



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОСНОВАН В 1878 ГОДУ

Полифункциональные химические материалы и технологии

*Материалы
Всероссийской с международным участием
научной конференции*

21 – 23 ноября 2013 г.

Томск 2013

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФАЗЫ $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

Т.О. Шекунова¹, А.Е. Баранчиков², В.К. Иванов^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва
tasiok@mail.ru

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения церия, что обусловлено сложностью данной системы – возможностью протекания окислительно-восстановительных реакций $\text{Ce}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Ce}(\text{IV})$, а также процессов образования полифосфат-анионов в реакционной среде. Давно установленным является то, что в некоторых случаях при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой происходит образование гелей, однако информация об их структуре, а также закономерностях их кристаллизации полностью отсутствует.

Целью настоящей работы является изучение структуры и процессов кристаллизации церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также термических превращений получаемого из них соединения состава $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

Процедура синтеза гелей включала в себя растворение нанокристаллического диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды (до образования геля по всему объему раствора). Исследование процесса кристаллизации было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при различных температурах (120-220 °С) в течение 10-120 мин.

Для определения химического состава растворов, получаемых при взаимодействии CeO_2 с H_3PO_4 , использовали стандартные методы гравиметрического анализа. Содержание ионов PO_4^{3-} определяли осаждением молибдатом аммония, содержание церия – оксалатным методом. Для анализатвердофазных образцов использовали также методы термического и рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Рентгеновская дифракция исходного геля показала наличие выраженного уширенного пика в области $7,5^\circ(2\Theta)$, что может свидетельствовать о существовании в нем упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием $\sim 1,4$ нм. В результате гидротермально-микроволновой обработки геля при температуре ($155\text{-}220$ °С) в течение 10-120 мин были получены порошки, которые все по данным рентгенофазового анализа, представляют собой соединение состава $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$. При более низких температурах кристаллизации гелей не наблюдали. Дополнительно нами было показано, что изменение мольного соотношения вода: фосфорная кислота в реакционной смеси никак не сказывается на фазовом составе продукта гидротермальной обработки. Методом растровой электронной микроскопии было показано, что образцы кристаллической фазы преимущественно включают в себя двумерные пластинчатые кристаллы, а также игольчатые частицы длиной около 200 нм, объединенные в агрегаты круглой формы размером 0,5-2 мкм. Термическое разложение фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ происходит в несколько стадий, при этом в диапазоне температур $600\text{-}800$ °С, по-видимому, происходит выделение кислорода. Отжиг при 900 °С приводит к формированию двухфазной смеси, содержащей ортофосфат церия CePO_4 и триполифосфат церия CeP_3O_9 .

Работа выполнена при поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН.