

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Еникеева Мария Олеговна**

**Формирование в условиях методов «мягкой химии», строение и свойства фаз на основе ортофосфатов  $REEPO_4$  ( $REE = La, Y, Gd$ ) и их твердых растворов**

1.4.15 Химия твердого тела

1.4.1 Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена:

- на кафедре физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

- в лаборатории новых неорганических материалов Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научные руководители: **Гусаров Виктор Владимирович**,  
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

**Проскурина Ольга Венедиктовна**,  
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Гавричев Константин Сергеевич**,  
доктор химических наук,  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, заведующий лабораторией  
термического анализа и калориметрии

**Кирик Сергей Дмитриевич**,  
доктор химических наук, профессор,  
Сибирский федеральный университет, Институт цветных  
металлов и материаловедения, профессор кафедры физической  
и неорганической химии

**Тананаев Иван Гундарович**,  
доктор химических наук, профессор, академик РАН,  
Кольский научный центр Российской академии наук, Институт  
химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева, директор

Защита состоится 23 сентября 2025 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8); [Enikeeva123@mail.ioffe.ru](mailto:Enikeeva123@mail.ioffe.ru) (Еникеева М.О., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва, Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3474>

Автореферат разослан 22 июля 2025 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) ( $REPO_4$ , 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, pH 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  $REPO_4$  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  $REPO_4$  ( $REE = La, Y, Gd$ ) 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 гадолиния, 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  $REPO_4 - YPO_4 - (H_2O)$  ( $REE = La, Gd$ ) 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  $REPO_4 - REE'PO_4 - (H_2O)$  ( $REE, REE' = La, Y, Gd$ ), 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  $LaPO_4-YPO_4$  в широкой области температур. Рассчитаны кривые метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита.
4. На основании термодинамического моделирования построена диаграмма фазовых равновесий системы  $LaPO_4-GdPO_4$  в области неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.
5. Определено, что в квазибинарной системе  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$  после твердофазного синтеза при  $T \geq 1400^\circ C$  обнаруживается фаза переменного состава со структурой ангидрита.
6. Методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии определено, что газовая фаза над образцами системы  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$  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  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$  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  $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$  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  $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$  включены в международную базу данных неорганических соединений (ICSD №64063) и могут быть использованы в качестве справочных материалов. Термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы  $LaPO_4-YPO_4$  является справочным материалом для химии фосфатов РЗЭ и имеет фундаментальное значение для создания новых функциональных материалов. Еще 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  $REPO_4 \cdot nH_2O$  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 соединений 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора, а также изложены структура и объем диссертационной работы.

**Аналитический обзор** состоит из четырех подразделов, раскрывающих актуальное состояние темы по следующим направлениям: (1) формирование кристаллических структур ортофосфатов РЗЭ в зависимости от химического состава и условий синтеза, (2) физические и химические свойства соединений, потенциальное применение материалов на их основе, (3) фазообразование и фазовые равновесия в многокомпонентных системах ортофосфатов РЗЭ, где в большей степени уделено внимание различным квазибинарным системам, (4) способы синтеза нанокристаллических материалов на основе ортофосфатов РЗЭ. На основании литературного обзора определены актуальность, цель и задачи диссертационной работы.

**Экспериментальная часть** состоит из трех подразделов, которые посвящены методам синтеза (осаждение, в том числе в микрореакторе со сталкивающимися струями, гидротермальная и гидротермально-микроволновая обработка, твердофазный синтез), методам исследования и обработке экспериментальных данных, а также методике термодинамического моделирования и расчета фазовых равновесий.

Глава **Результаты и обсуждения** разбита на три подраздела, в которых приведены основные результаты по изучению механизмов формирования и структурных трансформаций наночастиц индивидуальных соединений ортофосфатов лантана, иттрия и гадолиния и в квазибинарных системах  $REPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$  ( $REE, REE' = La, Y, Gd$ ) как в условиях методов «мягкой химии» (при  $pH \approx 1$ ), так и с использованием твердофазного синтеза.

Процессом, определяющим трансформацию фазы со структурой рибдофана  $LaPO_4 \cdot nH_2O$  в фазу со структурой монацита  $LaPO_4$  после образования

зародышей монацита ( $D=9-10$  нм), является превращение частиц со структурой рабдофана в структуру монацита независимо от способа и условий гидротермальной обработки. Гидротермальная обработка при микроволновом нагреве ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 1-1.5$  МПа) реакционной среды обеспечивает получение нанокристаллического ортофосфата лантана со структурой монацита с наибольшей скоростью за счет меньшей инерционности нагрева по сравнению с нагревом автоклава в печи ( $T=210^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 10$  МПа), однако минимальный средний размер кристаллитов со структурой монацита не зависит от способа нагрева. Таким образом, показано, что однофазный образец  $\text{LaPO}_4$  со структурой монацита возможно получить при синтезе в гидротермально-микроволновых условиях ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 1-1.5$  МПа) примерно за 1 час, в гидротермальных условиях с внешним нагревом ( $T=210^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 10$  МПа) за 16 часов и в гидротермальных условиях в предварительно нагретом до  $T=230^{\circ}\text{C}$  стальном автоклаве за 2 часа ( $T=230^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 10$  МПа, в работе, как правило, использован именно такой подход к гидротермальному синтезу фаз).

При осаждении  $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  формируются наночастицы со структурой ксенотима  $\sim 5$  нм и рентгеноаморфное вещество (рис. 1). Выдерживание осадка  $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в маточном растворе при  $\text{pH}\approx 1$  в течение 2 суток (и более) приводит к кристаллизации фазы со структурой черчита  $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде субмикронных квазиодномерных частиц. Трансформация черчит $\rightarrow$ ксенотим происходит в результате топохимической реакции дегидратации черчита при  $T=200-300^{\circ}\text{C}$  согласно реакции:  $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{YPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , без изменения окружения в первой координационной сфере иттрия  $\text{YO}_8$ , как показано на рис. 2.

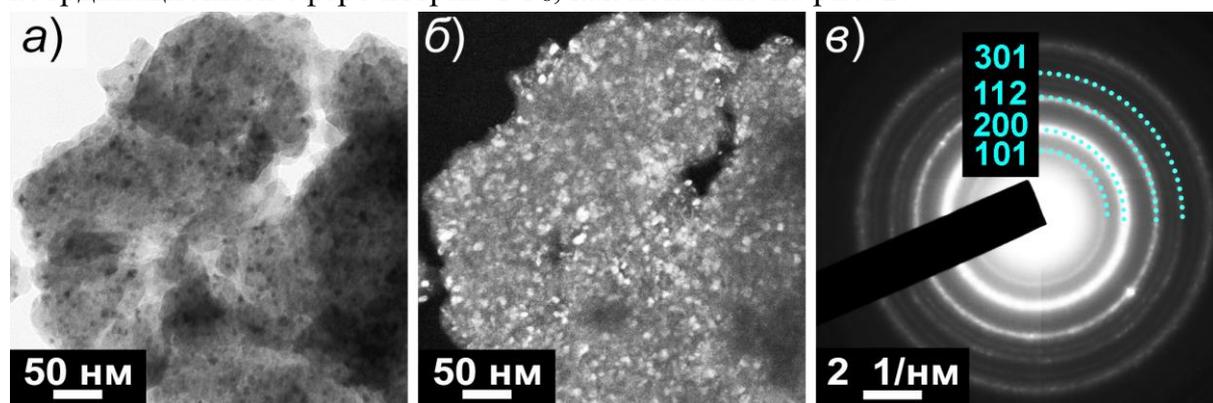


Рисунок 1. *а)* ПЭМ изображение в светлом поле, *б)* ПЭМ изображение в темном поле, *в)* дифракция электронов на локальной области (*б*) с отмеченными  $hkl$  структуры ксенотима для образца  $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного методом осаждения

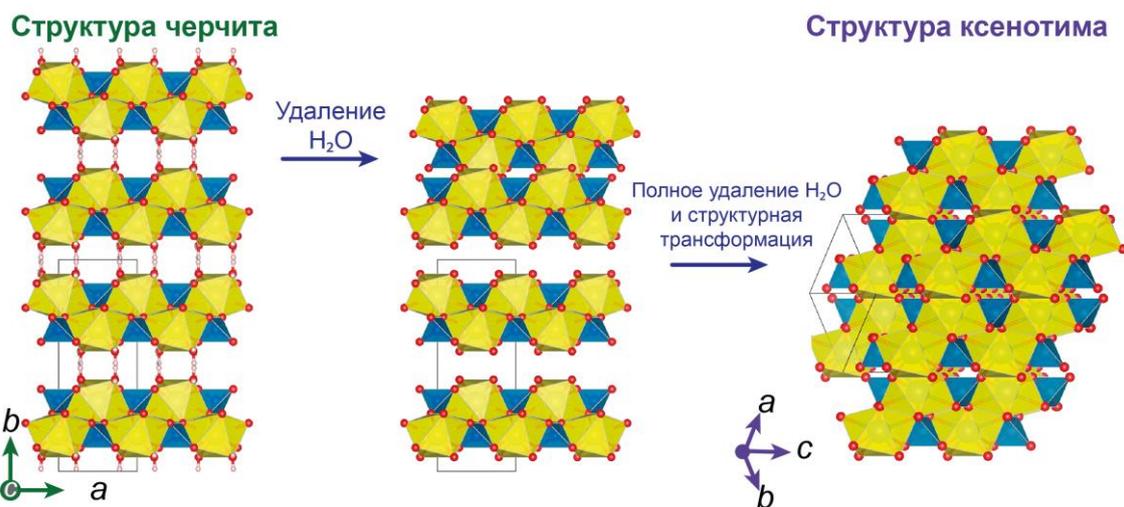


Рисунок 2. Схема топохимической реакции дегидратации при  $T=200-300^\circ C$  с превращением  $YPO_4 \cdot 2H_2O$  со структурой черчита в  $YPO_4$  со структурой ксенотима. Обозначения: желтые полиэдры  $YO_8$ , синие тетраэдры  $PO_4$ , оси координат зеленого цвета относятся к структуре черчита, фиолетовые – к структуре ксенотима

Осаждение  $GdPO_4 \cdot nH_2O$  и его последующая гидротермальная обработка в течение 2 суток приводит к формированию монокристаллических (в поперечном сечении) наночастиц со структурой рабдофана (I-II на рис. 3). Изотермическая выдержка в гидротермальной среде в течение 3 суток способствует структурной трансформации в фазу со структурой монацита как в виде тонких стержней, так и более крупных монокристаллических частиц, сформированных по агрегационно-аккомодационному механизму (рис. 4). Образовавшиеся тонкие стержни со структурой монацита формируют сростки частиц в виде плоских параллелепипедоподобных частиц и квазиодномерных параллелепипедов (III') рис. 3.

После 28 суток изотермической выдержки плоская параллелепипедоподобная морфология частиц полностью исчезает вследствие поверхностного массопереноса, и частицы со структурой монацита преимущественно представлены в виде стержнеобразных частиц различной толщины (рис. 3). Частицы со структурой монацита независимо от исследуемой системы формируют монокристаллические квазиодномерные частицы большего размера за счет агрегационно-аккомодационного механизма срастания наночастиц (рис. 5).

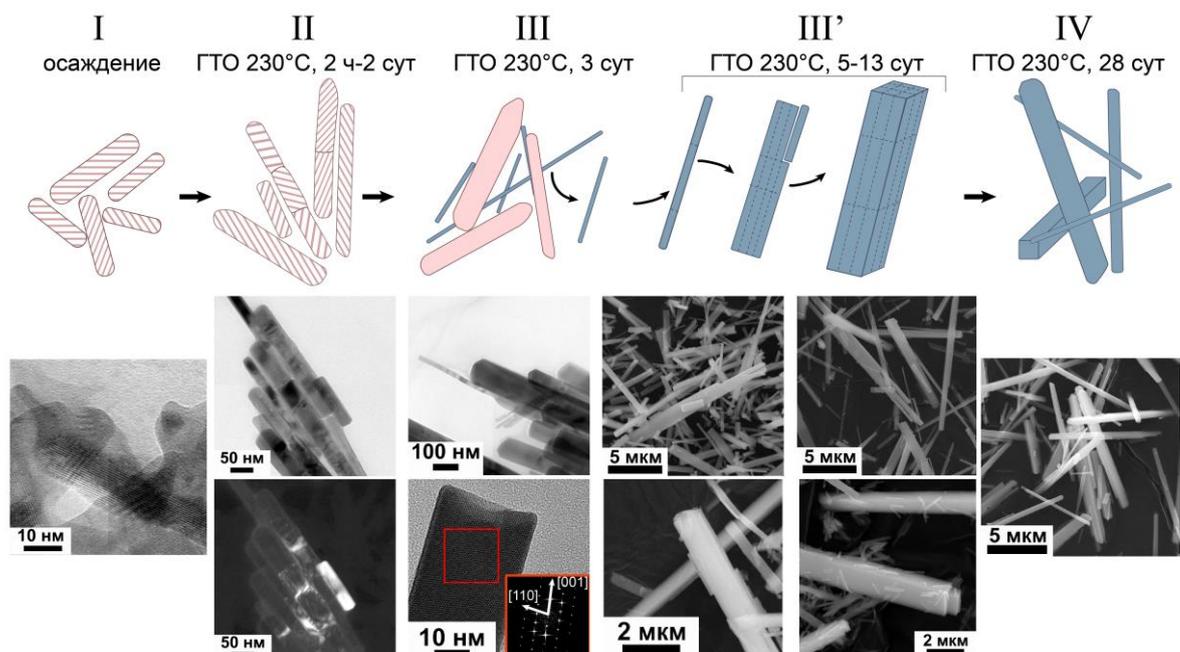


Рисунок 3. Схема структурных превращений наночастиц  $GdPO_4 \cdot nH_2O$  со структурой рабдофана (розовый цвет) в частицы со структурой монацита  $GdPO_4$  (синий цвет) в гидротермальных условиях при  $pH \approx 1$ ,  $T = 230^\circ C$  и  $P \approx 10$  МПа, ГТО – гидротермальная обработка

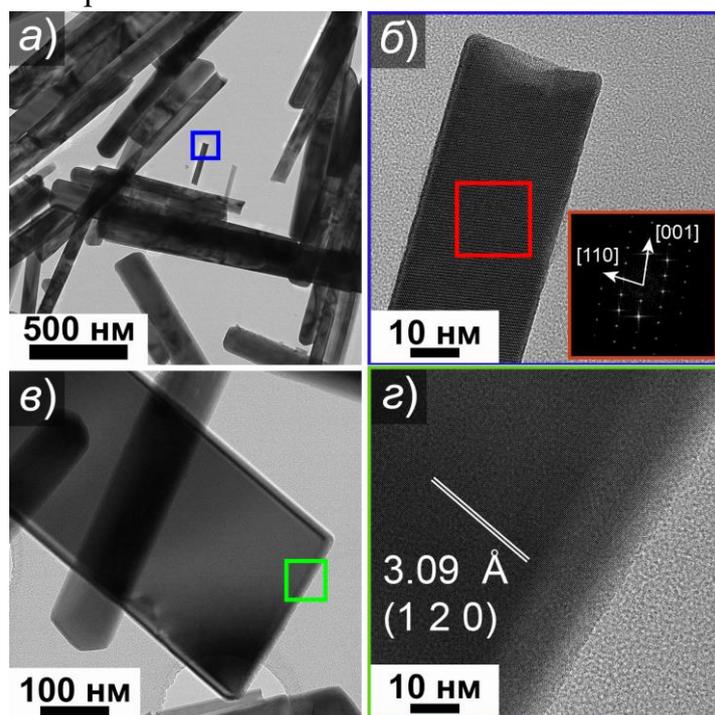


Рисунок 4. Снимки ПЭМ наночастиц  $GdPO_4 \cdot nH_2O$ , полученных с использованием гидротермальной обработки в течение 3 суток с изотермической выдержкой при  $230^\circ C$ : *a, в*) общий вид частиц, *б, г*) увеличенный масштаб рисунков (*a*) и (*в*), соответственно, в режиме высокого разрешения. На вставке рис. 4(*б*) приведена локальная дифракция на отдельной наночастице со структурой монацита, на рис. 4(*г*) приведено межплоскостное расстояние, соответствующее структуре монацита

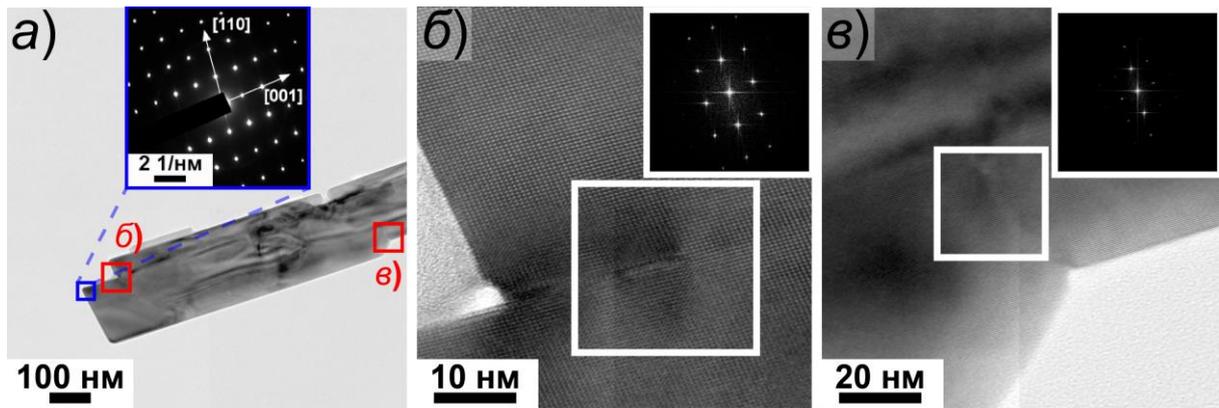


Рисунок 5. ПЭМ изображения частиц со структурой монацита, полученных после гидротермальной обработки при 230°C ( $P \approx 10$  МПа) в течение 7 суток, в образце валового состава  $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4$ , и локальная дифракция электронов на различных областях частицы

В квазибинарной системе  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$  в зависимости от соотношения La:Y могут формироваться как гомогенные монокристаллические частицы со структурой рабдофана (при  $x \leq 0.50$ ) с размерами частиц до 10 нм (I' на рис. 6), так и неоднородные по химическому составу частицы с градиентной структурой (при  $0.50 < x < 0.75$ ) (I'' на рис. 6) на этапе осаждения. Для образцов валового состава  $x \leq 0.25$  зафиксирована трансформация частиц со структурой рабдофана в структуру монацита за 2 часа при 230°C ( $P \approx 10$  МПа). Для образцов валового состава  $0.25 < x \leq 0.50$  происходит частичная трансформация фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита (II'' на рис. 6) в течение 2 часов изотермической выдержки в гидротермальной среде при 180-230°C. Для образцов валового состава  $0.50 < x < 0.80$  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  $\text{REPO}_4$  обладают низким произведением растворимости (для всех структурных типов), в том числе в гидротермальных средах, то увеличение размера частиц и изменение формы возможны за счет агрегации с последующим процессом подстройки (аккомодации) сформированных на этапе осаждения наночастиц (рис. 3 (III'), рис. 5, рис. 6 (I)).

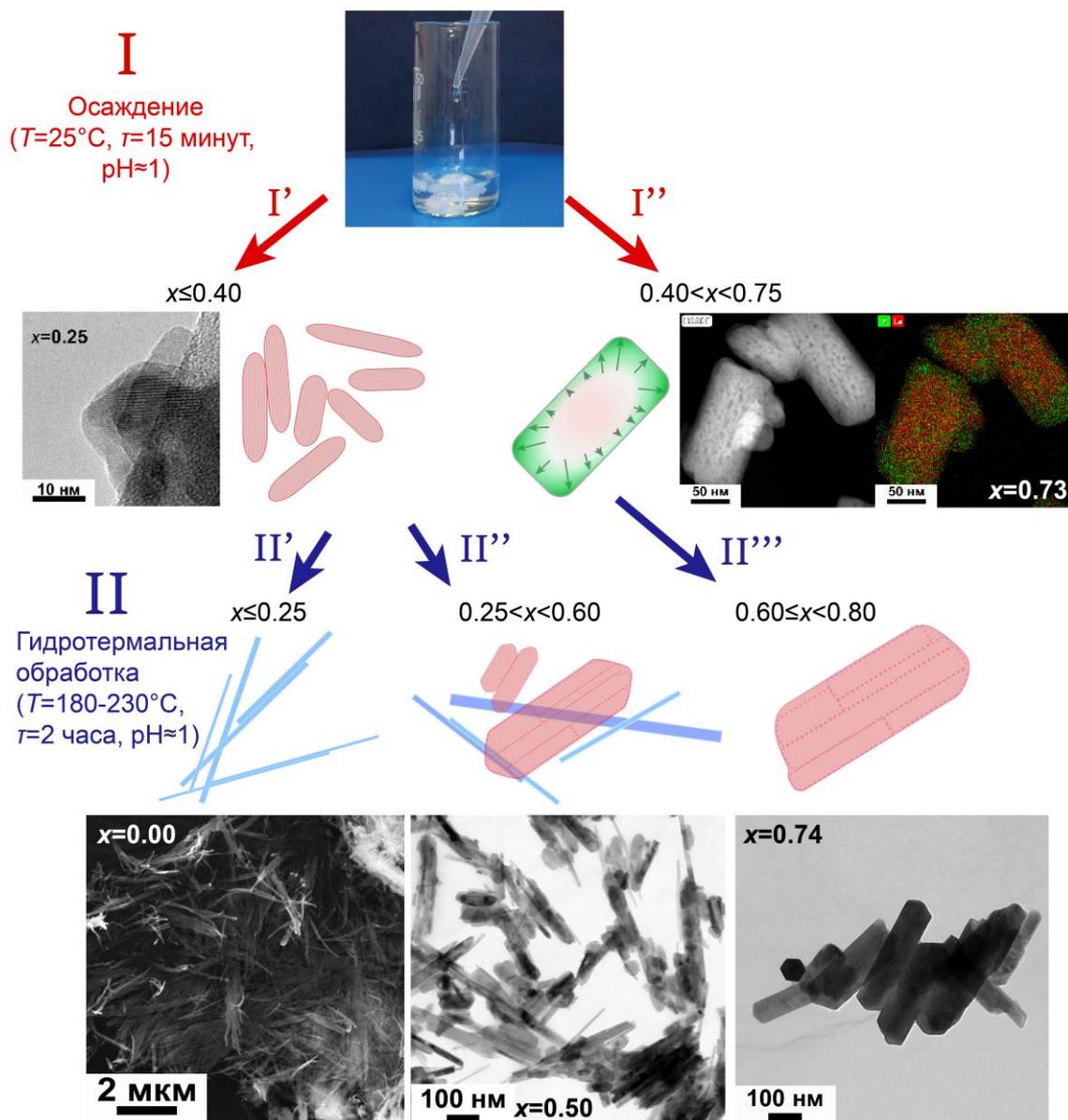


Рисунок 6. Схема образования наночастиц в системе  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$  со структурой рабдофана, полученных методом осаждения (I), и с использованием гидротермальной обработки (в том числе микроволновый нагрев  $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 1-1.5$  МПа, 2 часа, гидротермальная обработка  $T=230^{\circ}\text{C}$ ,  $P\approx 10$  МПа, 2 часа) (II)

Для частицы, изображенной на рис. 7(a), были получены данные о составе по результатам элементного картирования отдельных взятых областей: мольная доля  $\text{YPO}_4$  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  $\text{YPO}_4$  около 0.74 мол.д.

В образовании наночастиц градиентного состава  $(\text{La},\text{Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана участвуют кристаллические частицы состава  $\text{La}_{0.56}\text{Y}_{0.44}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (I на рис. 6), которые формируются по механизму когерентно-аккомодационного срастания кластеров различного состава. Образующиеся на следующем этапе кристаллические частицы обладают

неоднородным распределением атомов лантана и иттрия, меняющимся от центра частиц к их периферии (рис. 7(б)). 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  $\text{YPO}_4$ . Градиентный слой составляет около 50% от всей толщины частиц и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов со структурой рабдофана.

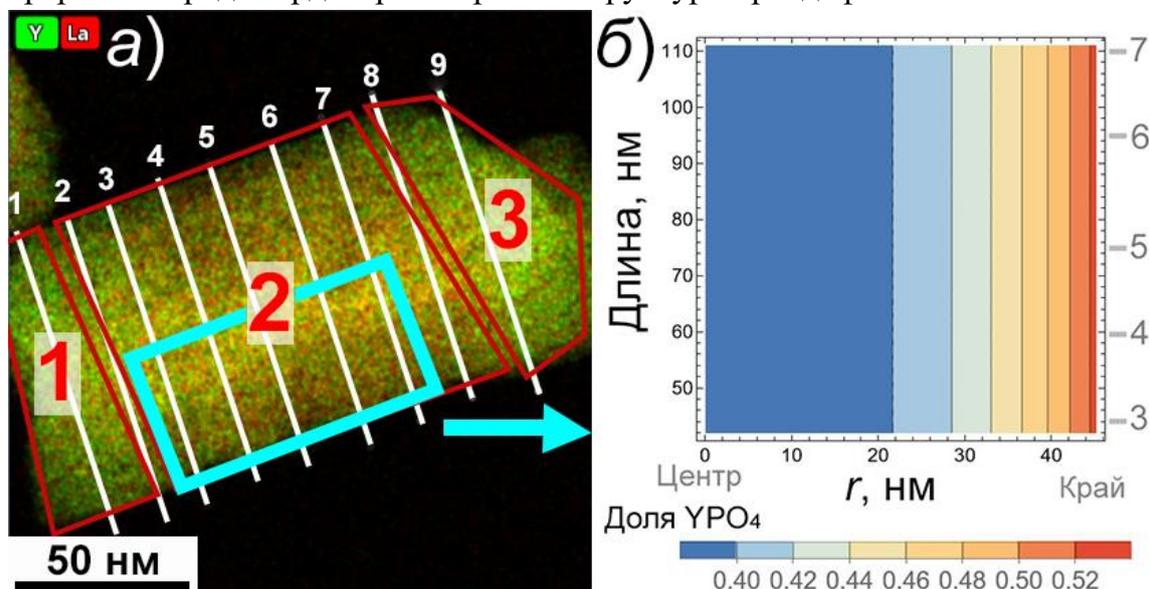


Рисунок 7. а) схема поперечных сечений частицы  $(\text{La},\text{Y})\text{PO}_4$  со структурой рабдофана, на которой белыми цифрами обозначены порядковые номера разрезов, красными цифрами – анализируемые области и б) распределение  $\text{YPO}_4$  в области 2 для частицы  $(\text{La},\text{Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана, полученное методом обратного преобразования Абея для разрезов 3-7 (серые цифры) (голубая область на рис. 7(а))

Согласно схеме, представленной на рис. 8, уже на этапе зародышеобразования формируются монокристаллические частицы со структурой рабдофана с внутренними полостями около 3-6 нм, количество которых зависит от содержания  $\text{YPO}_4$  в системе  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$ . Гидротермально-микроволновая обработка наночастиц (3,3' – рис. 8), обладающих градиентным слоем, приводит к гомогенизации лантана и иттрия внутри частиц, что подтверждается данными рентгеновской дифракции (рис. 9). На дифрактограмме отсутствует расщепление рефлексов, соответствующих твердым растворам разного состава со структурой рабдофана.

Уточнение кристаллической структуры рабдофана  $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2$ ) (рис. 9) привело к снижению весового профильного фактора ( $R_{wp}$ ) до 5.85% и Брэгговского фактора согласия ( $R_B$ ) до 0.85% по сравнению с описанием в рамках гексагональной модели (пр. гр.  $P6_222$ ), для которой  $R_{wp}=15.73\%$  и  $R_B=8.46\%$ . При описании структуры удалось определить значение теплового параметра  $B_{iso}$  для атомов кислорода  $O_w$ , входящих в состав молекул воды, значение которого выше более чем в 4 раза,

чем для кислорода, связанного с фосфатными полиэдрами и многогранниками РЗЭ.

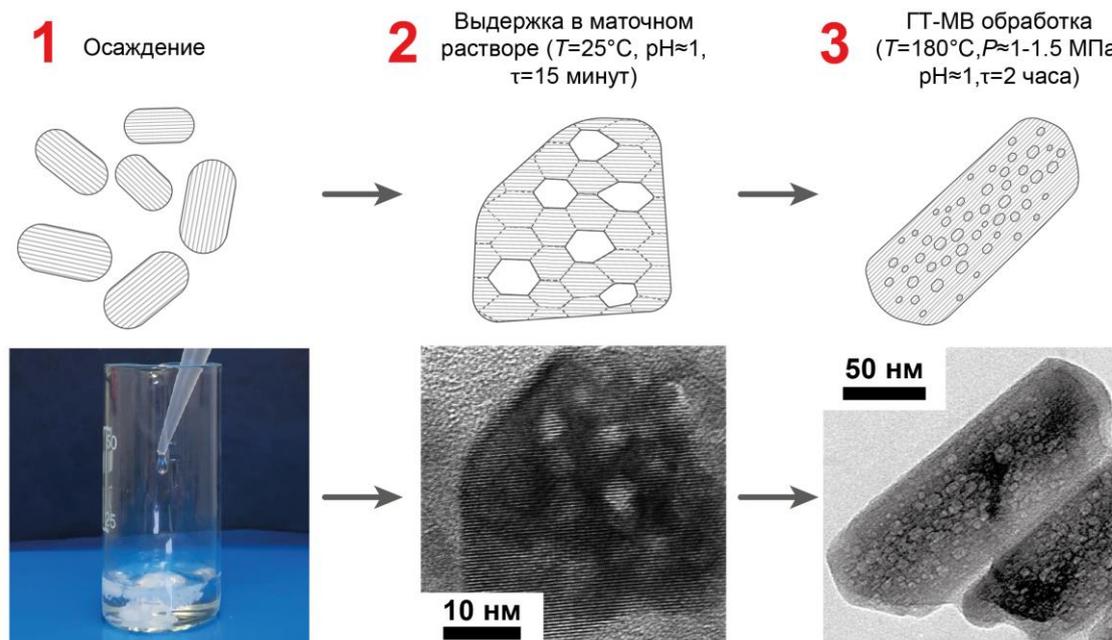


Рисунок 8. Схема образования наночастиц  $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана: 1 – нуклеация (формирование нанокристаллических кластеров со структурой рабдофана), 2 – когерентно-аккомодационное срастание кластеров фазы с образованием монокристаллических пористых наночастиц со структурой рабдофана с неоднородным распределением (La:Y) от центра к периферии кристаллов (рис. 7), 3 – ориентированное срастание нанокристаллов с их аккомодационной подстройкой, выравниванием состава и изменением распределения пор по размерам от середины к периферии. ГТ-МВ – гидротермально-микроволновая обработка

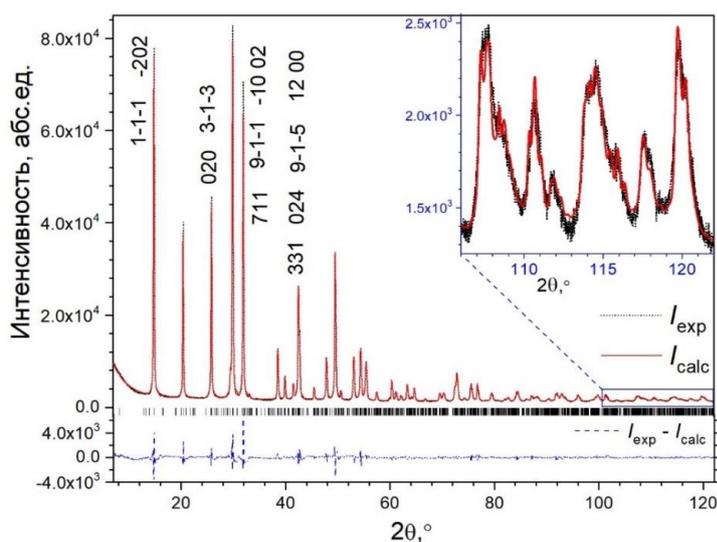


Рисунок 9. Результаты структурного уточнения  $\text{La}_{0.26}\text{Y}_{0.74}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана (пр. гр.  $C2$ ), полученного в гидротермальных условиях (микроволновый нагрев  $T=180^\circ\text{C}$ ,  $P \approx 1-1.5$  МПа, 2 часа)

Увеличение продолжительности изотермической выдержки (более 2 часов) в гидротермальных условиях при  $T=230^{\circ}\text{C}$  и  $P\approx 10$  МПа приводит к трансформации фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима в системе  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$  ( $0.25 < x < 1.00$ ) согласно этапам I–III на рис. 10. Продолжительность структурной трансформации, по всей видимости, связана с химическим составом фазы-предшественника: в образцах, в которых  $x \leq 0.25$  мол.д.  $\text{YPO}_4$ , трансформация рабдофан→монацит происходит за 2 часа при  $230^{\circ}\text{C}$  (рис. 6 этапы I' и II'). В образцах, в которых содержится 0.86–0.87 мол.д.  $\text{YPO}_4$ , обнаружены сразу три фазы – со структурой монацита, рабдофана и ксенотима, отвечающие процессу структурного превращения по схеме рабдофан→монацит, ксенотим. Механизм схематично представлен на этапе I рис. 10. Наиболее продолжительное время занимает структурный переход из фазы со структурой рабдофана в фазы со структурами монацита и ксенотима в образцах, в которых  $0.25 < x < 0.80$  мол.д.  $\text{YPO}_4$ , путем отделения первых кристаллов со структурой ксенотима на основе  $\text{YPO}_4$  (фиолетовые кристаллы на рис. 10), в состав которых не входит  $\text{LaPO}_4$ , что делает вероятным образование фазы на основе монацита, обедненной  $\text{YPO}_4$  (различные оттенки синего квазиодномерных частиц на этапе II на рис. 10).



Рисунок 10. Схема структурных превращений наночастиц в системе  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$  ( $0.25 < x < 1.00$ ) со структурой рабдофана (розовый) в частицы со структурами монацита (оттенки синего) и ксенотима (фиолетовый) в гидротермальных условиях

Таким образом, можно заключить, что лимитирующей стадией структурного превращения из фаз со структурами рабдофана и монацита является стадия массопереноса по поверхности сформированных наночастиц, ход которого вполне может зависеть от химического состава. На I и II этапах

показано, что кристаллы со структурой монацита постепенно обедняются компонентом  $YPO_4$  и в условиях близких к равновесным содержат только чистый компонент  $LaPO_4$  при  $230^\circ C$  в гидротермальных условиях (рис. 10 (III)). 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.

Построена термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы  $LaPO_4$ - $YPO_4$ , определены положения метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита (рис. 11(a)). Расчетные координаты эвтектической точки в системе соответствуют значениям  $x_{эвт}=0.56$  мол.д.  $YPO_4$ ,  $T_{эвт}=1820^\circ C$ . Критическая точка метастабильного расслаивания фазы со структурой монацита по данным термодинамического расчета соответствует значениям  $x_{кр}=0.541$  мол.д.  $YPO_4$ ,  $T_{кр}=931^\circ C$ .

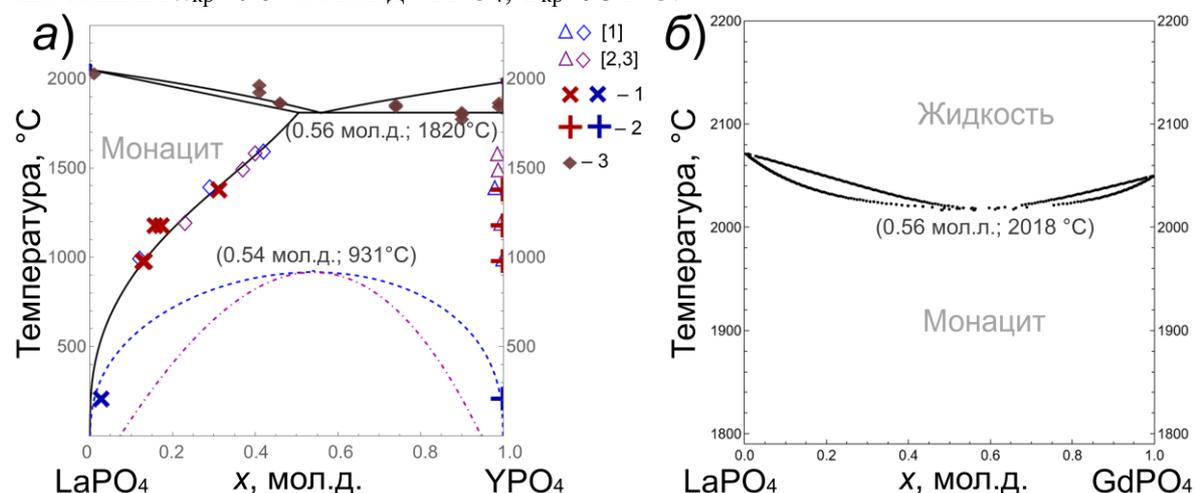


Рисунок 11. а) диаграмма состояния системы  $LaPO_4$ - $YPO_4$ . Сплошная кривая – термодинамически оптимизированная диаграмма фазовых равновесий, пунктирная линия – метастабильная бинодаль – гипотетическое расслаивание фазы со структурой монацита, точка-пунктирная линия – спинодальный распад фазы со структурой монацита. Пределы смесимости фаз (эксперимент): 1 – структура монацита, 2 – структура ксенотима, [1] - Mogilevsky P. et al. *JACerS*, 2007, 90(6), 1899–1907, [2] - Mogilevsky P. *Phys. Chem. Miner.*, 2007, 34(3), 201–214, [3] - Emden B.V. et al. “Advances in X-ray Analysis” - *Proceedings of the 45th Annual X-ray Conference*, 1996. Температура начала плавления твердых фаз, определенная методом визуального политермического анализа – 3; б) диаграмма состояния системы  $LaPO_4$ - $GdPO_4$

На основании полученных термодинамических данных с учетом соответствующих значений размерных параметров изоморфно замещающихся ионов в системе  $LaPO_4$ - $GdPO_4$  определены параметры субрегулярной модели твердых растворов в этой системе и построена диаграмма фазовых равновесий,

представленная на рис. 11(б). Получена диаграмма состояния с минимумом на линиях солидуса и ликвидуса, координаты которого равны  $x=0.56$  мол.д.  $GdPO_4$ ,  $T=2018^\circ C$ .

В квазибинарной системе  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$  в гидротермальных условиях ( $T=230^\circ C$ ,  $P\approx 10$  МПа, 2 часа) формируются однофазные области со структурой рабдофана на основе  $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$  ( $0 \leq x < 0.68$ ) и со структурой ксенотима на основе  $Gd_{1-x}Y_xPO_4$  ( $0.75 \leq x \leq 1.00$ ). В отличие от системы  $LaPO_4-YPO_4-(H_2O)$ , при одинаковых условиях синтеза в системе  $GdPO_4-YPO_4-(H_2O)$  формируется твердый раствор со структурой ксенотима, что объясняется относительно близкими ионными радиусами катионов  $Gd^{3+}(KЧ=8)=1.053 \text{ \AA}$  и  $Y^{3+}(KЧ=8)=1.019 \text{ \AA}$ . На рис. 12(а,б) приведены снимки образца валового состава  $Gd_{0.32}Y_{0.68}PO_4 \cdot nH_2O$ , на котором присутствуют квазиодномерные частицы со структурой рабдофана (доля фазы около 97 мол.%), образующие пучки толщиной около 1 мкм, и монокристаллические наночастицы со структурой ксенотима (доля фазы около 3 мол.%) со средним размером  $77 \pm 10$  нм. Образование последних связано с процессом массопереноса по поверхности сформированных частиц со структурой рабдофана, который приводит к отщеплению наночастиц со структурой ксенотима (как и в случае рис. 10).

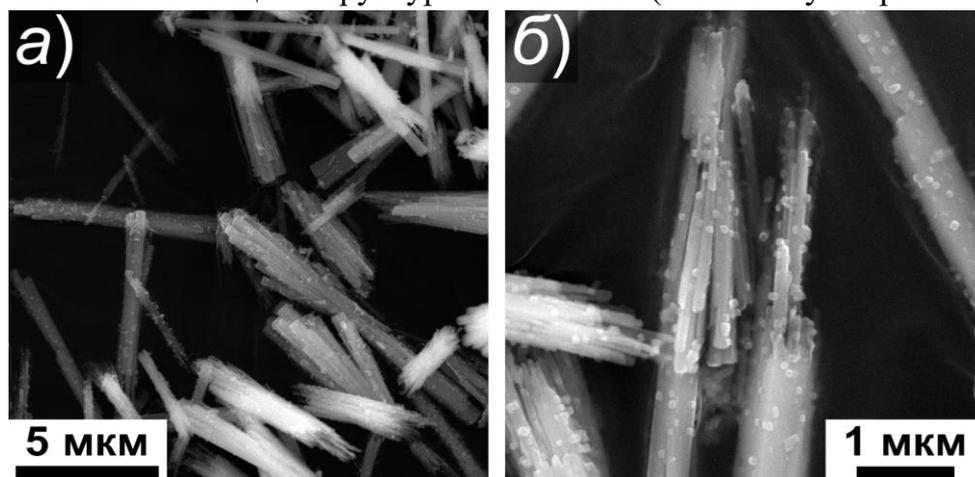


Рисунок 12. РЭМ снимки частиц валового состава  $Gd_{0.32}Y_{0.68}PO_4 \cdot nH_2O$  после гидротермальной обработки при  $T=230^\circ C$  ( $P\approx 10$  МПа) в течение 2 часов

В квазибинарной системе  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$  с использованием метода осаждения получены образцы со структурой рабдофана валового состава  $x \leq 0.19$  и образцы (при  $0.19 < x \leq 1.00$ ), которые содержат наночастицы со структурой ксенотима. В результате термообработки образцов, полученных методом осаждения, в системе  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$  при  $T=800^\circ C$  (в течение 5 суток) получены фаза со структурой монацита  $Gd_{1-x}Y_xPO_4$  ( $x \leq 0.27$ ) и фаза со структурой ксенотима  $Gd_{1-x}Y_xPO_4$  ( $x \geq 0.53$ ). Результаты обработки дифракционных картин образцов, полученных при термообработке  $T=1400^\circ C$  в течение 4 суток изотермической выдержки, приведены на рис. 13. Повышение температуры термообработки образцов, полученных методом осаждения,

приводит к формированию фазы со структурой ангидрита для образцов валового состава  $0.15 \leq x \leq 0.63$ , которая сосуществует с фазой со структурой ксенотима. Таким образом установлено, что структура ангидрита формируется из фаз со структурами монацита и ксенотима в системе  $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$  при  $T=1400^\circ\text{C}$ . Образование фазы со структурой ангидрита определяется в большей степени химическим составом исходной композиции.

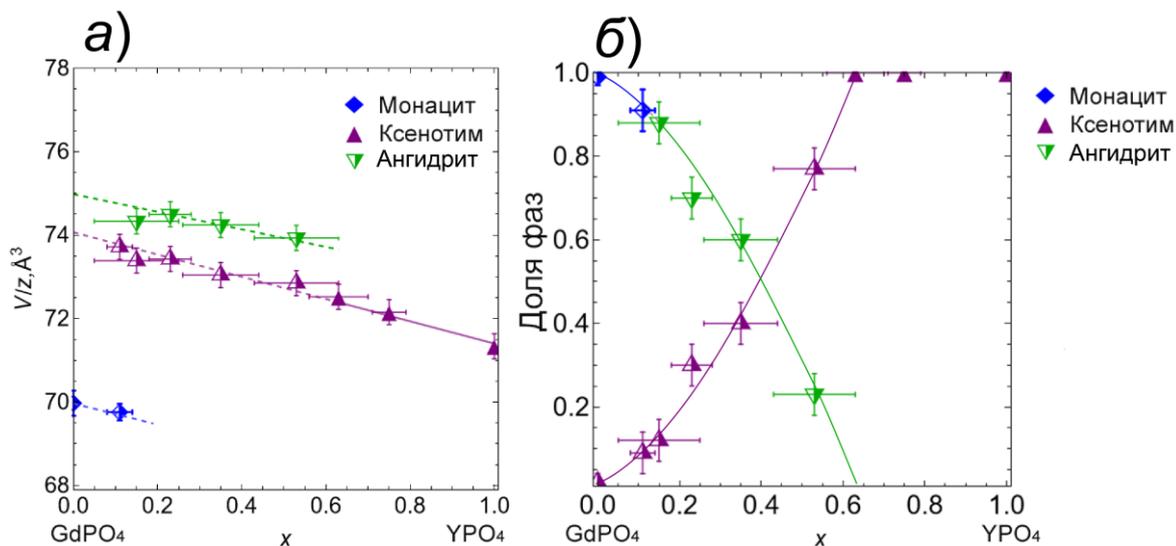


Рисунок 13. а) зависимость объема элементарной ячейки, отнесенного к одной формульной единице, от валового состава системы  $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$  после осаждения и термообработки при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 4 суток и б) соотношение фаз в образцах. Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

Методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии определено, что состав пара над образцами системы  $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$  ( $x=0.00, 0.19, 0.30, 0.45, 0.69, 0.89, 1.00$ ) состоит из смеси  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$  и  $\text{O}_2$ , причем концентрация  $\text{PO}$  заметно превышает концентрацию  $\text{PO}_2$ . Для индивидуальных ортофосфатов гадолиния и иттрия, а также для образцов системы  $(1-x)\text{GdPO}_4-x\text{YPO}_4$  получены значения активности  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в конденсированной фазе в интервале температур 1650-1850 К (рис. 14). Установлено, что величина активности  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в конденсированной фазе уменьшается с увеличением мол.д.  $\text{YPO}_4$  в однофазных образцах со структурой ксенотима. С использованием величин энтальпии реакции перехода ортофосфатов гадолиния и иттрия в пар, значений стандартных энтальпий образования  $\text{REE}_2\text{O}_3$  (тв.) ( $\text{REE}=\text{Gd}, \text{Y}$ ),  $\text{PO}$  (г.),  $\text{PO}_2$ (г.), определены величины стандартных энтальпий образования индивидуальных соединений  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{GdPO}_4, \text{тв.})=-1972 \pm 52 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{YPO}_4, \text{тв.})=-1980 \pm 48 \text{ кДж/моль}$ .

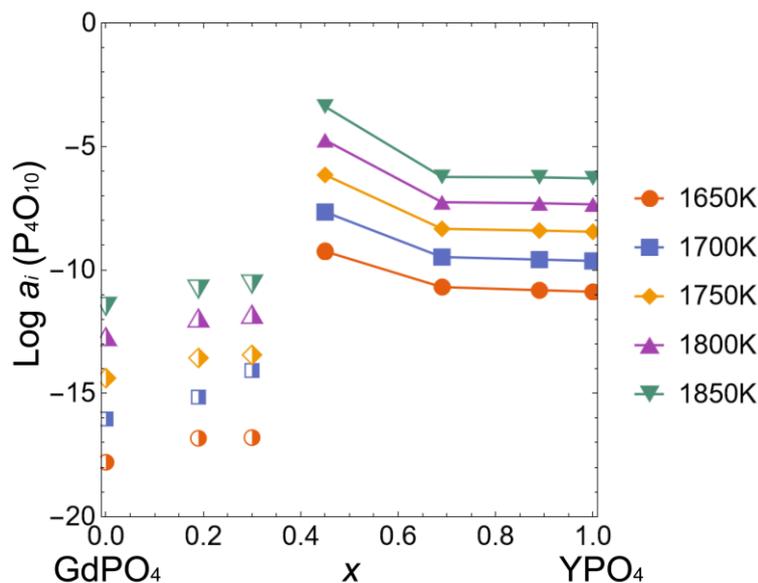


Рисунок 14. Зависимость логарифма активности  $P_4O_{10}$  в конденсированной фазе образцов системы  $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ . Полузакрашенные символы обозначают наличие двух фаз в образце

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 (рис. 15), полученных методом осаждения показано, что масса образцов со структурой рабдофана уменьшается примерно на 9% при нагревании (рис. 15(a)). 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 (рис. 15(б)), варьируется от 0.16 до 0.29 на формульную единицу в зависимости от состава соединения (рис. 15(в)). Стоит отметить, что точно определить температуру начала первого этапа для полученных образцов затруднительно в связи с наложением эндотермических эффектов в диапазоне от  $25^\circ C$  до  $\approx 200^\circ C$  (рис. 15(a)).

Наиболее однозначно для всех образцов, полученных и методом осаждения, и с использованием гидротермальной обработки, можно выделить второй этап потери массы. В случае образцов в системе  $(1-x)LaPO_4-xGdPO_4-(H_2O)$  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  $La_{1-x}Gd_xPO_4 \cdot nH_2O$  практически линейно (рис. 15(б)). В пересчете на количество молекул воды на формульную единицу на втором этапе уходит  $n \approx 0.47$  молекул воды из структуры рабдофана (рис. 15(в)), что согласуется с литературными данными, которые охватывают ряд индивидуальных ортофосфатов РЗЭ со структурой рабдофана.

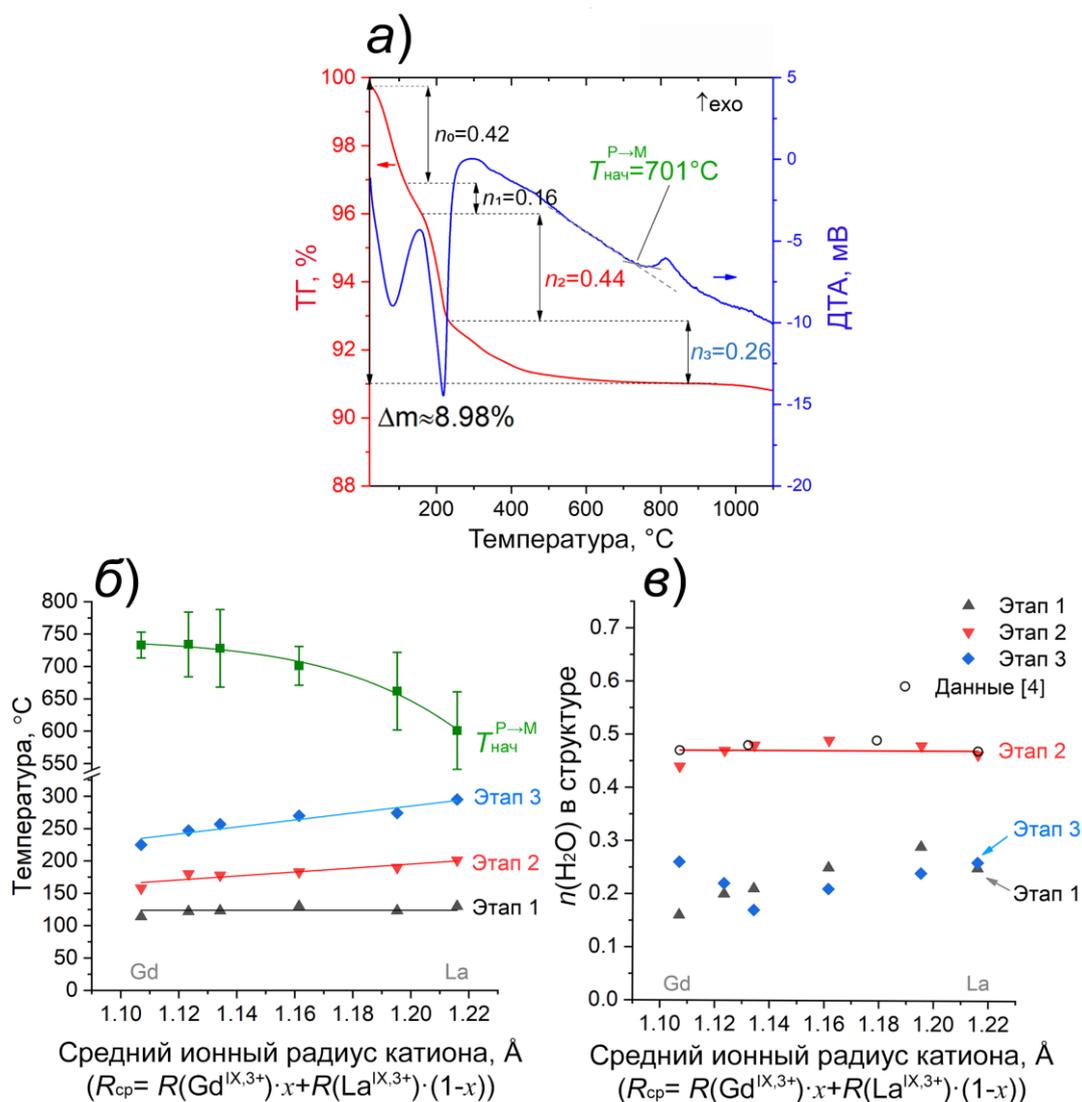


Рисунок 15. а) ТГ/ДТА исследование образца валового состава  $x=1.00$ , б) температура начала каждого из этапов потери массы и температура начала структурной трансформации рабдофан→монацит ( $T_{нач}$ ) в зависимости от среднего ионного радиуса катиона в соединении, [4] - Shelyug A. et al. *Front. Chem.*, 2018. 6, 427386, в) количество молекул воды на формульную единицу в структуре рабдофана, определенное по потере массы на каждом этапе, в зависимости от состава образцов, полученных методом осаждения,

Образцы состава  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0.00$ ) 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, результаты ТГ-исследования представлены на рис. 16(а,б). 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  $\Delta m$  при гидратации-дегидратации практически не меняется для каждого из образцов. При пересчете данных  $\Delta m$  на количество молекул воды на 2-6 цикле в структуре рабдофана суммарное

значение  $n$  составляет 0.26 для образца состава  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 16(а)) и  $n=0.52$  для образца состава  $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 16(б)). Образцы, исследованные в режиме термоциклирования, были через 6 месяцев повторно помещены в установку для определения потери массы, чтобы оценить сорбционную способность структуры рабдофана («после 6 мес.» на рис. 16(а,б)). Для образца состава  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  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. Для образца состава  $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  вид ТГ кривой практически полностью повторяет вид ТГ кривой цикла 1, то есть со временем в структуру возвращается примерно 0.72 молекулы воды. 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 состава  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 16(а)). В результате дегидратации-гидратации образцов со структурой рабдофана в режиме термоциклирования и после обнаружено, что уход воды из структуры является обратимым процессом (до температуры структурной трансформации в фазу со структурой монацита, (рис. 16(б))).

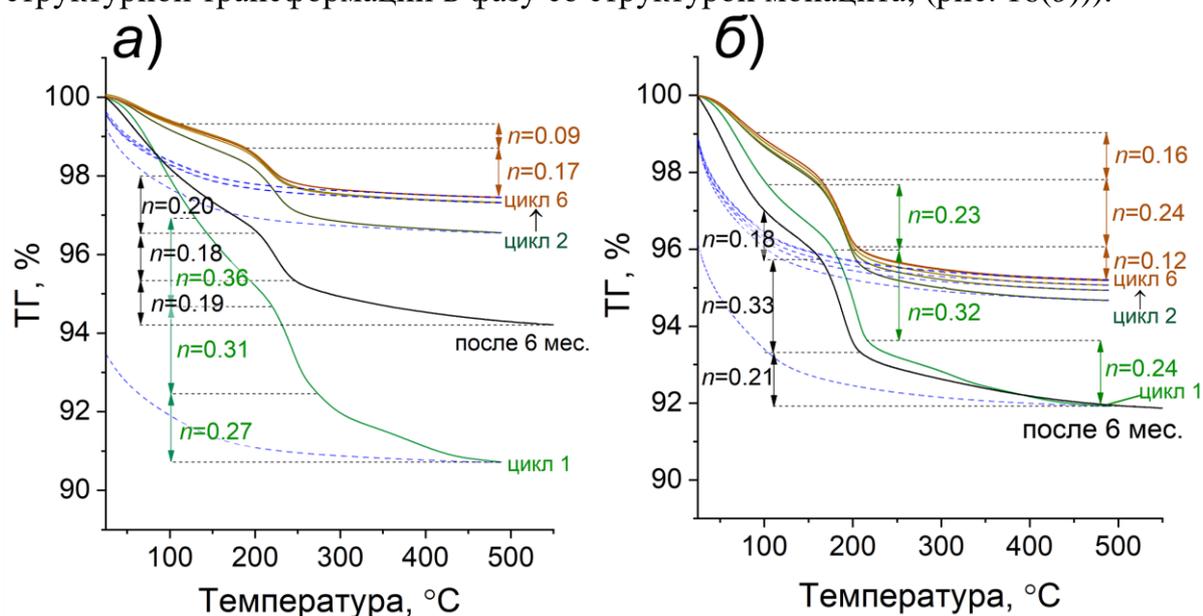


Рисунок 16. ТГ кривые, полученные в режиме непрерывного термоциклирования (6 термоциклов): для образцов, полученных методом осаждения: а)  $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Сплошные линии – данные нагрева, синий пунктир – данные охлаждения, «после 6 мес.» – ТГ данные образцов, исследованных в режиме термоциклирования, через 6 месяцев,  $n$  – количество молекул воды в структуре рабдофана  $\text{REEPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{REE} = \text{La}, \text{Gd}$ )

Спекание материалов в виде цилиндрических таблеток на основе  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$  со структурой монацита проводили в режиме «отжиг-закалка» в платиновом тигле, который помещали в нагретую печь при  $T=1000, 1100, 1200, 1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  на 20 минут. Определено, что процесс спекания и роста зерен

керамики со структурой монацита  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$  стартует в области температур  $1200^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$  (рис. 17(а,б)). На рис. 17(в) приведена зависимость микротвердости  $HV$  (при  $T=25^\circ\text{C}$ ) от общей пористости образцов  $P$ . Снижение общей пористости материала с 52% до 27%, приводящее к повышению  $HV$  с  $5 \pm 0.5$  ГПа до  $17 \pm 0.5$  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  $T \geq 1300^\circ\text{C}$ . Для всех образцов определены зависимости коэффициента температуропроводности  $\alpha$  от общей пористости и температуры (рис. 17(з)).

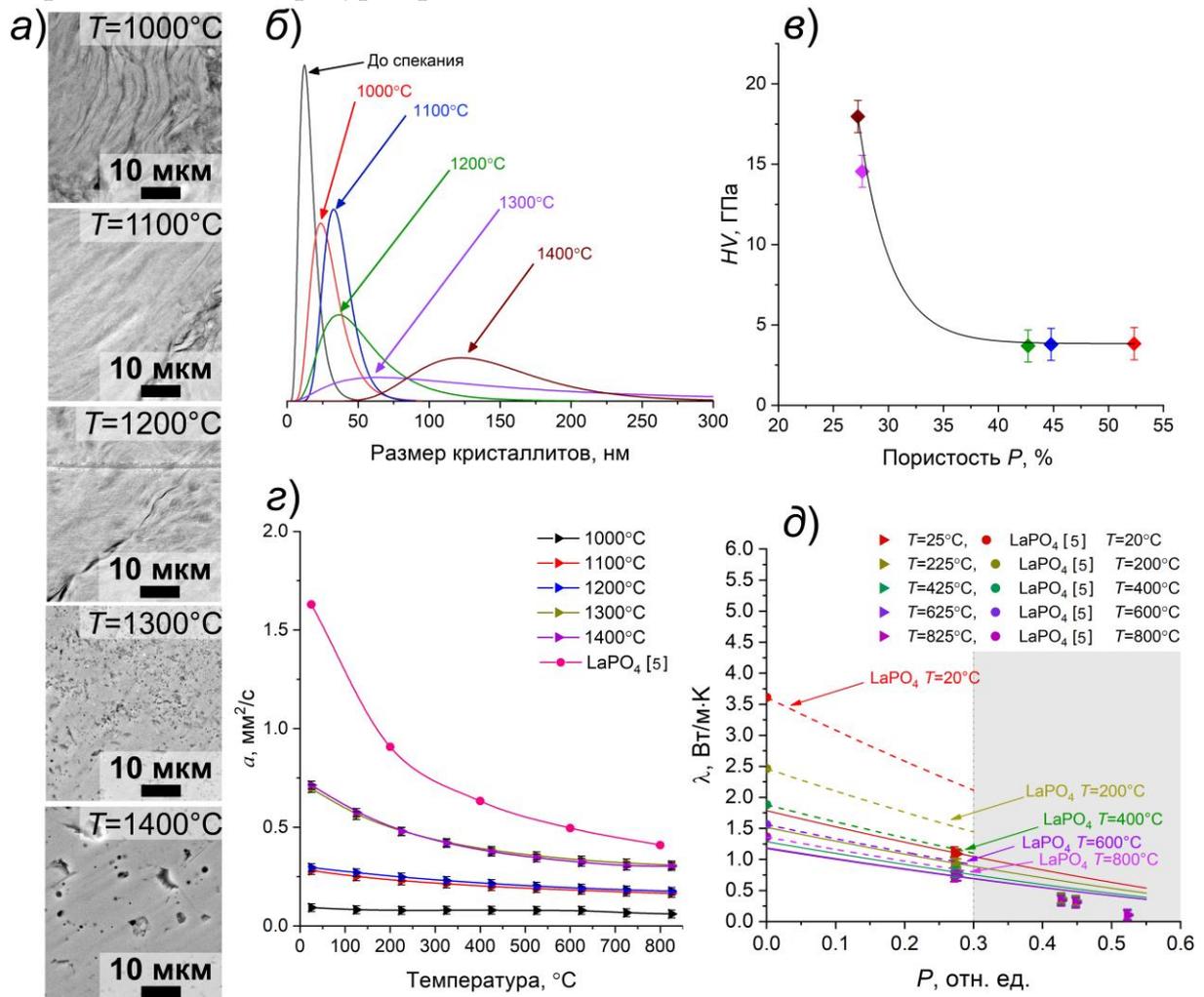


Рисунок 17. а) снимки РЭМ шлифов при различных температурах термообработки, б) распределение кристаллитов по размерам образца до спекания и после термообработки при 1000-1400°C в течение 20 минут (по рефлексу с  $hkl$  200), в) зависимость микротвердости от общей пористости, з) значения коэффициентов температуропроводности в зависимости от температуры и д) значения коэффициентов теплопроводности материалов со структурой монацита  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$  в зависимости от общей пористости и температуры (использована модель Максвелла для случая изолированных пор), [5] - Du A. et al. *JACerS*, 2009, 92(11), 2687–2692

Наибольший коэффициент температуропроводности для полученных материалов составляет  $0.70 \pm 0.02$  мм<sup>2</sup>/с при  $T=25^\circ\text{C}$  для образцов, полученных при  $T \geq 1300^\circ\text{C}$  с общей пористостью  $P=27-28\%$ . Минимальное отличие значений коэффициентов  $a$ , полученных в данном исследовании, от приведенных в литературе, наблюдается при относительно высоких температурах:  $a(800^\circ\text{C})=0.410$  мм<sup>2</sup>/с ( $P_{\text{расч.}}=0\%$ ),  $a(825^\circ\text{C})=0.30 \pm 0.02$  мм<sup>2</sup>/с ( $P \approx 27\%$  в данной работе, рис. 17(з)). 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, представленными на рис. 17(а), при  $T=1000-1200^\circ\text{C}$  ( $P > 30\%$ ), и  $T=1300-1400^\circ\text{C}$  ( $P < 30\%$ ). Вместе с тем, в отличие от беспористых материалов ( $P=0\%$ ) на основе  $\text{LaPO}_4$  со структурой твердого раствора той же структуры будет иметь более низкие значения, что на качественном уровне согласуется с данными работ по получению материалов переменного состава (рис. 17(д)). В случае фазы переменного состава со структурой монацита увеличение температуры спекания до  $1400^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению общей пористости материала (примерно в два раза) и увеличению его прочности (рис. 17(е)) с сохранением хороших теплоизоляционных свойств в интервале  $25-820^\circ\text{C}$  (рис. 17(д)).

### 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  $\text{REEPO}_4$  ( $\text{REE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) и соединений переменного состава в системах  $\text{REEPO}_4\text{-REE}'\text{PO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  ( $\text{REE}, \text{REE}' = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) позволили уточнить кристаллическую структуру рабдофана  $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в моноклинной симметрии  $C2(5)$ , определить механизмы формирования монокристаллических наночастиц  $(\text{La}, \text{Y})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана с внутренними неоднородностями и градиентным строением частиц, обнаружить обратимый процесс гидратации-дегидратации наночастиц со структурой рабдофана, определить механизмы структурных трансформаций для  $\text{YPO}_4$  черчит→ксенотим и для  $\text{REEPO}_4$  ( $\text{REE} = \text{La}, \text{Gd}$ ) рабдофан→монацит, построить диаграммы равновесных и метастабильных фазовых состояний в системах  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$  и  $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4$ , обнаружить формирование фазы переменного состава со структурой ангидрита из фаз со структурами монацита и ксенотима при  $T \geq 1400^\circ\text{C}$  и определить значения активности  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  в конденсированной фазе в образцах системы  $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$ , разработать методику получения теплоизоляционных материалов со структурой монацита на основе  $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ .

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  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{YPO}_4-(\text{H}_2\text{O})$  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  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
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  $\text{LaPO}_4$ , 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  $\text{LaPO}_4$  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 → пластины → 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 бинодального 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  $\text{YPO}_4$  в  $\text{LaPO}_4$  при эвтектической температуре, полученная из результатов термодинамической оптимизации фазовой диаграммы, составляет 50.5 мол. %.
  6. В квазибинарной системе  $(1-x)\text{GdPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  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  $(1-x)\text{GdPO}_4\text{-}x\text{YPO}_4$  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.  $\text{YPO}_4$  и фазы со структурой ксенотима  $x \geq 0.53$  мол.д.  $\text{YPO}_4$ . Термообработка образца  $\text{GdPO}_4$ , 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  $\text{PO}$ ,  $\text{PO}_2$  и  $\text{O}_2$  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  $0.12 \pm 0.08 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при  $P \approx 52\%$  до  $1.35 \pm 0.08 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  при  $P \approx 27\%$ , позволяя получать теплоизоляционные материалы со средним значением микротвердости от  $5 \pm 0.5 \text{ ГПа}$  до  $17 \pm 0.5 \text{ ГПа}$ .

#### **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 рhabдофана, 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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  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.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия.

1. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., **Enikeeva M.O.**, Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2019, Т.10, №2, С.206–214. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.56 п.л., доля участия – 40%.
2. **Enikeeva M.O.**, Кенес К.М., Проскурина О.В., Данилович Д.П., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермальной обработки на формирование ортофосфата лантана со структурой монацита // *Журнал прикладной химии*, 2020, Т.93, №4, С.529–539. Импакт-фактор 0.829 (РИНЦ), объем 0.56 п.л., доля участия – 50%.
3. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Danilovich D.P., Gusarov V.V. Formation of nanocrystals based on equimolar mixture of lanthanum and yttrium orthophosphates under microwave-assisted hydrothermal synthesis // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2020, Т.11, №6, С.705–715. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.69 п.л., доля участия – 70%.
4. Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., **Enikeeva M.O.**, Гусаров В.В. Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // *Теоретические основы химической технологии*, 2021, Т.55, №1, С.16–33. Импакт-фактор 1.305 (РИНЦ), объем 1.13 п.л., доля участия – 30%.
5. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Motaylo E.S., Danilovich D.P., Gusarov V.V. 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, Т.12, №6, С.1–10. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.56 п.л., доля участия – 70%.
6. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Levin A.A., Smirnov A.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Structure of  $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot 0.67H_2O$  rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method // Journal of Solid State Chemistry, 2023, Т.319, С.123829. Импакт-фактор 3.5 (JIF), объем 1.38 п.л., доля участия – 60%.
  7. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Synthesis in hydrothermal conditions and structural transformations of nanocrystals in the  $LaPO_4$ - $YPO_4$ - $(H_2O)$  system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2023, Т.14, №6, С.660–667. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.75 п.л., доля участия – 60%.
  8. **Enikeeva M.O.**, Yakovleva A.A., Proskurina O.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Phase formation under hydrothermal conditions and thermal transformations in the  $GdPO_4$ - $YPO_4$ - $H_2O$  system // Inorganic Chemistry Communication, 2024, Т.159, С.111777. Импакт-фактор 5.4 (JIF), объем 1.38 п.л., доля участия – 50%.
  9. **Enikeeva M.O.**, Проскурина О.В., Гусаров В.В. Диаграмма состояния и метастабильные фазы в системе  $LaPO_4$ - $YPO_4$ - $(H_2O)$  // Журнал неорганической химии, 2024, Т.69, №3, С.422–432. Импакт-фактор 2.104 (РИНЦ), объем 0.69 п.л., доля участия – 70%.
  10. **Enikeeva M.O.**, Zhidomorova K.A., Danilovich D.P., Nevedomskiy V.N., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Phase formation and thermal analysis in the  $LaPO_4$ - $GdPO_4$ - $H_2O$  system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2024, Т.15, №6, С.781–792. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.75 п.л., доля участия – 60%.
  11. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu., Gorshkova Yu.E., Naberezhnov A.A., Gusarov V.V. Gradient distribution of cations in rhabdophane  $La_{0.27}Y_{0.73}PO_4 \cdot nH_2O$  nanoparticles // Physica B: Condensed Matter, 2025, Т.696, С.416623. Импакт-фактор 2.8 (JIF), объем 1.00 п.л., доля участия – 60%.
  12. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Lopatin S.I., Gusarov V.V. Phase formation under hydrothermal conditions and thermodynamics properties in the  $GdPO_4$ - $YPO_4$  system // Solid State Sciences, 2025, Т.163, С.107899. Импакт-фактор 3.3 (JIF), объем 1.63 п.л., доля участия – 50%.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую признательность научным руководителям В.В. Гусарову и О.В. Проскуриной за предоставленную возможность приобрести бесценный опыт, всестороннюю поддержку, внимательное руководство и постоянный интерес к работе. Искренне благодарю научную группу химического конструирования материалов за оказанную помощь и поддержку на всех этапах выполнения исследования. Благодарю коллектив ИЦ СПбГТИ(ТУ) за приобретенные навыки и помощь в исследованиях. Выражаю признательность глубокоуважаемым коллегам-соавторам за увлекательные научные беседы, ответственный подход к решению задач и неравнодушие к общему делу.