
203. Podor R., Cuney M., Nguyen C. T. Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and (Ca_{0.5}U_{0.5})PO₄ at 780°C and 200 MPa // *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80, № 11–12. P. 1261–1268.
204. Balakrishnan V. et al. Exploring the Optical Nonlinearity in Zr⁴⁺ Codoped YPO₄:La Nanostructures for Optical Limiting Device Applications // *Journal of Physical Chemistry C*. 2024. Vol. 128, № 26. P. 10921–10935.
205. Schlenz H. et al. Structural and thermodynamic mixing properties of La_{1-x}Nd_xPO₄ monazite-type solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*. 2019. Vol. 270. P. 470–478.
206. Colomer M.T. et al. An interplay between electronic and structural effects on the photoluminescence decay mechanisms in LaPO₄·nH₂O:Tb³⁺ and LaPO₄:Tb³⁺ single-crystal nanorods // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. Vol. 6, № 46. P. 12643–12651.
207. Colomer M.T. et al. Structural-microstructural characterization and optical properties of Eu³⁺, Tb³⁺-codoped LaPO₄·nH₂O and LaPO₄ nanorods hydrothermally synthesized with microwaves // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, № 11. P. 11993–12001.
208. Thi Lien D. et al. Structure and photoluminescence characterization of Tb³⁺-doped LaPO₄ nanorods prepared via the microwave-assisted method // *Journal of Luminescence*. 2015. Vol. 161. P. 389–394.
209. Vijayakumar B. et al. Structural characteristics and effective two photon absorption induced optical limiting behavior of Co²⁺ doped monoclinic LaPO₄ nanostructures // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2023. Vol. 439. P. 114615.
210. Zhang P. et al. Xenotime-type high-entropy (Dy_{1/7}Ho_{1/7}Er_{1/7}Tm_{1/7}Yb_{1/7}Lu_{1/7}Y_{1/7})PO₄: A promising thermal/environmental barrier coating material for SiC f/SiC ceramic matrix composites // *Journal of Advanced Ceramics*. 2023. Vol. 12, № 5. P. 1033–1045.
211. Lender T. et al. Investigation of Radiation Damage in the Monazite-Type Solid Solution La_{1-x}Ce_xPO₄ // *Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 63. P. 17525–17535.
212. Burakov B.E. et al. The use of cathodoluminescence for the development of durable self-glowing crystals based on solid solutions YPO₄-EuPO₄ // *Semiconductors*. 2007. Vol. 41, № 4. P. 427–430.

213. Toro-González M. et al. Synthesis and characterization of intrinsically radiolabeled lanthanide phosphate nanoparticles toward biomedical and environmental applications // *Journal of Nanoparticle Research*. 2018. Vol. 20, № 9. P. 1–15.
214. Huittinen N. et al. Using Eu^{3+} as an atomic probe to investigate the local environment in LaPO_4 – GdPO_4 monazite end-members // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 483. P. 139–145.
215. Boakye E.E. et al. Two Phase Monazite/Xenotime 30LaPO_4 – 70YPO_4 Coating of Ceramic Fiber Tows // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, № 1. P. 17–25.
216. Lender T. et al. Investigation of cerium as a surrogate for tetravalent actinides in monazite-type compounds // *Journal of Solid State Chemistry*. 2024. Vol. 338. P. 124784.
217. Mikhaylov D.A. et al. Immobilization of the rare earth fraction in lanthanide phosphates LnPO_4 // Radiation and hydrolytic resistance of the matrix. 2021.
218. Schlenz H. et al. Phosphates as safe containers for radionuclides // *Highlights in Applied Mineralogy*. 2017. P. 171–195.
219. Rojas J. V. et al. Synthesis and characterization of lanthanum phosphate nanoparticles as carriers for ^{223}Ra and ^{225}Ra for targeted alpha therapy // *Nuclear Medicine and Biology*. 2015. Vol. 42, № 7. P. 614–620.
220. Lu F. et al. Size dependence of radiation-induced amorphization and recrystallization of synthetic nanostructured CePO_4 monazite // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, № 8. P. 2984–2992.
221. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. *Crystalline Materials for Actinide Immobilisation*. World Scientific, 2011. 197 p.
222. Overstreet C. et al. Structural stability of REE- PO_4 (REE = Sm, Tb) under swift heavy ion irradiation // *Section B of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2022. Vol. 527. P. 34–39.
223. Медведев В.П. и др. Поведение естественных радионуклидов в процессе щелочной переработки монацитового концентрата // *Вестник ДВО РАН*. 2016. № 1. С. 53–58.
224. Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N.N. Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices // *Journal of Structural Chemistry*. 2016. Vol. 57, № 6. P. 1243–1262.
225. Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S. Radiation resistance of LaPO_4 (monazite structure) and YbPO_4 (zircon structure) from data of computer simulation // *Physics of the Solid State*. 2013. Vol. 55, № 9. P. 1929–1935.
226. Leys J.M. et al. Monazite-Type SmPO_4 as Potential Nuclear Waste Form: Insights into Radiation Effects from Ion-Beam Irradiation and Atomistic Simulations // *Materials*. 2022. Vol. 15, № 10. P. 3434.
227. Neumeier S. et al. New insights into phosphate based materials for the immobilisation of actinides // *Radiochimica Acta*. 2017. Vol. 105, № 11. P. 961–984.

228. Li Y. et al. Ab initio calculation of excess properties of $\text{La}_{1-x}(\text{Ln},\text{An})_x\text{PO}_4$ solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. Vol. 220. P. 137–141.
229. Ji Y. et al. Large Scale Simulation of Nuclear Waste Materials // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 127. P. 416–424.
230. Ji Y. et al. Rare-Earth Orthophosphates From Atomistic Simulations // *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7, P. 197.
231. Mikhailova P. et al. Plutonium-Doped Monazite and Other Orthophosphates—Thermodynamics and Experimental Data on Long-Term Behavior // *Sustainability*. 2021. Vol. 13, № 3. P. 1203.
232. Burakov B.E. et al. Development and synthesis of durable self-glowing crystals doped with plutonium // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 385, № 1. P. 134–136.
233. Popa K. et al. Synthesis, Characterization, and Stability of Americium Phosphate, AmPO_4 // *Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 59, № 9. P. 6595–6602.
234. Kowalski P.M., Li Y. Relationship between the thermodynamic excess properties of mixing and the elastic moduli in the monazite-type ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36, № 8. P. 2093–2096.
235. Fedorova O. et al. Optimal Monazite Concentration Processes for the Extraction of Uranium and Thorium Fuel Material // *Energies*. 2020. Vol. 13, № 18. P. 4601.
236. Förster H.J. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany; Part II, Xenotime // *American Mineralogist*. 1998. Vol. 83, № 11-12. P. 1302–1315.
237. Seydoux-Guillaume A.M. et al. Why natural monazite never becomes amorphous: Experimental evidence for alpha self-healing // *American Mineralogist*. 2018. Vol. 103, № 5. P. 824–827.
238. Meldrum A., Boatner L.A., Ewing R.C. A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4 -type phosphates and silicates // *Mineralogical Magazine*. 2000. Vol. 64, № 2. P. 185–194.
239. Nasdala L. et al. The absence of metamictisation in natural monazite // *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10, № 1. P. 1–9.
240. Picot V. et al. Ion beam radiation effects in monazite // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 381, № 3. P. 290–296.
241. Meldrum A., Boatner L. Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates // *Physical Review B*. 1997. Vol. 56, № 21. P. 13805–13814.
242. Duc-Tin Q., Keppler H. Monazite and xenotime solubility in granitic melts and the origin of the lanthanide tetrad effect // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2015. Vol. 169, № 1. P. 1–26.
243. Gysi A.P., Williams-Jones A.E., Harlov D. The solubility of xenotime-(Y) and other HREE phosphates (DyPO_4 , ErPO_4 and YbPO_4) in aqueous solutions from 100 to 250°C and p_{sat} // *Chemical Geology*. 2015. Vol. 401. P. 83–95.

244. Gysi A.P., Harlov D. Hydrothermal solubility of TbPO₄, HoPO₄, TmPO₄, and LuPO₄ xenotime endmembers at pH of 2 and temperatures between 100 and 250°C // *Chemical Geology*. 2021. Vol. 567. P. 120072.
245. Romanchuk A.Y. et al. Sorption behavior and speciation of Am^{III} in orthophosphates of rare-earth elements // *Mendeleev Communications*. 2018. Vol. 28, № 3. P. 303–305.
246. Arinicheva Y. et al. Structural investigations of (La,Pu)PO₄ monazite solid solutions: XRD and XAFS study // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. Vol. 493. P. 404–411.
247. Ropp R.C., Carroll B. Dimorphic lanthanum orthovanadate // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1973. Vol. 35, № 4. P. 1153–1157.
248. Daimon K. et al. Low-Temperature Synthesis of Monazite-Type Lanthanum Orthovanadate (LaVO₄) from Aqueous Solution // *Nippon Kagaku Kaishi*. 2002. № 3. P. 455–458.
249. Aldred A.T. Cell volumes of APO₄, AVO₄, and ANbO₄ compounds, where A = Sc, Y, La–Lu // *Acta Crystallographica Section B*. 1984. Vol. 40, № 6. P. 569–574.
250. Botto I.L., Baran E.J. Characterization of the monoclinic rare earth orthoarsenates // *Journal of the Less Common Metals*. 1982. Vol. 83, № 2. P. 255–261.
251. Ughade S., Poddar P. A systematic study of rare-earth ions size-dependent structural phase transition from monazite to zircon-type in rare earth chromates using Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2023. Vol. 54, № 7. P. 793–801.
252. Azegami K. et al. Formation and Sintering of LaCrO₃ Prepared by the Hydrazine Method // *Materials Research Bulletin*. 1998. Vol. 33, № 2. P. 341–348.
253. Lu C. et al. Single-phase multiferroics: New materials, phenomena, and physics // *National Science Review*. 2019. Vol. 6, № 4. P. 653–668.
254. Morales-Sánchez A., Fernández F., Sáez-Puche R. Magnetic properties of rare earth chromates RCrO₄ (R=Nd, Sm and Eu) // *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 201, № 1–2. P. 161–165.
255. Indra A., Giri S. Multiferroic order and re-entrant spin-glass-like state in DyCrO₄ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. Vol. 489. P. 165467.
256. Dong Q.Y. et al. Ericsson-like giant magnetocaloric effect in GdCrO₄–ErCrO₄ composite oxides near liquid hydrogen temperature // *Materials Letters*. 2015. Vol. 161. P. 669–673.
257. Midya A. et al. 3d-4f spin interaction induced giant magnetocaloric effect in zircon-type DyCrO₄ and HoCrO₄ compounds // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 103, № 9. P. 092402.
258. Palacios E. et al. Heat capacity and magnetocaloric effect in the zircon and scheelite phases of RCrO₄, R = Tb, Er, Ho // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 314. P. 123356.
259. Min W. et al. Thermal and mechanical properties of sintered LaPO₄-Al₂O₃ composites // *Materials Research Bulletin*. 2001. Vol. 36, № 5–6. P. 939–945.

260. Mezentseva L. et al. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2019. Vol. 92, № 2. P. 427–441.
261. Sudheendra L., Renganathan M.K., Raju A.R. Bonding of monazite to Al_2O_3 and TiO_2 ceramics // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. Vol. 281, № 1–2. P. 259–262.
262. Morgan P.E.D., Marshall D.B. Ceramic Composites of Monazite and Alumina // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78, № 6. P. 1553–1563.
263. Li Z.Q. et al. Microstructure and Thermal Shock Resistance of $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ // *Key Engineering Materials*. 2008. Vol. 368–372. P. 1633–1635.
264. Min W. et al. Thermal and mechanical properties of sintered machinable $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ composites // *Materials Research Bulletin*. 2002. Vol. 37, № 6. P. 1107–1115.
265. Guo L. et al. CMAS resistance characteristics of LaPO_4/YSZ thermal barrier coatings at 1250°C – 1350°C // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 154. P. 111–122.
266. Ajili L. et al. Proton conductivity in $\text{SiO}_2\text{-LaPO}_4$ composites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 788. P. 604–614.
267. Mezentseva L.P. et al. Ceramic Composite Matrices Based on the $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ System: Preparation and Properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, № 6. P. 665–670.
268. Marshall D., Cox B. Textile Composite Materials: Ceramic Matrix Composites // *Encyclopedia of Aerospace Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
269. Tushtev K., Martin Almeida R. S. 5.5 Oxide/Oxide CMCs – Porous Matrix Composite Systems; Composites With Interface Coatings // *Comprehensive Composite Materials II*. 2018. Vol. 5. P. 130–157.
270. Berbon M. et al. High temperature creep of La-monazite // *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*. Carl Hanser Verlag, 2007. Vol. 98, № 12. P. 1244–1249.
271. Marshall D.B. et al. Properties of La-monazite as an interphase in oxide composites // *International Journal of Materials Research*. Carl Hanser Verlag, 1999. Vol. 90, № 12. P. 1048–1052.
272. Davis J.B., Marshall D.B., Morgan P.E.D. Monazite-containing oxide/oxide composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20, № 5. P. 583–587.
273. Hay R.S. et al. Softening of rare earth orthophosphates by transformation plasticity: Possible applications to fiber-matrix interphases in ceramic composites // *Ceramic Transactions*. 2010. Vol. 215.
274. Al-Wahish A. et al. Structure and Dynamics Investigations of Sr/Ca-Doped LaPO_4 Proton Conductors // *Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, № 22. P. 11991–12002.
275. Geng S. et al. Electrical properties and oxide ion conducting mechanism in Na-doped LaPO_4 // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 178. P. 527–532.
276. Norby T., Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 // *Solid State Ionics*. 1995. Vol. 77, № C. P. 240–243.

277. Yu R., De Jonghe L.C. Proton-Transfer Mechanism in LaPO₄ // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, № 29. P. 11003–11007.
278. Amezawa K., Tomii Y., Yamamoto N. High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO₄ // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 162–163. P. 175–180.
279. Kitamura N. et al. Protonic conduction in rare earth orthophosphates with the monazite structure // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 162–163. P. 161–165.
280. Pusztai P. et al. Structure-independent proton transport in cerium(III) phosphate nanowires // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 18. P. 9947–9956.
281. AitMellal O. et al. Structural properties and near-infrared light from Ce³⁺/Nd³⁺-co-doped LaPO₄ nanophosphors for solar cell applications // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33, № 7. P. 4197–4210.
282. Sharma S.K. et al. Library of UV-Visible Absorption Spectra of Rare Earth Orthophosphates, LnPO₄ (Ln = La-Lu, except Pm) // *Crystals*. 2020. Vol. 10, № 7. P. 593.
283. Neupane M.R. et al. Phase dependent structural and electronic properties of lanthanum orthophosphate (LaPO₄) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. Vol. 28, № 20. P. 205501.
284. Mukhopadhyay L., Rai V.K. Thermally stable red emitting xenotime phosphate nanophosphors for displays // *Materials Research Bulletin*. 2020. Vol. 121. P. 110628.
285. Ansari A.A., Majeed Khan M.A. LnPO₄:Eu³⁺ nanoparticles: Role of host lattices on physiochemical and luminescent properties // *Journal of King Saud University*. 2024. Vol. 36, № 2.
286. Lyu T., Dorenbos P. Charge carrier trapping processes in lanthanide doped LaPO₄, GdPO₄, YPO₄, and LuPO₄ // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. Vol. 6, № 2. P. 369–379.
287. Bleaney B. Magnetic properties of the lanthanide phosphates // *Applied Magnetic Resonance*. 2000. Vol. 19, № 2. P. 209–213.
288. Arinicheva Y. et al. Influence of temperature on the dissolution kinetics of synthetic LaPO₄-monazite in acidic media between 50 and 130°C // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. Vol. 509. P. 488–495.
289. Shiba F. et al. Formation and aspect ratio control of rhabdophane-type yttrium orthophosphate hexagonal prism particles synthesized by a citrate-assisted hydrothermal process // *CrystEngComm*. 2022. Vol. 24, № 16. P. 2958–2965.
290. Pawłó J. et al. Nano/micro -powders of Nd³⁺-doped YPO₄ and LuPO₄ under structural and spectroscopic studies. An abnormal temporal behavior of f-f photoluminescence // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 236. P. 117997.
291. Zou J. et al. Controlled hydrothermal processing of multiform (Y_{0.95}Eu_{0.05})PO₄ crystals and comparison of photoluminescence // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 870. P. 159380.

292. Khrushchalina S.A. et al. Broadband white radiation in Yb³⁺- and Er³⁺-doped nanocrystalline powders of yttrium orthophosphates irradiated by 972-nm laser radiation // *JETP Letters*. 2016. Vol. 103, № 5. P. 302–308.
293. Wu J. et al. Surface modification of spherical fluorescent nano-material YPO₄:Sm³⁺ and its adsorption for BSA // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2022. Vol. 33, № 9. P. 6576–6591.
294. Ryabochkina P.A. et al. Features of the interaction of near-infrared laser radiation with Yb-doped dielectric nanoparticles // *JETP Letters*. 2016. Vol. 103, № 12. P. 743–751.
295. Ryabochkina P.A. et al. Synthesis, spectroscopic and luminescent properties of nanosized powders of yttrium phosphates doped with Er³⁺ ions // *Journal of Nanoparticle Research*. 2014. Vol. 16, № 3. P. 1–8.
296. Paradisi E. et al. Understanding the effect of temperature on the crystallization of Eu³⁺:YPO₄ nanophosphors prepared by MW-assisted method // *Ceramics International*. Elsevier, 2024. Vol. 51, № 9. P. 7075–7086.
297. Rodriguez-Liviano S. et al. Microwave-Assisted synthesis and luminescence of mesoporous RE-Doped YPO₄ (RE = Eu, Ce, Tb, and Ce + Tb) nanophosphors with lenticular shape // *Crystal Growth & Design*. 2012. Vol. 12, № 2. P. 635–645.
298. Shao B. et al. Phase-Tunable Synthesis of Monodisperse YPO₄:Ln³⁺ (Ln = Ce, Eu, Tb) Micro/Nanocrystals via Topotactic Transformation Route with Multicolor Luminescence Properties // *Inorganic Chemistry*. 2017. Vol. 56, № 11. P. 6114–6121.
299. Wu S. et al. Photoluminescence properties of gadolinium phosphate nanoprisms doped with lanthanide ions for multicolor live cell imaging // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30, № 12. P. 11336–11345.
300. Klimkevicius V. et al. Effect of Cationic Brush-Type Copolymers on the Colloidal Stability of GdPO₄ Particles with Different Morphologies in Biological Aqueous Media // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, № 26. P. 7533–7544.
301. Errandonea D., Manjón F.J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals // *Progress in Materials Science*. 2008. Vol. 53, № 4. P. 711–773.
302. Hay R.S. Monazite and Scheelite Deformation Mechanisms // *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2008. Vol. 21. P. 203–217.
303. Sharma J., Afful H.Q., Packard C.E. Phase Transformation Pathway of DyPO₄ to 21.5 GPa // *Crystals*. 2023. Vol. 13, № 2. P. 249.
304. Musselman M.A. et al. In situ Raman spectroscopy of pressure-induced phase transformations in polycrystalline TbPO₄, DyPO₄, and Gd_xDy_(1-x)PO₄ // *Journal of the American Ceramic Society*. 2018. Vol. 101, № 6. P. 2562–2570.

305. Ruiz-Fuertes J. et al. High-pressure phase of LaPO_4 studied by x-ray diffraction and second harmonic generation // *Physical Review B*. 2016. Vol. 94. P. 134109.
306. Skogareva L.S. et al. Synthesis of cerium orthophosphates with monazite and rhabdophane structure from phosphoric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61, № 10. P. 1219–1224.
307. Maciejewska K., Marciniak L. Influence of the Synthesis Conditions on the Morphology and Thermometric Properties of the Lifetime-Based Luminescent Thermometers in $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ Nanocrystals // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, № 35. P. 31466–31473.
308. Wang Q. et al. Morphology regulation, small-size effect and fluorescence and magnetic properties of $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Tb}^{3+}$ // *Materials Research Bulletin*. 2024. Vol. 170. P. 112565.
309. Gao Y. et al. Large-scale synthesis and luminescence of GdPO_4 hollow microspheres // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, № 39. P. 21857–21862.
310. Bastide J.P. Systématique simplifiée des composés ABX_4 ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-$) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression // *Journal of Solid State Chemistry*. 1987. Vol. 71, № 1. P. 115–120.
311. Kozlova T.O. et al. 1D Ceric Hydrogen Phosphate Aerogels: Noncarbonaceous Ultraflyweight Monolithic Aerogels // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, № 28. P. 17592–17600.
312. Ivanov V.K. et al. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // *Russian Chemical Reviews*. 2014. Vol. 83, № 12. P. 1204–1222.
313. Шубников А.В. Как растут кристаллы. Москва, Ленинград: Изд-во АН СССР, 1935. 176 с.
314. Юшкин Н.П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах / Под ред. Шафрановского И.И. Сыктывкар: Изд-во Института геологии КФ АН СССР, 1971. 53 с.
315. Fedorov P.P., Ivanov V.K. Cooperative formation of crystals by aggregation and intergrowth of nanoparticles // *Doklady Physics*. 2011. Vol. 56, № 4. P. 205–207.
316. Fedorov P.P. et al. Nanofluorides // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, № 12. P. 1012–1039.
317. Burrows N.D., Yuwono V.M., Penn R.L. Quantifying the kinetics of crystal growth by oriented aggregation // *MRS Bulletin*. 2010. Vol. 35, № 2. P. 133–137.
318. Penn R.L., Soltis J.A. Characterizing crystal growth by oriented aggregation // *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, № 8. P. 1409–1418.
319. Almjasheva O.V., Gusarov V.V. Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014. Vol. 5, № 3. P. 405–416.
320. Almjasheva O. V. et al. Phase formation under conditions of self-organization of particle growth restrictions in the reaction system // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. Vol. 2022, № 2. P. 164–180.

321. Elzayat A. et al. Nanoemulsions for synthesis of biomedical nanocarriers // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2021. Vol. 203. P. 111764.
322. Porras M. et al. Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 270–271, № 1–3. P. 189–194.
323. Abiev R.S. et al. Microreactor synthesis of nanosized particles: The role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. Vol. 178. P. 73–94.
324. Proskurina O. V. et al. Formation of rhabdophane structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019. Vol. 10, № 2. P. 206–214.
325. Tretyakov Y.D., Lukashin A. V., Eliseev A.A. Synthesis of functional nanocomposites based on solid-phase nanoreactors // *Russian Chemical Reviews*. 2004. Vol. 73, № 9. P. 899–921.
326. Swisher J.H. et al. Nanoreactors for particle synthesis // *Nature Reviews Materials*. 2022. Vol. 7, № 6. P. 428–448.
327. Martinson K.D., Kondrashkova I.S., Popkov V.I. Synthesis of EuFeO_3 nanocrystals by glycine-nitrate combustion method // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, № 8. P. 1214–1218.
328. Gorozhankin D.F. et al. Synthesis and properties of iron oxide nanoparticles in the matrix of mesoporous silica // *Doklady Chemistry*. 2004. Vol. 396, № 4–6. P. 132–135.
329. Page A.J., Sear R.P. Heterogeneous nucleation in and out of pores // *Physical Review Letters*. 2006. Vol. 97, № 6. P. 065701.
330. Chayen N.E., Saridakis E., Sear R.P. Experiment and theory for heterogeneous nucleation of protein crystals in a porous medium // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2006. Vol. 103, № 3. P. 597–601.
331. Alekseeva O.A. et al. Temperature range broadening of the ferroelectric phase in KNO_3 nanoparticles embedded in the pores of the nanoporous Al_2O_3 matrix // *Ferroelectrics*. 2021. Vol. 574, № 1. P. 8–15.
332. Naberezhnov A.A. et al. Effects Associated with Confined Geometry in Nanocomposites Based on Mesoporous 2D-SBA-15 and 3D-SBA-15 Matrices Containing Sodium Nitrite Nanoparticles // *Technical Physics*. 2019. Vol. 64, № 12. P. 1866–1871.
333. Shitov A. et al. Low-Temperature Heat Capacity of Nanostructured Lead in Porous Glass. // *Physica B: Condensed Matter*. 2025. Vol. 706, P. 417118.
334. Gatina E.N., Maslennikova T.P. Formation of chrysotile nanotubes with titania in the internal channel // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2024. Vol. 15, № 3. P. 380–387.

335. Maslennikova T.P. et al. Role of Mixing Reagent Solutions in the Formation of Morphological Features of Nanocrystalline Particles of Magnesium Hydroxide and Oxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, № 6. P. 810–819.
336. Rempel A.A. et al. Titanium dioxide nanotubes: synthesis, structure, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. Autonomous Non-profit Organization Editorial Board of the journal *Uspekhi Khimii*, 2021. Vol. 90, № 11. P. 1397–1414.
337. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Layered rare-earth hydroxides: a new family of anion-exchangeable layered inorganic materials // *Russian Chemical Reviews*. 2020. Vol. 89, № 6. P. 629–666.
338. Takaiwa D. et al. Phase diagram of water in carbon nanotubes // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2008. Vol. 105, № 1. P. 39–43.
339. Zakalyukin R.M. et al. Synthesis and characterization of single-walled carbon nanotubes filled with the superionic material SnF_2 // *Carbon*. 2008. Vol. 46, № 12. P. 1574–1578.
340. Kumzerov Y.A., Naberezhnov A.A. Effect of restricted geometry on the superconducting properties of low-melting metals // *Low Temperature Physics*. 2016. Vol. 42, № 11. P. 1028–1040.
341. Ярославцев А.Б. и др. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Под ред. Ярославцева А.Б. М.: Научный мир, 2014. 451 с.
342. Livage J. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole // *Le Monde*. 2077.
343. Гусаров В.В. и др. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // *Журнал физической химии*. 1987. Т. 61, № 6. С. 1652–1654.
344. Bahrig L., Hickey S.G., Eychmüller A. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment – a review // *CrystEngComm*. 2014. Vol. 16, № 40. P. 9408–9424.
345. Shen Y. et al. In Situ Transmission Electron Microscopy Investigation on Oriented Attachment of Nanodiamonds // *Nano Letters*. 2023. Vol. 23, № 20. P. 9602–9608.
346. Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K. Recent progress on synthesis and structural aspects of rare-earth phosphates // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. Vol. 340. P. 266–297.
347. Li J. et al. Roles of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in the phase transition and luminescence enhancement of $\text{YPO}_4:\text{Eu}$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 150. P. 109821.
348. Yue D. et al. A facile synthesis and optical properties of bundle-shaped $\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanorods // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2013. Vol. 2013. № 1. P. 673945.
349. Zhi Y. et al. Emerging lanthanum (III)-containing materials for phosphate removal from water: A review towards future developments // *Environment International*. 2020. Vol. 145. P. 106115.
350. Ma J., Wu Q. A novel additive-free oxides-hydrothermal approach for monazite-type LaPO_4 nanomaterials with controllable morphologies // *Journal of Applied Crystallography*. 2010. Vol. 43, № 5. P. 990–997.

351. Zhu Z. et al. UV-light driven photocatalytic performance of hydrothermally-synthesized hexagonal CePO₄ nanorods // *Solid State Sciences*. 2017. Vol. 72. P. 28–32.
352. Chai Z. et al. Synthesis of mesoporous LaPO₄ nanostructures with controllable morphologies // *New Journal of Chemistry*. 2009. Vol. 33, № 8. P. 1657–1662.
353. Song H. et al. Hydrothermal synthesis, characterization and luminescent properties of GdPO₄·H₂O:Tb³⁺ nanorods and nanobundles // *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48, № 12. P. 5013–5018.
354. Abiev R. Analysis of Segmented Flow in MicroChannel Reactors // *Handbook of Multiphase Flow Science and Technology*. 2023. P. 1183–1239.
355. Абиев Р.Ш. Мини- и микромасштабные реакторы: современное состояние и перспективы применения для синтеза наноразмерных частиц // Третий международный Косыгинский форум «Современные задачи инженерных наук». 2021. С. 70–77.
356. Kreutzer M.T. et al. Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels // *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60, № 22. P. 5895–5916.
357. Baldyga J., Bourne J.R., Walker B. Non-isothermal micromixing in turbulent liquids: theory and experiment // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1998. Vol. 76, № 3. P. 641–649.
358. Abiev R.S. et al. Synthesis of Calcium Fluoride Nanoparticles in a Microreactor with Intensely Swirling Flows // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, № 7. P. 1047–1052.
359. Lomakin M.S. et al. Pyrochlore phase in the Bi₂O₃–Fe₂O₃–WO₃–(H₂O) system: Physicochemical and hydrodynamic aspects of its production using a microreactor with intensively swirled flows // *Advanced Powder Technology*. 2023. Vol. 34, № 7. P. 104053.
360. Proskurina O. V. et al. Magnetic and photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles formed during the heat treatment of hydroxides coprecipitated in a microreactor with intense swirling flows // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2024. Vol. 15, № 3. P. 369–379.
361. Lu J. et al. Turbulence-assisted shear controllable synthesis of silicon oxide micro/nano particles using a counter axial-swirling impinging jet flow reactor // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Vol. 694. P. 134097.
362. Kumar D.V.R., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A. Impinging jet micromixer for flow synthesis of nanocrystalline MgO: Role of mixing/impingement zone // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52, № 49. P. 17376–17382.
363. Abiev R.S. et al. Effect of Hydrodynamic Conditions in an Impinging-Jet Microreactor on the Formation of Nanoparticles Based on Complex Oxides // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 55, № 1. P. 12–29.
364. Абиев Р.Ш. Микросмесители и микрореакторы со сталкивающимися струями: современное состояние и перспективы применения в химической технологии наноматериалов (обзор) // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. Т. 54, № 6. С. 668–686.

365. Johnson B.K., Prud'homme R.K. Chemical processing and micromixing in confined impinging jets // *AIChE Journal*. 2003. Vol. 49, № 9. P. 2264–2282.
366. Teychené S., Rodríguez-Ruiz I., Ramamoorthy R.K. Reactive crystallization: From mixing to control of kinetics by additives // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2020. Vol. 46. P. 1–19.
367. Proskurina O.V., Abiev R.S., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline BiFeO₃ // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. Vol. 14, № 1. P. 120–126.
368. Hay R.S., Boakye E.E., Mogilevsky P. Spherical rhabdophane sols. I: Rheology and particle morphology // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, № 5. P. 1574–1579.
369. Yorov K.E. et al. First rare-earth phosphate aerogel: sol–gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018. Vol. 85, № 3. P. 574–584.
370. Lim J.M. et al. Ultra-high throughput synthesis of nanoparticles with homogeneous size distribution using a coaxial turbulent jet mixer // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, № 6. P. 6056–6065.
371. Mejia-Ariza R., Huskens J. Formation of hybrid gold nanoparticle network aggregates by specific host–guest interactions in a turbulent flow reactor // *Journal of Materials Chemistry B*. 2013. Vol. 2, № 2. P. 210–216.
372. Tao J., Chow S.F., Zheng Y. Application of flash nanoprecipitation to fabricate poorly water-soluble drug nanoparticles // *Acta Pharmaceutica Sinica B*. 2019. Vol. 9, № 1. P. 4–18.
373. Rabenau A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1985. Vol. 24, № 12. P. 1026–1040.
374. Byrappa K., Namratha K., Byrappa N.M. Hydrothermal Technology for Processing of Advanced Functional Materials // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2017. P. 1–45.
375. Kennedy G.C. Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures // *American Journal of Science*. 1950. Vol. 248, № 8. P. 540–564.
376. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
377. Ortner T.S. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of the first mixed alkali borate-nitrate K₃Na[B₆O₉(OH)₃]NO₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 221. P. 66–72.
378. Khrapova E.K., Kozlov D.A., Krasilin A.A. Hydrothermal Synthesis of Hydrosilicate Nanoscrolls (Mg_{1-x}Co_x)₃Si₂O₅(OH)₄ in a Na₂SO₃ Solution // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, № 6. P. 839–849.
379. Elovikov D.P. et al. Formation of the BiAl₃(PO₄)₂(OH)₆ Compound with a Waylandite Structure under Hydrothermal Conditions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, № 6. P. 850–860.

380. Lomakin M.S., Proskurina O. V., Gusarov V. V. Pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ system: its formation by hydrothermal synthesis in the low-temperature region of the phase diagram // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. Vol. 14, № 2. P. 242–253.
381. Korytkova E.N. et al. Formation of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under hydrothermal conditions // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 30, № 1. P. 51–55.
382. Silantieva E.A., Zamoryanskaya M.V., Burakov B.E. Development and synthesis of orthophosphate single crystals of YPO_4 and LuPO_4 activated with Er^{3+} // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. Vol. 2103, № 1. P. 012072.
383. Belov V.G., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows — database on thermodynamic properties and related software. 1999.
384. Абиев Р.Ш., Сироткин А.А. О влиянии гидродинамических условий на микросмещение в микрореакторах со сталкивающимися струями // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Vol. 56, № 1. С. 11–25.
385. Rasband W.S. ImageJ [Электронный ресурс]. URL: <https://imagej.net/>.
386. Abel N.H. Oeuvres complètes de Niels Henrik Abel // *Oeuvres complètes de Niels Henrik Abel*. 2012.
387. Rietveld H.M. The Rietveld Method: A retrospection // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2010. Vol. 225, № 12. P. 545–547.
388. Bail A. Le. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection // *Powder Diffraction*. 2005. Vol. 20, № 4. P. 316–326.
389. Hill R.J., Howard C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // *Journal of Applied Crystallography*. 1987. Vol. 20, № 6. P. 467–474.
390. Enikeeva M.O. et al. Structure of $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method // *Journal of Solid State Chemistry*. 2023. Vol. 319. P. 123829.
391. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. Vol. 1918. P. 98–100.
392. Halder N.C., Wagner C.N.J. Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements // *Acta Crystallographica*. 1966. Vol. 20, № 2. P. 312–313.
393. Coelho A.A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++ // *Journal of Applied Crystallography*. 2018. Vol. 51, № 1. P. 210–218.
394. DIFFRAC.EVA | Bruker [Электронный ресурс]. URL: <https://www.bruker.com/ru/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html>

395. Levin A.A. Program SizeCr for calculation of the microstructure parameters from X- ray diffraction data. 2022.
396. Maunders C. et al. Structure and microstructure of hexagonal $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{RuO}_9$ by electron diffraction and microscopy // *Acta Crystallographica Section B*. 2005. Vol. 61, P. 154–159.
397. Terlan B. et al. Effect of Surface Properties on the Microstructure, Thermal, and Colloidal Stability of VB_2 Nanoparticles // *Chemistry of Materials*. 2015. Vol. 27, № 14. P. 5106–5115.
398. Terlan B. et al. A Size-Dependent Analysis of the Structural, Surface, Colloidal, and Thermal Properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_2$ ($x = 0.03\text{--}0.08$) Nanoparticles // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 2016, № 21. P. 3460–3468.
399. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
400. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law // *Journal of Applied Crystallography*. 1971. Vol. 4, № 1. P. 70–73.
401. Kuchko A. V, Smirnov A. V. Iterative method of reconstructing the size distribution function of spherical nanoparticles based on the intensity of the small-angle X-ray scattering including the interference contribution to the intensity // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. Vol. 2022, № 1. P. 62–70.
402. Ramsay J.D.F. Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 76–77. P. 13–37.
403. Teixeira J. Small-angle scattering by fractal systems // *Journal of Applied Crystallography*. 1988. Vol. 21, № 6. P. 781–785.
404. Bale H.D., Schmidt P.W. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties // *Physical Review Letters*. 1984. Vol. 53, № 6. P. 596.
405. Mildner, D.F.R., Hall, P.L. Small-angle scattering from porous solids with fractal geometry // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1986. Vol. 19, № 8. P. 1535.
406. Stanley H.E., Ostrowsky N. On growth and form: fractal and non-fractal patterns in physics // *NATO ASI series Series E, Applied sciences*. 1986. Vol. 100. 310 p.
407. Avdeev M.V., Aksenov V.L. Small-angle neutron scattering in structure research of magnetic fluids // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2010. Vol. 180, № 10. P. 1009.
408. Schmidt P.W. Modern Aspects of Small-Angle Scattering // *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*. 1995. 463 p.
409. Торопов Н.А. и др. Высокотемпературный микроскоп // *Вестник АН СССР*. 1962. № 3. С. 46–48.
410. Bechta S. V. et al. Phase diagram of the $\text{UO}_2\text{--FeO}_{1+x}$ system // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. Vol. 362, № 1. P. 46–52.

411. Bechta S. V. et al. Phase diagram of the ZrO_2 – FeO system // *Journal of Nuclear Materials*. 2006. Vol. 348, № 1–2. P. 114–121.
412. Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (справочник). 3-е издание / Под ред. Глушко В.П. Наука, 1978. 496 с.
413. Paule R.C., Mandel J. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of cadmium and silver // *Pure and Applied Chemistry*. 1972. Vol. 31, № 3. P. 395–431.
414. Ogata K., Hayakawa T. *Recent Developments in Mass Spectroscopy* / ed. Ogata K., Hayakawa T. 1970. 1324 p.
415. Drowart J. et al. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, № 4. P. 683–737.
416. Parker W.J. et al. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. Vol. 32, № 9. P. 1679–1684.
417. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. ASTM E1461. [Электронный ресурс]. URL: <https://store.astm.org/e1461-13r22.html>
418. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // *Journal of the American Chemical Society*. 1932. Vol. 54, № 8. P. 3243–3246.
419. Чебраков Ю.В., Гусаров В.В. Сравнение различных подходов к анализу данных прецизионного физического эксперимента // *Изв. вузов. Физика*. 1990. Т. 33, № 1. С. 126.
420. Чебраков Ю.В. Теория оценивания параметров в измерительных экспериментах. СПб: СПбГУ, 1997. 300 с.
421. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 250 с.
422. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.
423. Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. Термодинамика гетеровалентных изоморфных смесей $Be_{1-1.5x}Me_xO$ (Me - 3d-элемент) // *Журнал прикладной химии*. 1983. Т. 56, № 9. С. 1956.
424. Saunders N., Miodownik a. P. CALPHAD-A Comprehensive Guide. 1998. Vol. 1. P. 375–383.
425. Epstein L.F., Howland W.H. Binary Mixtures of UO_2 and Other Oxides // *Journal of the American Ceramic Society*. 1953. Vol. 36, № 10. P. 334–335.
426. Enikeeva M.O. et al. Formation of nanocrystals based on equimolar mixture of lanthanum and yttrium orthophosphates under microwave-assisted hydrothermal synthesis // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020. Vol. 11, № 6. P. 705–715.
427. Enikeeva M.O. et al. Phase formation and thermal analysis in the $LaPO_4$ - $GdPO_4$ - H_2O system // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2024. Vol. 15, № 6. P. 781–792.

428. Enikeeva M.O. et al. Influence of Hydrothermal Treatment Conditions on the Formation of Lanthanum Orthophosphate Nanoparticles of Monazite Structure // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. Vol. 93, № 4. P. 540–548.
429. Enikeeva M.O. et al. Synthesis under hydrothermal conditions and structural transformations of nanocrystals in the $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$ system // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2023. Vol. 14, № 6. P. 660–671.
430. Enikeeva M.O. et al. Phase formation under hydrothermal conditions and thermal transformations in the $\text{GdPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system // *Inorganic Chemistry Communications*. 2024. Vol. 159. P. 111777.
431. Enikeeva M.O. и др. Диаграмма состояния и метастабильные фазы в системе $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$ // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С. 422–432.
432. Enikeeva M.O. et al. Phase formation under hydrothermal conditions and thermodynamics properties in the $\text{GdPO}_4\text{--YPO}_4$ system // *Solid State Sciences*. 2025. Vol. 163. P. 107899.
433. Enikeeva M.O. et al. Gradient distribution of cations in rhabdophane $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles // *Physica B Condens Matter*. 2025. Vol. 696. P. 416623.
434. Enikeeva M.O. et al. The influence of condition of the monazite structured $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ nanocrystals sintering on thermal and mechanical properties of the material // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. Vol. 12, № 6. P. 799–807.
435. Herschel W.H. Consistency of Rubber-Benzene Solutions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1924. Vol. 16, № 9. P. 927.
436. Schramm G.A. *Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2-nd ed. / ed. Gebrueder H. Karlsruhe: HAAKE GmbH, 2000. 291 p.
437. Feigin L.A., Svergun D.I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* // *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Springer New York, 1987. 335 p.
438. *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* / ed. Brumberger H. Springer Dordrecht, 1995. 463 p.
439. Schmidt P.W. et al. Small-angle x-ray scattering from the surfaces of reversed-phase silicas: Power-law scattering exponents of magnitudes greater than four // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Vol. 94, № 2. P. 1474–1479.
440. Dargatz B. et al. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36, № 5. P. 1207–1220.
441. Boakye E.E., Mogilevsky P., Hay R.S. Synthesis of Nanosized Spherical Rhabdophane Particles // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88, № 10. P. 2740–2746.
442. Colomer M.T. Effect of Sr^{2+} doping on sintering behavior, microstructural development and electrical properties of $\text{LaPO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanorods prepared by dry mechanical milling // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 29. P. 13462–13474.

443. Sing K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.
444. Кучко А.В., Смирнов А.В. Расчёт функции распределения объёмов наночастиц и удельной поверхности методом статистической регуляризации из индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3, № 3. С. 76–91.
445. Roncal-Herrero T. et al. The direct precipitation of rhabdophane (REEPO₄·H₂O) nano-rods from acidic aqueous solutions at 5–100°C // *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. Vol. 13, № 9. P. 4049–4062.
446. Wang X., Gao M. A facile route for preparing rhabdophane rare earth phosphate nanorods // *Journal of Materials Chemistry*. 2006. Vol. 16, № 14. P. 1360–1365.
447. Retgers J. W. The Specific Gravity of Isomorphic Mixtures // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Pergamon, 1889. Vol. 3. P. 497–497.
448. Perrière L. et al. Microstructural dependence of the thermal and mechanical properties of monazite LnPO₄ (Ln = La to Gd) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, № 10. P. 3207–3213.
449. Popa K. et al. The high-temperature heat capacity of LnPO₄ (Ln = La, Ce, Gd) by drop calorimetry // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2006. Vol. 38, № 7. P. 825–829.
450. Gavrichev K.S. et al. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Xenotime YPO₄(c) at 0–1600 K // *Geochemistry International*. 2010. Vol. 48, № 9. P. 932–939.
451. Litovsky E.Y., Shapiro M. Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 1, Refractories and Ceramics with Porosity below 30% // *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, № 12. P. 3425–3439.
452. Turcer L.R., Sengupta A., Pature N.P. Low thermal conductivity in high-entropy rare-earth pyrosilicate solid-solutions for thermal environmental barrier coatings // *Scripta Materialia*. 2021. Vol. 191. P. 40–45.
453. Popov P.A., Shchelokov A. V, Fedorov P.P. Numerical model of temperature-dependent thermal conductivity in M_{1-x}R_xF_{2+x} heterovalent solid solution nanocomposites where M stands for alkaline-earth metals and R for rare-earth metals *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2024. Vol. 15, № 2. P. 255–259.
454. Wilkerson K.R. et al. Solid Solution Effects on the Thermal Properties in the MgAl₂O₄–MgGa₂O₄ System // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96, № 3. P. 859–866.
455. Lehr G.J., Morelli D.T. Interplay of chemical expansion, Yb valence, and low temperature thermoelectricity in the YbCu₂Si_{2-x}Ge_x solid solution // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117, № 13. P. 135101.

456. Repina S.A. Monazite as an indicator of formation conditions of quartz veins at the Zhelannoe deposit, the Subpolar Urals // *Geology of Ore Deposits*. 2008. Vol. 50, № 7. P. 609–619.
457. Betkowski W.B., Rakovan J., Harlov D.E. Geochemical and textural characterization of phosphate accessory phases in the vein assemblage and metasomatically altered Llallagua tin porphyry // *Mineralogy and Petrology*. 2017. Vol. 111, № 4. P. 547–568.
458. Болдырев В.В. Топохимия термического разложения твердых веществ // *Успехи химии*. 1973. Т. 42, № 7, С. 1161–1183.
459. Продан Е.А. Неорганическая топохимия / Е. А. Продан. - Минск : Наука и техника, 1986. - 240 с.
460. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1969. 822 с.
461. Gavrichev K.S. et al. Thermodynamic properties and phase transition of monoclinic terbium orthophosphate // *Thermochimica Acta*. 2016. Vol. 641. P. 63–70.
462. Lias S.G., Bartmess J.E. Gas-phase ion thermochemistry // *NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69. 2000.
463. Zeifert P.L. Measurement of vapor pressure of refractories // *High Temperature Technology* / ed. Campbell I.E. Wiley, 1956. P. 485–496.
464. Balducci G., Gigli G., Guido M. Thermochemical properties of gaseous EuPO_2 and EuPO_3 molecules // *The Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 70, № 6. P. 3146–3148.
465. Balducci G. et al. Mass spectrometric study of the vaporization of some earth orthophosphates // *7th International Mass Spectrometry Conference*. Florence, 1976. P. 651–658.
466. Balducci G., Gigli G., Guido M. Vaporization behaviour of dysprosium orthophosphate // *Journal of Materials Science Letters*. 1989. Vol. 8, № 5. P. 590–594.
467. Guido M. et al. Thermodynamic study of the vaporization of cerium orthophosphate // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1977. Vol. 73. P. 121–127.
468. Ратьковский И.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование ортофосфатов редкоземельных элементов группы иттрия // *Доклады АН СССР*. 1974. Т. 219, № 6. С. 1413–1415.
469. Ратьковский И.А. и др. Масс-спектрометрическое исследование фосфатов скандия // *Известия АН СССР, неорганические материалы*. 1976. Т. 12, № 4. С. 725–729.
470. Ашуйко В.А. и др. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации фосфатов неодима // *Журнал физической химии*. 1975. Т. 49, № 7. С. 1856.
471. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование процесса термической диссоциации ортофосфата лантана // *Доклады Академии наук БССР*. 1973. Т. 17, № 3. С. 232–234.

472. Ратьковский И.А. и др. Термодинамическое исследование процессов термической диссоциации ультра-, мета- и ортофосфата самария // Доклады АН СССР. 1975. Т. 222, № 5. С. 1148–1150.
473. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances // Thermochemical Data of Pure Substances. 1995.
474. Kijkowska R. Thermal decomposition of lanthanide orthophosphates synthesized through crystallisation from phosphoric acid solution // Thermochimica Acta. 2003. Vol. 404, № 1–2. P. 81–88.
475. Anfimova T. et al. Thermal Stability and Proton Conductivity of Rare Earth Orthophosphate Hydrates // International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9. P. 2285–2300.
476. Maslennikova T.P. et al. Synthesis, mutual solubility, and thermal behavior of nanocrystals in the $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system // Glass Physics and Chemistry. 2010. Vol. 36, № 3. P. 351–357.
477. Patra C.R. et al. Microwave approach for the synthesis of rhabdophane-type lanthanide orthophosphate ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb) nanorods under solvothermal conditions // New Journal of Chemistry 2005. Vol. 29, № 5. P. 733–739.
478. Zhao X. et al. Response of Nd^{3+} and Sm^{3+} precipitating into rhabdophane and the leaching mechanism of associated monazite ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2023. Vol. 106, № 2. P. 1287–1298.

Приложение А

Кристаллографические данные образца $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана

Таблица А-1. Относительные атомные координаты (x/a , y/b , z/c), коэффициенты заполнения p атомных позиций и изотропные температурные факторы B_{iso} атомов (индивидуальные для атомов Y/La и общие для каждого сорта атомов, P, O и Ow) для соединения с валовым составом $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $C2$) с параметрами элементарной ячейки $a=28.0133(2)$ Å, $b=6.90222(6)$ Å, $c=11.9186(1)$ Å, $\beta=115.134(1)^\circ$ по результатам уточнения Ритвельда. Состав по результатам уточнения $\text{La}_{0.266(3)}\text{Y}_{0.734(3)}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$

Атом	Позиция Вайкоффа	x/a	y/b	z/c	p	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
REE1	4c	0.0426(2)	0.1896(7)	0.7698(4)	0.745(7)/0.255	0.90(3)
REE2	4c	0.1263(3)	0.0010(5)	0.1289(7)	0.724(7)/0.276	0.694(3)
REE3	4c	0.1264(3)	0.4945(5)	0.6253(8)	0.772(7)/0.228	1.05(4)
REE4	4c	0.2080(2)	0.1945(6)	0.4737(3)	0.614(7)/0.386	1.62(4)
REE5	4c	0.2912(3)	0.1686(7)	0.0132(4)	0.814(8)/0.186	2.41(5)
REE6	4c	0.5437(2)	0.1749(7)	0.2695(4)	0.734(8)/0.266	1.93(5)
P1	4c	0.0863(5)	0.1777(2)	0.3623(12)	1	0.69(3)
P2	4c	0.2508(6)	0.0117(16)	0.2445(13)	1	0.69
P3	4c	0.3330(7)	0.1926(24)	0.6079(12)	1	0.69
P4	4c	0.3331(7)	0.6744(21)	0.1113(11)	1	0.69
P5	4c	0.4172(7)	0.1796(20)	0.1427(12)	1	0.69
P6	2b	0	0.5034(29)	0.5	1	0.69
P7	2a	0	0.0202(24)	0	1	0.69
O11	4c	0.1205(9)	0.1450(40)	0.2938(20)	1	0.73(5)
O12	4c	0.0438(9)	0.3286(31)	0.2995(21)	1	0.73
O13	4c	0.0458(8)	0.0221(33)	0.3531(19)	1	0.73
O14	4c	0.1228(9)	0.2130(32)	0.4957(19)	1	0.73
O21	4c	0.2109(8)	0.3866(38)	0.6490(22)	1	0.73
O22	4c	0.2831(10)	0.1087(31)	0.1865(20)	1	0.73
O23	4c	0.2159(9)	0.1332(29)	0.2832(22)	1	0.73
O24	4c	0.7124(9)	0.3707(39)	0.1532(24)	1	0.73
O31	4c	0.3655(10)	0.2550(30)	0.7391(20)	1	0.73
O32	4c	0.2930(9)	0.0443(30)	0.6024(20)	1	0.73
O33	4c	0.7024(9)	0.3518(32)	0.4796(24)	1	0.73
O34	4c	0.3719(9)	0.1195(37)	0.5586(21)	1	0.73

O41	4c	0.3734(8)	0.6682(43)	0.0583(19)	1	0.73
O42	4c	0.7987(9)	0.3520(31)	0.0643(23)	1	0.73
O43	4c	0.1292(9)	0.2153(31)	0.7551(19)	1	0.73
O44	4c	0.3033(8)	0.4967(36)	0.1168(20)	1	0.73
O51	4c	0.0487(8)	0.5059(34)	0.8535(19)	1	0.73
O52	4c	0.3765(9)	0.1296(38)	0.1887(20)	1	0.73
O53	4c	0.3940(10)	0.2363(30)	0.0066(20)	1	0.73
O54	4c	0.4563(9)	0.3318(34)	0.2281(26)	1	0.73
O61	4c	0.0399(9)	0.4138(38)	0.6170(20)	1	0.73
O62	4c	0.4708(9)	0.1433(33)	0.5510(20)	1	0.73
O71	4c	0.4625(9)	0.6310(31)	0.0359(21)	1	0.73
O72	4c	0.5418(9)	0.3911(38)	0.1002(22)	1	0.73
Ow1	4c	0.5336(11)	0.4683(42)	0.6003(18)	1	3.1(3)
Ow2	4c	0.0455(14)	0.4828(45)	0.1037(19)	1	3.1
Ow3	4c	0.6842(9)	0.5403(40)	0.6108(20)	1	3.1
Ow4	4c	0.2239(10)	0.4903(48)	0.1755(21)	1	3.1

Атомы Н при уточнении не учитываются, атомы (Y/La) обозначены как REE, REE=(Y/La), атомы кислорода в составе H₂O обозначены как Ow.

Таблица А-2. Избранные средние межатомные расстояния (Å) в полиэдрах структуры La_{0.26}Y_{0.74}PO₄·0.67H₂O, где REE=(Y/La), атомы кислорода в составе H₂O обозначены как Ow

Атом-Атом	Расстояние, Å	Атом-Атом	Расстояние, Å
<REE1-O>	2.435(24)	<P1-O>	1.517(27)
<REE2-O>	2.426(25)	<P2-O>	1.515(30)
<REE3-O>	2.514(26)	<P3-O>	1.519(29)
<REE4-O>	2.481(25)	<P4-O>	1.510(29)
<REE5-O>	2.522(25)	<P5-O>	1.523(29)
<REE6-O>	2.512(25)	<P6-O>	1.524(26)
		<P7-O>	1.525(26)
<REE-Ow>	2.393(28)		
<Ow1-O>	2.757(37)	<Ow3-O>	2.706(37)
<Ow2-O>	2.883(40)	<Ow4-O>	2.819(40)

Приложение Б

Таблица Б-1. Парциальные давления молекулярных форм пара над $GdPO_4$ в зависимости от температуры

T, K	p_i, Pa		
	PO	PO ₂	O ₂
1724	0.10	0.02	0.08
1794	0.33	0.06	0.26
1845	0.91	0.13	0.68
1766	0.17	0.03	0.13
1810	0.44	0.06	0.34
1840	0.94	0.12	0.69
1873	1.97	0.29	1.49
1729	0.06	0.01	0.05
1803	0.30	0.05	0.23
1861	1.11	0.16	0.84
1931	6.50	0.80	4.70

Таблица Б-2. Парциальные давления молекулярных форм пара над YPO_4 в зависимости от температуры

T, K	p_i, Pa		
	PO	PO ₂	O ₂
1719	0.65	0.14	0.30
1764	1.30	0.20	0.74
1796	2.88	0.38	1.38
1831	4.77	0.61	2.64
1762	1.04	0.14	0.71
1794	1.79	0.25	1.32
1828	3.57	0.48	2.50
1869	8.38	1.13	5.22
1784	1.21	0.14	1.10
1827	2.54	0.35	2.46
1861	5.66	0.81	4.53
1887	9.56	1.33	7.13
1924	26.73	3.09	13.30
1945	36.31	4.11	18.75

Таблица Б-3. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом валового состава $x=0.19$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в зависимости от температуры

$T, \text{ K}$	$p_i, \text{ Па}$		
	PO	PO ₂	O ₂
1674	0.15	0.01	0.10
1750	0.65	0.06	0.42
1790	1.07	0.10	0.68
1832	2.49	0.20	1.58
1855	3.71	0.31	2.35

Таблица Б-4. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом валового состава $x=0.30$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в зависимости от температуры

$T, \text{ K}$	$p_i, \text{ Па}$		
	PO	PO ₂	O ₂
1707	0.71	0.08	0.45
1775	2.42	0.23	1.54
1803	3.42	0.29	2.17
1845	8.08	0.68	5.14
1880	14.19	1.51	9.07

Таблица Б-5. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом валового состава $x=0.45$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в зависимости от температуры

$T, \text{ K}$	$p_i, \text{ Па}$		
	PO	PO ₂	O ₂
1731	1.50	0.24	0.98
1779	4.10	0.47	2.63
1804	6.14	0.70	3.93
1844	13.12	1.13	8.34
1875	22.61	1.67	14.32

Таблица Б-6. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом валового состава $x=0.69$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в зависимости от температуры

$T, \text{ K}$	$p_i, \text{ Па}$		
	PO	PO ₂	O ₂
1635	0.34	0.04	0.22
1714	1.05	0.12	0.67

1760	2.15	0.19	1.37
1796	3.43	0.32	2.18
1819	5.27	0.58	3.37

Таблица Б-7. Парциальные давления молекулярных форм пара над образцом валового состава $x=0.90$ в системе $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$ в зависимости от температуры

T, K	$p_i, \text{Па}$		
	PO	PO ₂	O ₂
1614	0.11	0.02	0.07
1675	0.30	0.04	0.19
1742	0.77	0.10	0.49
1777	1.23	0.15	0.79
1819	2.58	0.28	1.65
1862	4.82	0.55	3.08
1900	11.88	1.41	7.62

Таблица Б-8. Парциальные давления PO и O₂ в паре над GdPO₄ и P₄O₁₀ в зависимости от температуры

T, K	$p_i(\text{GdPO}_4)$		$p_i(\text{P}_4\text{O}_{10})$		$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$
	PO	O ₂	PO	O ₂	
1724	0.07	0.04	9.49	7.12	5.8×10^{-16}
1794	0.33	0.21	22.54	16.91	9.6×10^{-14}
1845	0.99	0.63	40.64	30.48	3.1×10^{-12}
1766	0.18	0.11	16.08	12.06	1.3×10^{-14}
1810	0.47	0.30	27.22	20.41	2.9×10^{-13}
1840	0.89	0.57	38.41	28.81	2.2×10^{-12}
1873	1.75	1.12	55.40	41.55	2.0×10^{-11}
1729	0.08	0.05	10.12	7.59	8.4×10^{-16}
1803	0.40	0.26	25.07	18.81	1.80×10^{-13}
1861	1.38	0.88	48.56	36.42	9.0×10^{-12}
1931	5.44	3.46	102.28	76.71	7.4×10^{-10}

Таблица Б-9. Парциальные давления PO и O₂ в паре над YPO₄ и P₄O₁₀ в зависимости от температуры

T, К	$p_i(\text{YPO}_4)$		$p_i(\text{P}_4\text{O}_{10})$		$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$
	PO	O ₂	PO	O ₂	
1719	0.46	0.30	8.90	6.67	6.6×10^{-10}
1764	1.15	0.74	15.69	11.77	7.2×10^{-9}
1796	2.13	1.38	23.08	17.31	3.7×10^{-8}
1831	4.10	2.64	34.68	26.01	2.0×10^{-8}
1678	0.193	0.12	5.16	3.87	6.7×10^{-11}
1762	1.10	0.71	15.31	11.48	6.5×10^{-9}
1794	2.05	1.33	22.54	16.91	3.3×10^{-8}
1828	3.88	2.50	33.51	25.13	1.8×10^{-7}
1869	8.11	5.22	53.03	39.77	1.2×10^{-6}
1784	1.70	1.10	20.00	15.00	2.0×10^{-8}
1827	3.81	2.46	33.13	24.85	1.7×10^{-7}
1861	7.04	4.53	48.56	36.42	8.5×10^{-7}
1887	11.09	7.13	64.46	48.34	2.8×10^{-6}
1924	20.73	13.30	95.17	71.38	1.4×10^{-5}
1945	29.25	18.74	117.95	88.46	3.6×10^{-5}

Таблица Б-10. Коэффициенты уравнения зависимости активности P₄O₁₀ от температуры от состава конденсированной фазы в системе (1-x)GdPO₄-xYPO₄

Состав системы, x	Температурный интервал, К	$\lg a(\text{P}_4\text{O}_{10}) = -A/T + B$	
		A	B
x=0.19	1674-1855	94253	40.29
x=0.30	1707-1880	96564	41.74
x=0.45	1731-1875	89411	44.94
x=0.69	1635-1819	67930	30.48
x=0.89	1614-1900	69873	31.52

Таблица Б-11. Зависимость активности P₄O₁₀ в конденсированной фазе от температуры и состава системы (1-x)GdPO₄-xYPO₄

Состав системы (1-x) GdPO ₄ - xYPO ₄ , x	Температура, К	$a(\text{P}_4\text{O}_{10})$
1.00	1650	1.3×10^{-11}
	1700	2.3×10^{-10}

1.00	1750	3.5×10^{-9}
	1800	4.5×10^{-8}
	1850	5.1×10^{-7}
0.89±0.02	1650	1.5×10^{-11}
	1700	2.6×10^{-10}
	1750	3.9×10^{-9}
	1800	5.0×10^{-8}
	1850	5.6×10^{-7}
0.69±0.02	1650	2.0×10^{-11}
	1700	3.3×10^{-10}
	1750	4.6×10^{-9}
	1800	5.5×10^{-8}
	1850	5.8×10^{-7}
0.45±0.05	1650	5.6×10^{-10}
	1700	2.2×10^{-8}
	1750	7.0×10^{-7}
	1800	1.8×10^{-5}
	1850	4.1×10^{-4}
0.30±0.04	1650	1.6×10^{-17}
	1700	8.7×10^{-16}
	1750	3.6×10^{-14}
	1800	1.2×10^{-12}
	1850	3.5×10^{-11}
0.19±0.07	1650	1.5×10^{-17}
	1700	7.0×10^{-16}
	1750	2.7×10^{-14}
	1800	8.5×10^{-13}
	1850	2.2×10^{-11}
0.00	1650	1.6×10^{-18}
	1700	9.1×10^{-17}
	1750	4.1×10^{-15}
	1800	1.5×10^{-13}
	1850	4.4×10^{-12}