

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕЛЕЙ ОРТОФOSFATОВ ЦЕРИЯ (IV)

Шекунова Т.О.,^а Иванов В.К.^б

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: tasiok@mail.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников, а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения четырехвалентного церия. В частности, несмотря на то, что давно известным фактом является образование гелей при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой, информация о структуре этих гелей, а также о закономерностях их кристаллизации практически отсутствует.

Целью настоящей работы является характеристика структуры и состава церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также установление закономерностей их кристаллизации в ходе гидротермальной обработки.

Синтез исходных церийсодержащих фосфорнокислых гелей включал в себя растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной H_3PO_4 с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды. Для удаления избытка ортофосфорной кислоты свежеполученные гели очищали диализом относительно дистиллированной воды. Исследование процесса кристаллизации было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ) исходных и очищенных гелей при различных температурах (120–220°C) в течение 10–120 мин.

Комплексом физико-химических методов был установлен состав полученных гелей - $\text{CeP}_{1.04}\text{O}_{4.6} \cdot 0.03\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в кислых средах в диапазоне температур 155–220°C и продолжительности синтеза 10–120 мин происходит формирование фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с пластинчатой микроморфологией. В слабокислых и нейтральных средах ГТМВ обработка приводит также к образованию $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что может быть связано с присутствием Ce^{+3} в нанокристаллическом диоксиде церия.

Термическое разложение фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ происходит в несколько стадий. До температуры ~400°C происходит последовательное удаление молекул воды, а при температуре > 700°C было зарегистрировано последовательное образование фаз $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9$ and $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации МК-8977.2016.3.