МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Козлова Таисия Олеговна

Синтез, структура и физико-химические свойства ортофосфатов церия(IV)

Специальность
02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научные руководители	–	***Иванов Владимир Константинович*** *доктор химических наук,* *член-корреспондент РАН* ***Баранчиков Александр Евгеньевич*** *кандидат химических наук*
Официальные оппоненты	–	***Казин Павел Евгеньевич*** *доктор химических наук,* *Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор* ***Альмяшева Оксана Владимировна*** *доктор химических наук, доцент,* *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. (Ульянова) Ленина, заведующий кафедрой физической химии* ***Петракова Наталия Валерьевна*** *кандидат технических наук,* *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), научный сотрудник*

Защита диссертации состоится « 4 » декабря 2020 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет, аудитория 337.

E-mail: taisia.shekunova@yandex.ru (Козлова Т.О., соискатель), ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/327020468/

Автореферат разослан « 2 » ноября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук Еремина Е.А. Еремина

Общая характеристика работы

Актуальность

Особенности кристаллической структуры, химические свойства и практически значимые характеристики ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) подробно освещены в многочисленных публикациях российских и зарубежных исследователей. Эти соединения перспективны для использования в составе оптических материалов, термостойкой керамики, ионных проводников и материалов для иммобилизации ядерных отходов. Низкая токсичность и биосовместимость обеспечивают возможность применения ортофосфатов РЗЭ в биомедицинской сфере, например, в качестве люминесцентных маркеров опухолей.

Среди ортофосфатов редкоземельных элементов особое положение занимают фосфаты церия, что обусловлено возможностью существования церия в двух устойчивых степенях окисления, +3 и +4. Ортофосфаты Ce^{+3} со структурой монацита ($CePO_4$) и рабдофана ($CePO_4 \cdot xH_2O$) встречаются в природе в виде минералов и достаточно подробно изучены, в то время как сведения об ортофосфатах Ce^{+4} разрознены и ограничены, хотя первые упоминания о них появились еще в конце XIX века. Недостаток информации об этих соединениях обусловлен узким диапазоном условий их получения, вследствие склонности Ce^{+4} к восстановлению до Ce^{+3}, а также гидролиза Ce(IV) в водных средах с образованием чрезвычайно стабильного диоксида церия.

В настоящее время класс ортофосфатов церия(IV) включает в себя аморфные гидроортофосфаты, характеризующиеся наличием волокнистой микроструктуры, причины и условия формирования которой не определены, а также единичные известные кристаллические двойные и смешанные соли.

Состав и структура 10 кристаллических ортофосфатов церия(IV) достоверно установлены. Кристаллические ортофосфаты церия(IV), в структуре которых присутствуют каналы, рассматривают в качестве перспективных ионообменных материалов и сорбентов, пригодных в том числе для иммобилизации радиоактивных отходов.

Класс ближайших химических аналогов ортофосфатов церия(IV) – ортофосфатов тория(IV) и урана(IV) – включает в себя гораздо большее количество соединений с достоверно установленной структурой, и с каждым годом количество новых публикаций по данной тематике увеличивается. Наблюдаемый прогресс в области изучения ортофосфатов актинидов(IV) позволяет предположить существование ряда аналогичных еще неописанных ортофосфатов церия(IV). С другой стороны, синтез новых ортофосфатов церия(IV) со структурой, отличной от аналогов, а также установление условий формирования аморфных ортофосфатов церия(IV) могут существенно расширить существующие сведения не только о фосфатах лантанидов, но и о фосфатах актинидов.

Важным условием для направленного синтеза кристаллических ортофосфатов церия(IV) является использование реакционных сред с точно контролируемым анионным и катионным составом. С этой точки зрения удобным стартовым материалом могут являться аморфные ортофосфаты церия(IV), сведения о кристаллизации которых в литературе отсутствуют.

В связи с вышесказанным, актуальным является изучение химических и фазовых превращений, происходящих при формировании аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), анализ структуры и физико-химических свойств этих соединений.

Целью работы является установление закономерностей формирования аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV) и определение их структуры и физико-химических свойств.

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

1. Определение условий формирования, состава и микроструктуры аморфных церийфосфатных гелей при гидролизе церийфосфатных растворов, в т.ч. в присутствии минеральных кислот.
2. Синтез новых кристаллических ортофосфатов церия(IV) путем гидротермальной обработки церийфосфатных гелей, установление состава и структуры полученных соединений, анализ фазовых превращений в ходе высокотемпературного отжига новых кристаллических ортофосфатов церия(IV).
3. Анализ функциональных свойств материалов на основе аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются церийфосфатные растворы, аморфные ортофосфаты церия(IV), в т.ч. в форме монолитных гелей и аэрогелей, и кристаллические ортофосфаты церия(IV). Для получения кристаллических ортофосфатов церия(IV) использовали метод гидротермальной обработки церийфосфатных гелей в присутствии водных растворов аммиака, азотной, серной или ортофосфорной кислот.

Для определения состава и структуры ортофосфатов церия(IV) использовали порошковую рентгеновскую дифракцию (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА), растровую (РЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), малоугловое рассеяние рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУРН) излучения, термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА), масс-спектрометрический (МС) анализ газообразных продуктов, элементный CHNS анализ, низкотемпературную адсорбцию азота, гелиевую пикнометрию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (^{31}P ЯМР), фотолюминесцентную спектроскопию, электронную спектроскопию поглощения (ЭСП) и инфракрасную спектроскопию (ИК).

Для анализа функциональных свойств аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV) изучали их термическое поведение, сорбционные свойства, исследовали их солнцезащитные характеристики и токсичность по отношению к стволовым клеткам и клеткам соединительной ткани.

Научная новизна

1. Впервые определены условия формирования аморфных ортофосфатов церия(IV) при взаимодействии церийфосфатных растворов с водой и водными растворами минеральных кислот в зависимости от концентрации исходных церийсодержащих растворов и соотношений церийфосфатный раствор : гелирующий агент.
2. Определены фазовые превращения, происходящие при кристаллизации аморфных ортофосфатов церия(IV) в результате их гидротермальной или высокотемпературной обработки.
3. Синтезированы и структурно охарактеризованы ранее неизвестные кристаллические соединения $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и $Ce(OH)PO_4$. Показано, что термическое разложение $Ce(OH)PO_4$ сопровождается формированием не описанного ранее соединения $Ce_2O(PO_4)_2$, структура которого была успешно решена. Результаты определения кристаллических структур указанных соединений включены в международную базу данных CCDC.
4. Впервые определена степень извлечения радионуклидов Sr(II), Th(IV), Np(V) и U(VI) из водных растворов аморфным церийфосфатным гелем и кристаллическим ортофосфатом церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. В обоих случаях наибольшая степень извлечения (> 95%) в широком диапазоне pH зафиксирована для Th(IV).

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения ультралегких неорганических аэрогелей (ρ ~1.1 мг/см^3) на основе волокнистых аморфных ортофосфатов церия(IV).
2. Предложен оригинальный метод иммобилизации радионуклидов (на примере Th(IV)) путем *in situ* формирования сорбента – аморфного ортофосфата церия(IV) – непосредственно в жидких средах, содержащих радиоактивные отходы, при добавлении к ним церийфосфатного раствора. Показано, что гидроортофосфат ортофосфат церия(IV) состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ также может быть использован в качестве эффективного сорбента радионуклидов.
3. Разработан способ получения термоиндикатора на основе волокнистого аморфного ортофосфата церия(IV), допированного тербием, проявляющего люминесцентные свойства при нагревании до температур свыше 700°C.
4. Для оценки возможности использования аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(III) и (IV) в качестве компонентов солнцезащитной косметики впервые определены их значения солнцезащитного фактора и фактора защиты от ультрафиолетового излучения длинноволнового диапазона. Кристаллический ортофосфат церия(IV) состава $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ ввиду низкой цитотоксичности и высоких солнцезащитных характеристик рекомендован к использованию в косметических солнцезащитных материалах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Условия формирования монолитных церийфосфатных гелей, получаемых взаимодействием церийфосфатных растворов с водой или водными растворами минеральных кислот.

2. Метод получения ультралегких аэрогелей (плотностью до 1 мг/см^3) с заданной микроструктурой на основе волокнистых аморфных ортофосфатов церия(IV).

3. Способ получения новых кристаллических ортофосфатов церия(IV), $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и $Ce(OH)PO_4$, основанный на гидротермальной обработке церийфосфатных гелей в водных растворах аммиака или азотной кислоты, соответственно.

4. Способ получения нового оксоортофосфата церия(IV) $Ce_2O(PO_4)_2$ термолизом $Ce(OH)PO_4$.

5. Функциональные свойства аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV), включая сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам, биосовместимость (токсичность) по отношению к стволовым клеткам и клеткам соединительной ткани, а также солнцезащитные характеристики.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на конференции YUCOMAT 2014 (Херцег-Нови, 2014 г.), III Международной конференции стран СНГ “Золь-гель-2014” (Суздаль, 2014 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов–2017” (Москва, 2017 г.), IV и VII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2014 и 2017 гг.), Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии” (Москва, 2018 г.), X Международной научной конференции “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения” (Суздаль, 2018 г.), XII Всероссийской школе-конференции молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” (Иваново, 2019 г.), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (Москва, 2019 г.), European Conference on Neutron Scattering (Санкт-Петербург, 2019 г.). Часть результатов была получена при поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

Личный вклад автора

Основой диссертации стали результаты научных исследований, выполненных автором в 2013-2020 гг. на Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, разработке и реализации всех методов синтеза, включая разработку стратегий получения ультралегких материалов и синтеза новых кристаллических ортофосфатов церия(IV); в исследовании физико-химических свойств материалов, анализе и обработке экспериментальных результатов, в том числе проведении индексирования дифрактограмм и получении предварительных кристаллографических данных для новых структур, а также написании публикаций по теме диссертации. Ряд исследований был проведен совместно с коллегами из других организаций: анализ сорбционных свойств ортофосфатов церия(IV) по отношению к радионуклидам (к.х.н. А.Ю. Романчук, кафедра радиохимии Химического факультета МГУ), анализ токсичности орфтофосфатов церия(III) и (IV) (к.б.н. А.Л. Попов, ИТЭБ РАН) и определение их солнцезащитных характеристик (к.х.н. И.В. Колесник, Химический факультет МГУ), решение кристаллических структур (к.х.н. С.Я. Истомин, к.х.н. А.В. Миронов, Химический факультет МГУ), исследование кристаллических структур спектроскопией ^{31}P ЯМР (д.ф.-м.н. А.А. Гиппиус, С.В. Журенко, Физический факультет МГУ), анализ аэрогелей методом МУРН (Г.П. Копица, ПИЯФ НИЦ КИ, Д.А. Козлов, ФНМ МГУ), анализ гелей методом МУРР (к.ф.-м.н. С.В. Амарантов, ИК РАН).

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием взаимодополняющих методов физико-химического анализа и воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их согласованностью с литературными данными.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 29 научных работах автора, в том числе 9 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, одном патенте РФ и двух заявках на патент РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 151 странице машинописного текста, включая список литературы (245 наименований), 101 рисунок и 18 таблиц.

Основное содержание работы

Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

2. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из 7 разделов. В ***первом разделе*** представлены сведения о физико-химических свойствах ортофосфорной кислоты. ***Второй раздел*** посвящен классификации неорганических фосфатов.

В ***третьем разделе*** обсуждены электронное строение редкоземельных элементов (РЗЭ), в т.ч. церия, даны общие сведения об их физико-химических свойствах и областях практического применения фосфатов РЗЭ. В ***четвертом разделе*** представлены сведения о структуре и основных физико-химических свойствах ортофосфатов церия(III) – $CePO_4$ и $CePO_4 \cdot xH_2O$. ***Пятый раздел*** посвящен известным к настоящему времени аморфным и кристаллическим ортофосфатам церия(IV): гидроортофосфатам, двойным и смешанным солям. Обобщены сведения о способах получения аморфных ортофосфататов церия(IV) и их практическом применении в качестве сорбционных и ионообменных материалов. Описаны особенности кристаллического строения и методы синтеза всех известных к настоящему времени кристаллических ортофосфатов церия(IV). ***Шестой раздел*** посвящен обсуждению химических и структурных аналогий между ортофосфатами церия(IV) и ортофосфатами металлов 4 группы и актинидов. ***Седьмой раздел*** представляет собой краткое заключение из обзора литературы.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части, состоящей из 4 разделов, дан перечень используемых реагентов, описаны методы синтеза и анализа материалов, представлены методики проведения экспериментов. Приведено описание способов получения нанокристаллического диоксида церия с заданным размером частиц, процедуры получения церийфосфатных растворов и церийфосфатных гелей, а также методов синтеза кристаллических материалов в условиях гидротермальной или высокотемпературной обработки. Описаны условия сверхкритической сушки церийфосфатных гелей.

Аналитические методы, использованные при исследовании состава, структуры и свойств полученных материалов, включали порошковую рентгеновскую дифракцию, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, малоугловое рассеяние рентгеновского и нейтронного излучения, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса и др.

Описаны методики по исследованию сорбции радионуклидов ортофосфатами церия(IV), по определению факторов защиты от солнечного излучения, а также по определению токсичности ортофосфатов церия(IV) для клеточных линий.

4. Результаты и их обсуждение

Глава включает в себя 5 разделов. ***Первый раздел*** посвящен разработке способа получения и анализу церийфосфатных растворов, пригодных для получения церийфосфатных гелей. Во ***втором разделе*** описаны условия формирования и особенности микроструктуры церийфосфатных гелей, получаемых взаимодействием церийфосфатных растворов с водой или водными растворами минеральных кислот. В ***третьем разделе*** представлен анализ физико-химических свойств и функциональных характеристик аморфных ортофосфатов церия(IV), предложены способы получения материалов на их основе – ультралегких аэрогелей, сорбентов радионуклидов и люминесцентных термоиндикаторов. ***Четвертый раздел*** посвящен исследованию маршрутов кристаллизации церийфосфатных гелей в условиях гидротермальной обработки в средах различного состава. В ***пятом разделе*** обсуждены перспективные области практического применения кристаллических ортофосфатов церия(IV) – в качестве сорбентов радионуклидов и компонентов солнцезащитной косметики.

4.1. Синтез и исследование церийфосфатных растворов

Поскольку для направленного синтеза ортофосфатов церия(IV) важно работать с реакционными средами известного состава, был разработан метод получения церийфосфатных растворов, состоящий в растворении нанокристаллического диоксида церия в нагретой 85% ортофосфорной кислоте. В результате варьирования температуры, продолжительности нагрева, концентрации и размера наночастиц диоксида церия были определены условия способа получения церийфосфатного раствора, используемого для дальнейших экспериментов: $D_{ОКР}$ (CeO_2) = 5 нм, [Ce] = 0.1M, τ = 1 ч, t = 80°C. Проведена оценка растворимости наночастиц CeO_2 в выбранных условиях. Показано, что можно получить церийфосфатный раствор с максимальной концентрацией церия не менее 0.8 М, а растворимость нанодисперсного CeO_2 соответственно составляет не менее 14 г/100 мл H_3PO_4.

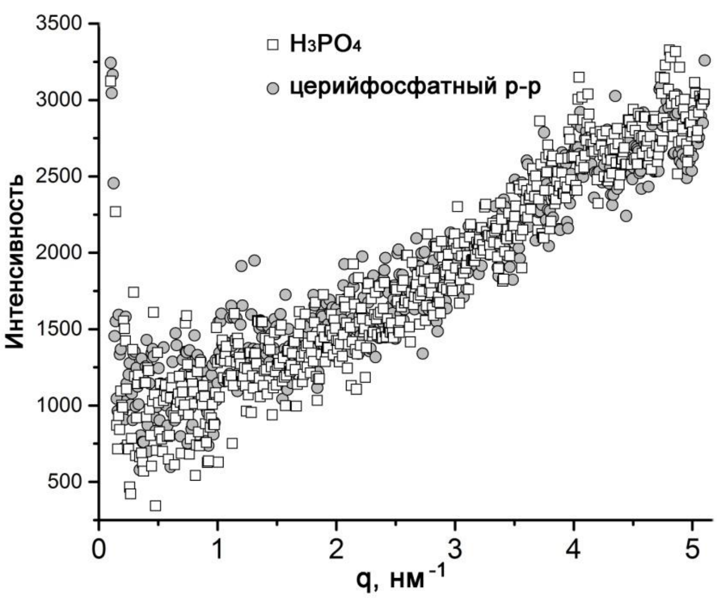


Рис. 1. Сравнение интенсивностей МУРР для церийфосфатного раствора и 85% раствора H_3PO_4 (контроль).

Согласно данным спектроскопии ^{31}P ЯМР в церийфосфатном растворе ([Ce] = 0.1 M) отсутствуют полифосфат-анионы, в отличие от растворов, нагретых до более высоких температур (120 и 155°C). Показано, что церийфосфатный раствор ([Ce] = 0.1 M), равно как и 85% ортофосфорная кислота, не рассеивает рентгеновское излучение в области переданных импульсов 0.2<q<5 нм$^{-1}$, что указывает на отсутствие в церийфосфатном растворе частиц с характеристическим размером d от 1.3 до 31 нм (см. рис. 1).

4.2. Синтез и исследование состава и структуры церийфосфатных гелей

При добавлении воды к церийфосфатному раствору происходит мгновенное помутнение раствора и формируется гель. Мы полагаем, что при добавлении воды к церийфосфатным растворам группы P-O-H ортофосфатных комплексов церия(IV) диссоциируют, образуя свободные ионы H_3O^+ и анионные дигидрофосфатные комплексы церия(IV). Будучи нуклеофилами, последние могут реагировать с другими аналогичными комплексами, образуя мостики Ce-[PO_4]-Ce, что является первой стадией формирования каркаса геля. Учитывая склонность Ce(IV) к гидролизу даже в сильнокислой среде, следует принимать во внимание и возможный процесс частичного гидролиза связей Ce-O-P при добавлении воды к церийфосфатному раствору, с последующим образованием связей Ce-O-H и Ce-O-Ce.

В качестве основного способа получения церийфосфатного геля использовали следующую методику: к 5 мл церийфосфатного раствора ([Ce] = 0.01-0.8 М) приливали при интенсивном перемешивании 35 мл дистиллированной воды. Образующийся церийфосфатный гель был монолитным.

Согласно данным РФА церийфосфатные гели являются преимущественно рентгеноаморфными, однако при ~7.5°2θ на дифрактограммах находится выраженный уширенный максимум, который может свидетельствовать о существовании в церийфосфатных гелях ближнего порядка с характеристическим расстоянием ~1.2 нм.

Дополнительно структуру гелей анализировали методом МУРР. Показано, что для гелей, синтезированных из церийфосфатных растворов с низкой концентрацией церия, более выражено рассеяние на индивидуальных частицах, в то время как для гелей, полученных из растворов с высокой концентрацией церия – от агрегатов, обладающих поверхностью раздела фаз с фрактальными свойствами (фрактальная размерность составляет 2.78, 2.83, 3.29 и 3.24 для гелей, полученных из растворов с [Ce] = 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 М, соответственно).

Согласно результатам РЭМ церийфосфатные гели, синтезированные из растворов с [Ce] = 0.1-0.8 М, имеют волокнистую микроструктуру, при этом средний диаметр волокон практически не зависит от концентрации исходного церийфосфатного раствора и в среднем составляет около 20 нм (см. рис. 2).

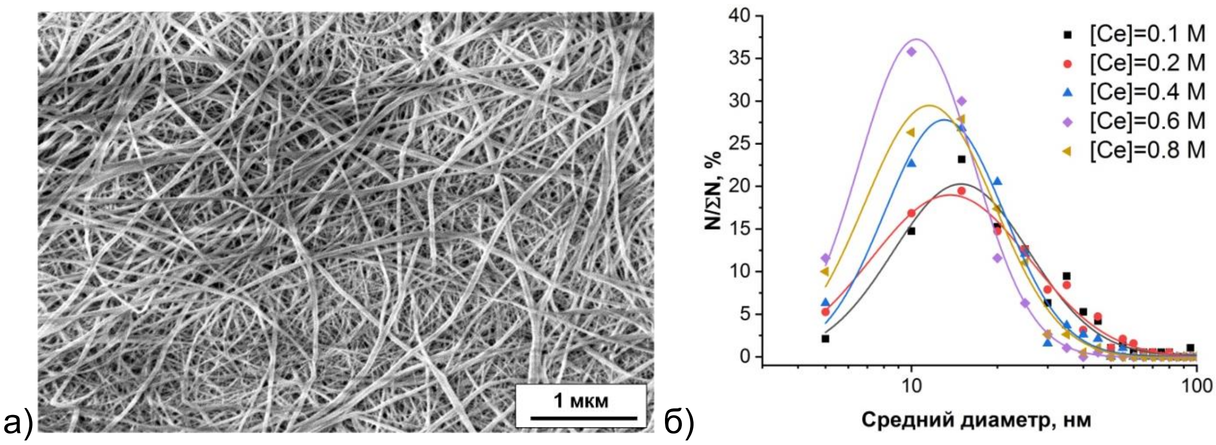


Рис. 2. а) Данные РЭМ для церийфосфатного ксерогеля, полученного из раствора с концентрацией церия 0.1 М. б) Распределение по диаметрам волокон церийфосфатных гелей, полученных из растворов с [Ce] = 0.1-0.8 М. Для статистического описания данных использовали логарифмически нормальную функцию.

Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами ПЭМ, которые также указывают на то, что волокна не являются полыми.

Анализ состава церийфосфатых ксерогелей проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры церийфосфатных ксерогелей, полученных из растворов с разной концентрацией церия (см. рис. 3), в целом идентичны друг другу, и характеризуются наличием двух слаборасщепленных полос поглощения в области 1100-900 $см^{-1}$ и 650-450 $см^{-1}$, отвечающих валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона, соответственно. Слабая полоса поглощения при 1235 $см^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям P-O-H или P=O. Полосы поглощения молекул воды, соответствующие валентным колебаниям O–H связи и деформационным колебаниям H–O–H, находятся в области 3650-2550 $см^{-1}$ и при 1630 $см^{-1}$, соответственно. Полоса в районе 415 $см^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям Ce-O.

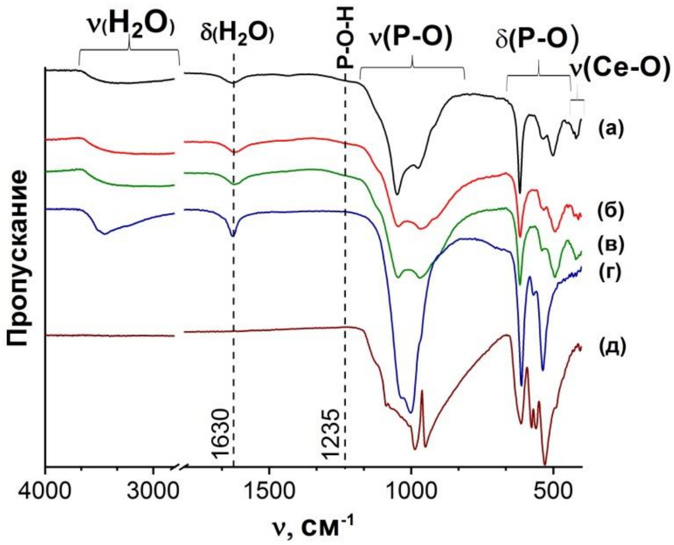


Рис. 3. ИК-спектры церийфосфатных ксерогелей, полученных при добавлении дистиллированной воды к церийфосфатным растворам с концентрацией церия: а) 0.1 М, б) 0.4 М, в) 0.8 М. Для сравнения представлены ИК-спектры стандартов – г) $CePO_4 \cdot xH_2O$ (рабдофан) и д) $CePO_4$ (монацит).

Термическое разложение церийфосфатных ксерогелей происходит в три стадии (см. рис. 4). По данным масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолиза на первой стадии (до ~400°C) происходит удаление физически и химически связанной воды, а потери массы, начинающиеся около 550°C и 850°C, отвечают выделению кислорода.

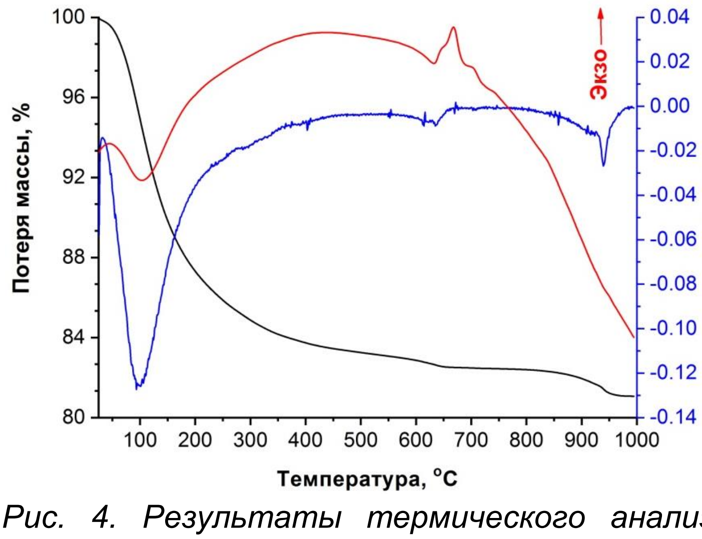


Рис. 4. Результаты термического анализа церийфосфатного ксерогеля, полученного из церийфосфатного раствора с концентрацией церия 0.8 М.

Для установления состава продуктов термолиза на высокотемпературных стадиях нами были проведены отжиги церийфосфатного ксерогеля при 500, 700 и 1000°C. На основании данных РФА продуктов отжига и МС анализа газообразных продуктов исходному церийфосфатному ксерогелю была приписана брутто-формула $\{CeP_{1.93}O_{6.83} \cdot 3.4H_2O\}$.

Предложена последовательность стадий термолиза церийфосфатного ксерогеля:

$$\{\mathrm{CeP_{1.93}O_{6.83}} \cdot 3.4\ \mathrm{H_2O}\}_{\text{аморф.}} \xrightarrow{500°\mathrm{C}} \{\mathrm{CeP}_x\mathrm{O_y}\}_{\text{аморф.}} + \mathrm{CeP_2O_7} + 3.4\ \mathrm{H_2O}\uparrow$$

$$\{\mathrm{CeP}_x\mathrm{O_y}\}_{\text{аморф.}} \xrightarrow{700°\mathrm{C}} \mathrm{CeP_2O_7} + \mathrm{CePO_4} + \mathrm{O_2}\uparrow$$

$$2\mathrm{CeP_2O_7} \xrightarrow{1000°\mathrm{C}} \mathrm{CePO_4} + \mathrm{CeP_3O_9} + 0.5\ \mathrm{O_2}\uparrow$$

Согласно данным РЭМ церийфосфатные ксерогели в процессе отжига сохраняют волокнистую структуру вплоть до температур около 700°C. При более высоких температурах волокна превращаются в изотропные агрегированные частицы (см. рис. 5).

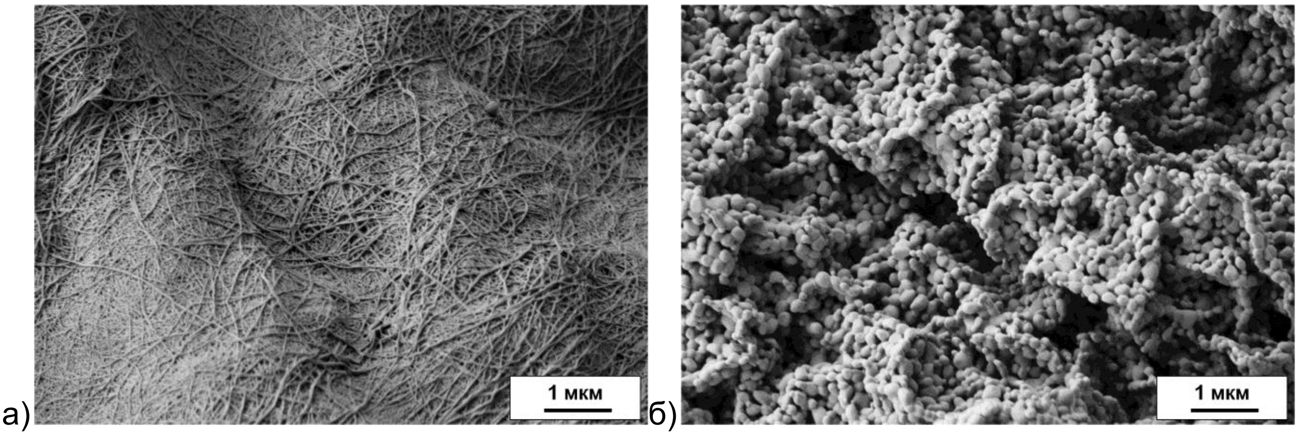


Рис. 5. Данные РЭМ для церийфосфатного ксерогеля, полученного из церийфосфатного раствора с концентрацией церия 0.1 М и отожженного а) при 600°C, б) при 1000°C.

Для изучения особенностей взаимодействия церийфосфатных растворов с пероксидом водорода к церийфосфатному раствору добавляли 1 %, 4 % или 12 % водный раствор H_2O_2, мольное соотношение CeO_2 : H_2O_2 составляло 1:1.3, 1:5 и 1:16, соответственно. Нагрев растворов при 90°C приводил к выделению кислорода и формированию осадков, которые, согласно данным РФА, независимо от используемой концентрации пероксида водорода, имеют одинаковый состав и представляют собой монацит $CePO_4$. Формирование безводного ортофосфата церия осаждением из водного церийфосфатного раствора при низкой температуре является достаточно необычным, поскольку синтез $CePO_4$ со структурой монацита проводят либо в условиях, исключающих присутствие воды, либо в гидротермальных средах при высоких температурах. Полученный результат косвенно подтверждает тот факт, что молекулы воды не встраиваются во внутреннюю координационную сферу комплексов ортофосфатов церия(IV) в процессе гелеобразования.

Установлено, что формирование церийфосфатного геля происходит не только при взаимодействии церийфосфатного раствора с водой, но и при смешении с водными растворами минеральных кислот, при этом процесс формирования гелей становится более длительным. Можно предположить, что использование вместо воды растворов минеральных кислот влияет на скорость гидролиза Ce(IV) и степень диссоциации ортофосфатных комплексов церия(IV) в растворе, уменьшая тем самым концентрацию нуклеофильных дигидрофосфат-анионов в реакционной среде, что в итоге приводит к более медленному процессу формирования каркаса геля.

Для установления того, как использование минеральных кислот вместо воды будет влиять на процесс гелеобразования, была приготовлена серия церийфосфатных растворов с [Ce] = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 М. К этим растворам добавляли дистиллированную воду, либо 3 М водные растворы азотной или ортофосфорной кислот, либо 2 М водный раствор серной кислоты (предварительные эксперименты показали, что при использовании растворов серной кислоты более высокой концентрации гель не образуется в течение минимум нескольких недель).

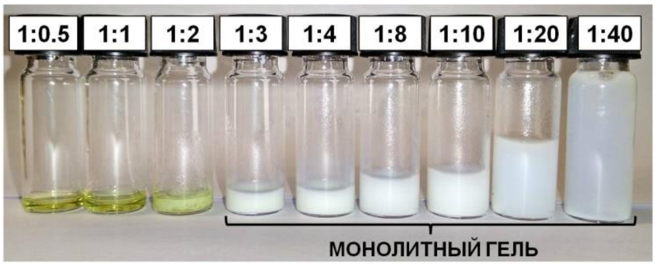


Рис. 6. Внешний вид продуктов, получаемых при смешении 0.6 М церийфосфатного раствора с 3 М раствором HNO_3 в различных объемных соотношениях через сутки после смешения.

При добавлении растворов азотной или ортофосфорной кислот процесс формирования монолитного геля преимущественно происходил в течение суток. При использовании раствора серной кислоты гель формировался в течение нескольких дней.

Для определения минимального и максимального объемного соотношения между церийфосфатным раствором и добавляемым к нему раствором кислоты или воды, необходимых для образования монолитного геля, объемное соотношение «церифосфатный раствор:добавляемый реагент» варьировали от 1:0.5 до 1:100 (см. рис. 6).

При использовании 3 М H_3PO_4 или 3 М HNO_3 монолитный гель формировался в широком диапазоне концентраций исходных растворов и объемных соотношений церийфосфатный раствор:раствор кислоты (вплоть до 1:50 и 1:40 соответственно) (см. рис. 7а-б). При добавлении дистиллированной воды к церийфосфатному раствору получить монолитный гель удалось при использовании объемных соотношений 1:3 – 1:8, независимо от концентрации церийфосфатного раствора (см. рис. 7в). При добавлении 2 М раствора H_2SO_4 к церийфосфатному раствору монолитный гель формировался только в узком диапазоне концентраций исходных растворов (см. рис. 7г). По всей видимости, различия в процессе гелеобразования при использовании HNO_3 и H_2SO_4 можно объяснить тем, что нитрат-ионы являются слабыми комплексообразующими агентами, в то время как сульфат-ионы могут конкурировать с фосфат-ионами в образовании комплексов с церием.

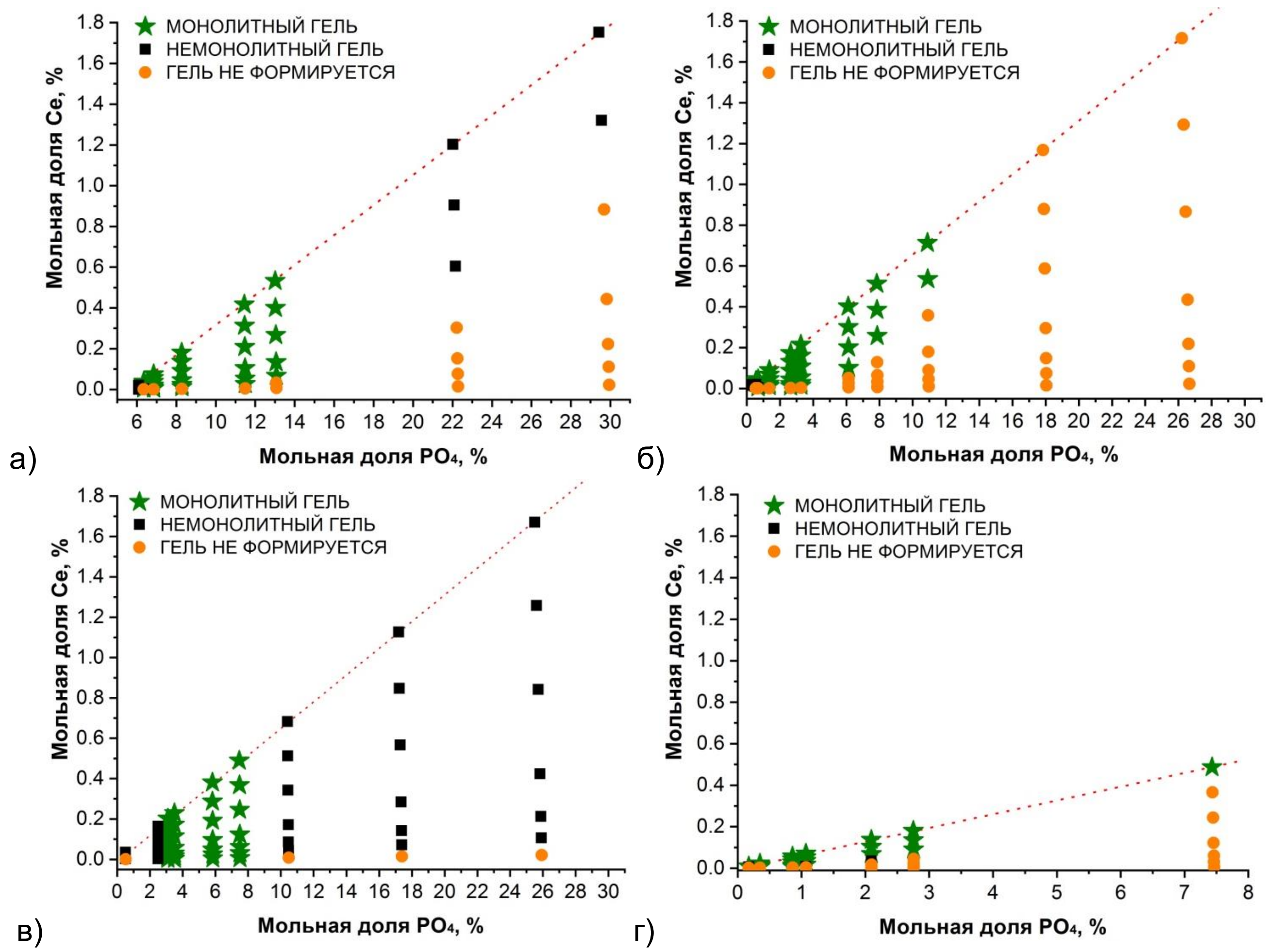


Рис. 7. Условия формирования монолитных церийфосфатных гелей в зависимости от мольных соотношений церия и фосфата в реакционной смеси. Растворы для гелирования: а) 3 М H_3PO_4, б) 3 М HNO_3, в) H_2O, г) 2 М H_2SO_4. Красная штриховая линия обозначает максимально достижимую концентрацию церия в реакционной смеси.

4.3. Создание новых материалов на основе церийфосфатных гелей

4.3.1. Ультралегкие материалы

Способность каркаса церийфосфатного геля удерживать большое количество жидкости (на 1 атом церия в монолитном геле, полученном смешением 0.1 М церийфосфатного раствора с 3 М раствором H_3PO_4 в объемном соотношении 1:50, приходится до 20 000 молекул воды) может быть использована для получения ультралегких материалов – аэрогелей.

Поскольку использование водных растворов H_3PO_4 и HNO_3 позволило получить наиболее объемистые монолитные гели, именно эти кислоты были выбраны для последующего синтеза церийфосфатных аэрогелей.

Для приготовления серии аэрогелей использовали монолитные гели, получаемые смешением церийфосфатного раствора ([Ce] = 0.1 М) с 3 М водным раствором HNO_3 в объемном соотношении церийфосфатный раствор: раствор кислоты = 1:8 и 1:20, либо с 3 М водным раствором H_3PO_4 в объемном соотношении церийфосфатный раствор:раствор кислоты = 1:8, 1:20 и 1:50.

После замены растворителя на ацетонитрил образцы подвергали сверхкритической сушке в CO_2. Сверхкритическая сушка в CO_2 привела к успешному получению монолитных аэрогелей (см. рис. 8). Геометрическая плотность аэрогелей составила от 5.5 мг/см^3 для образцов, полученных при использовании объемного соотношения церийфосфатный раствор:раствор кислоты = 1:8, до 1.1 мг/см^3 – для образца с максимальным содержанием раствора кислоты. Это значение плотности является рекордным для неорганических аэрогелей, получаемых золь-гель методом. Скелетная плотность аэрогелей составила около 2.98 г/см^3, пористость – свыше 99%.

Рис. 8. Внешний вид аэрогеля с плотностью 1.1 мг/см^3.

Общий вид ИК-спектров всех аэрогелей идентичен и является характерным для ортофосфатов редкоземельных элементов. Согласно данным РСМА мольное отношение Ce:P во всех исследуемых аэрогелях составило ~1:2. По данным РЭМ и ПЭМ, аэрогели состоят из хаотически переплетенных волокон со средним диаметром около 40 нм, которые образованы более тонкими волокнами вплоть до 5 нм. По данным МУРН значения R_g аэрогелей находятся в хорошем соответствии с размерами волокон, определенных из данных РЭМ и ПЭМ.

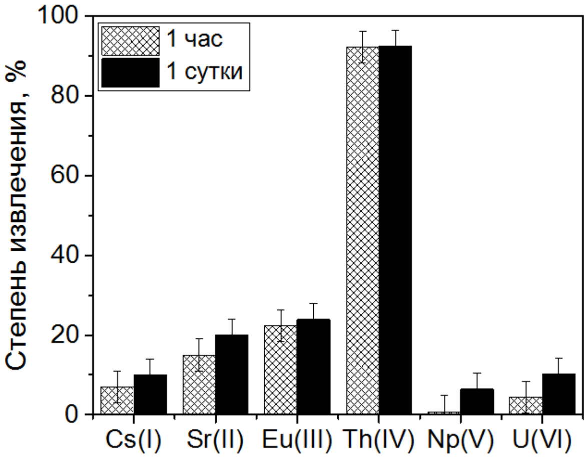
Величины удельной поверхности аэрогелей различаются незначительно и составляют около 60 м^2/г, при этом увеличение объемного соотношения церийфосфатный раствор:раствор кислоты от 1:8 до 1:20 при синтезе лиогелей приводит к существенному росту удельного объема пор в получаемых аэрогелях, о чем свидетельствует увеличение абсолютных величин адсорбции в области высоких парциальных давлений и величины капиллярно-конденсационного гистерезиса.

4.3.2. Материалы для иммобилизации радиоактивных элементов из водных растворов

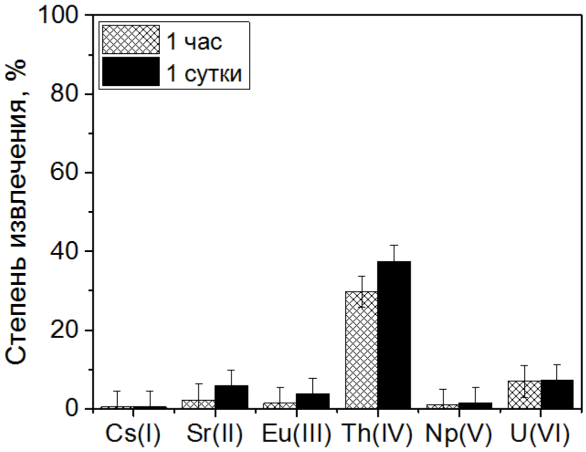
Поскольку взаимодействие церийфосфатного раствора с водой и водными растворами минеральных кислот приводит к гелеобразованию, была исследована возможность извлечения радионуклидов из водных растворов путем *in situ* формирования аморфного ортофосфата церия(IV) в радиоактивном растворе.

В качестве модельных радиоактивных растворов использовали воду и 3 М раствор азотной кислоты, содержащие ^{137}Cs(I), ^{90}Sr(II), ^{152}Eu(III), ^{232,234}Th(IV), ^{237}Np(V) или ^{232,233}U(VI). Концентрации радионуклидов составили [Cs, Sr, Eu] = $1\cdot10^{-3}$ М, [Np] = $2\cdot10^{-6}$ М, [Th] = $1\cdot10^{-7}$ М, [U] = $3\cdot10^{-7}$ М. В ходе эксперимента к каждому из радиоактивных растворов объемом 20 мл добавляли 1 мл церийфосфатного раствора ([Ce] = 0.1 М). Образовавшуюся суспензию тщательно перемешивали. Спустя 1 час либо 1 сутки после взаимодействия растворов суспензию центрифугировали и определяли остаточную радиоактивность маточного раствора.

Было обнаружено, что степень извлечения радионуклидов практически не зависит от длительности выдерживания суспензий (см. рис. 9). Степень извлечения радионуклидов из раствора азотной кислоты в целом ниже, чем из водной среды, при этом в обоих случаях максимальное извлечение наблюдалось для Th(IV) (см. рис. 9). Поскольку степень извлечения тория была максимальной, аналогичным образом была проанализирована степень извлечения тория из растворов реальных радиоактивных отходов, которая оказалась существенно выше, чем при использовании стандартных сорбентов – глин.



а)



б)

Рис. 9. Степень извлечения радионуклидов из а) водных растворов, б) растворов 3 М HNO_3 спустя 1 час либо 1 сутки после добавления к ним церийфосфатного раствора.

Важной практической задачей в ядерной промышленности является не только извлечение радионуклидов, но и их захоронение. Отжиг при 1200°С в течение 4 ч церийфосфатного геля, сформировавшегося в водной среде с торием, позволил получить однофазный монацит – стабильную матрицу для захоронения радиоактивных веществ.

4.2.3. Люминесцентные термоиндикаторы

Поскольку при термическом разложении церийфосфатных гелей при температурах около 700 градусов и выше происходит восстановление Ce^{+4} до Ce^{+3} и формирование $CePO_4$ (монацит), мы предположили, что тербий-содержащий церийфосфатный гель будет люминесцировать при температурах свыше 700°С из-за эмиссии катионов Tb^{+3} в результате переноса энергии с Ce^{+3}

Синтез геля осуществляли по стандартной методике, перед добавлением CeO_2 в концентрированную ортофосфорную кислоту в ней предварительно растворяли навеску Tb_4O_7. Гель, сформировавшийся после смешения этого раствора с водой, высушивали под прессом при 60°С в течение суток. В результате получали образец с толщиной, сравнимой с толщиной листа бумаги. Церийфосфатная бумага, содержащая тербий, не люминесцирует при

УФ-облучении (λ = 254 нм), однако после нагрева материала до 700°C и выше наблюдалось яркое зеленое свечение (см. рис. 10). Таким образом, полученный материал может быть использован для детектирования перегрева деталей или конструкций.

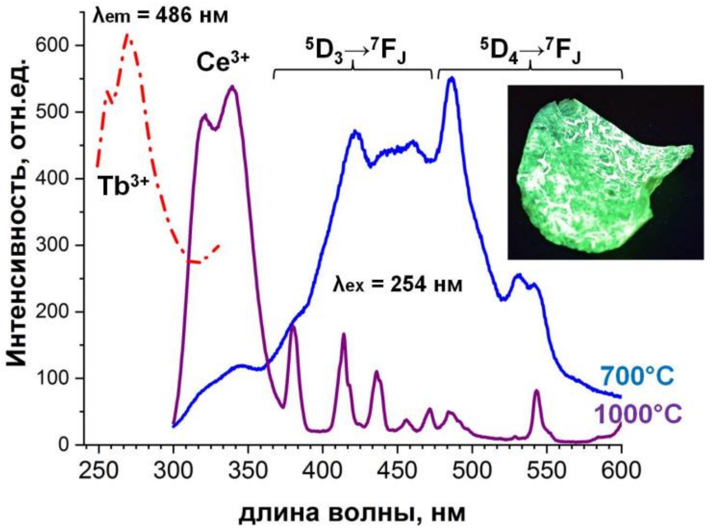


Рис. 10. Спектры испускания и возбуждения церийфосфатного ксерогеля, содержащего тербий, после отжига при 700°C и 1000°C. На вставке: внешний вид отожженного при 700°C ксерогеля при облучении λ = 254 нм.

4.4. Кристаллизация церийфосфатных гелей в условиях гидротермальной обработки

4.4.1. Кристаллизация церийфосфатных гелей в среде ортофосфорной кислоты

С целью изучения фазовых превращений при кристаллизации церийфосфатных гелей проводили их гидротермальную обработку в средах различного состава.

К церийфосфатному раствору ([Ce] = 0.1 М) при интенсивном перемешивании добавляли либо 35 мл воды, либо 35 мл водного раствора аммиака различной концентрации (0.01÷3 М), либо 35 мл 3 М раствора азотной кислоты или 35 мл 2 М раствора серной кислоты. Реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток.

По данным РФА, в результате смешения церийфосфатного раствора с водой и последующей гидротермальной обработки образовавшегося геля кристаллизуется фаза $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Аналогичный продукт формируется и при гидротермальной обработке церийфосфатных гелей, полученных при смешении церийфосфатного раствора с растворами кислот или со слабоконцентрированным раствором аммиака (0.01 М). При использовании концентраций аммиака выше 2 М происходило формирование фазы $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2(H_2O)$. Синтезы с растворами аммиака концентраций 0.1 – 2 М приводили к кристаллизации фазы, отсутствующей в базе данных ICDD.

По данным РСА, новая фаза изоструктурна $NH_4Th_2(PO_4)_3$ и ее состав соответствует формуле $NH_4Ce_2(PO_4)_3$. Химический состав фазы был дополнительно подтвержден методом РСМА, который показал, что соотношение P:Ce равно 3:2, и CHN-анализом, согласно которому содержание азота составило 2.0 мас.%, а содержание водорода – 1.1 мас.%.

Кристаллическая структура $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ представлена на рис. 11. В ней каждый атом Ce координирован с 9 атомами кислорода, принадлежащими тетраэдрам PO_4. Вдоль оси *c* расположены крупные каналы (5.07 Å × 3.79 Å), занятые катионами NH_4^+. Параметры элементарной ячейки составили a = 17.4719(4) Å, b = 6.7693(1) Å, c = 7.9929(1) Å, β = 102.873(1)°, V = 921.57(4) $Å^3$, Z = 4, пр.гр. *C*2/*c* (χ^2 = 1.04, R_p = 0.016, R_{wp} = 0.020).

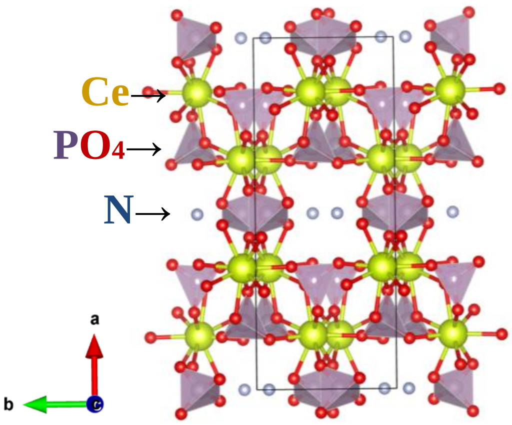


Рис. 11. Кристаллическая структура $NH_4Ce_2(PO_4)_3$, представленная вдоль оси с.

На спектре ^{31}P ЯМР для $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ присутствует один относительно узкий пик. Была проведена его деконволюция суммой двух пиков с отношением интегральных интенсивностей 1:2.18, что довольно близко к коэффициенту кратности (1:2) двух неэквивалентных кристаллографических позиций фосфора в кристаллической структуре $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и хорошо согласуется с результатами уточнения структуры.

Особый интерес представляло сопоставление термического поведения изоструктурных соединений $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и $NH_4Th_2(PO_4)_3$. Согласно полученным данным, зависимость потери массы $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ от температуры значительно отличается от аналогичной зависимости для $NH_4Th_2(PO_4)_3$. Термическое разложение $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ начинается уже при температурах около 400°C и идет в несколько стадий (см. рис. 12). Предположительно, такое различие в термическом поведении фаз $NH_4Th_2(PO_4)_3$ и $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ связано с изменением степени окисления церия в ходе отжига. Согласно результатам РФА продукты, полученные отжигом $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ при 430°C и 520°C, сохраняют основной структурный мотив с $NH_4Ce_2(PO_4)_3$. По всей видимости, в процессе термолиза $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ происходит удаление молекул NH_3 и воды с сохранением исходной структуры. Восстановление церия(IV) до церия(III) в ходе термолиза фазы $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ подтверждено данными РФА, в соответствии с которыми при температуре 850°C формируется фаза $CePO_4$ со структурой монацита.

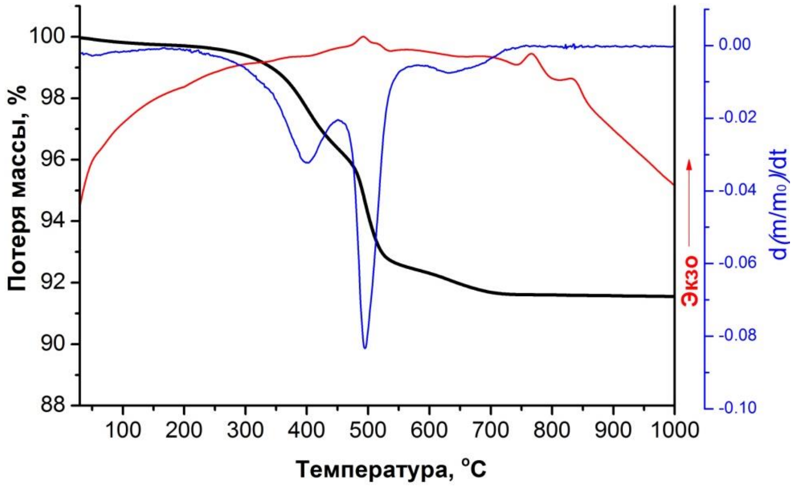


Рис. 12. Результаты термического анализа фазы $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ на воздухе.

4.4.2. Кристаллизация очищенных церийфосфатных гелей

С целью изучения фазовых превращений при кристаллизации церийфосфатных гелей в отсутствии свободной ортофосфорной кислоты, гидротермальной обработке подвергали гели, очищенные от ее избытка В качестве реакционных сред использовали те же растворы минеральных кислот и аммиака, что и в предыдущем разделе.

К церийфосфатному раствору с [Ce] = 0.1 М при интенсивном перемешивании добавляли 35 мл воды. Полученный гель очищали от избытка ортофосфорной кислоты путем многократной промывки с промежуточным центрифугированием. Гелеобразный осадок заливали 35 мл 1.85 М раствора ортофосфорной кислоты, либо 0.1 М раствора аммиака, либо 3 М раствора азотной или серной кислоты. Отметим, что концентрацию ортофосфорной кислоты равную 1.85 М выбирали из тех соображений, чтобы она совпадала с концентрацией кислоты в исходном неочищенном геле. Затем реакционные смеси подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток.

Согласно данным РФА, состав продукта гидротермальной обработки геля в среде 1.85 М ортофосфорной кислоты совпадает с составом продукта гидротермальной обработки неочищенного церийфосфатного геля и представляет собой $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Отметим, что гидротермальная обработка очищенного церийфосфатного геля в воде не приводила к кристаллизации каких-либо фаз. Продуктом гидротермальной обработки церийфосфатного геля в среде 3 М H_2SO_4 являлся $Ce(SO_4)_2$. Использование растворов серной кислоты меньшей концентрации приводило к растворению геля. Обработка очищенного церийфосфатного геля в среде 0.1 М раствора аммиака привела к формированию смеси аморфной фазы и CeO_2, а в среде 3 М раствора азотной кислоты – к кристаллизации неизвестной фазы, отсутствующей в базе данных ICDD.

Дифрактограмма образца, полученного при добавлении к очищенному диализом гелю 3 М раствора азотной кислоты и последующей гидротермальной обработкой при 180°C, была проиндексирована в пространственной группе *Cmce* с параметрами элементарной ячейки, близкими к параметрам $Th(OH)PO_4$. По результатам РСА (χ^2 = 2.12 R_p = 0.020, R_{wp} = 0.043) новая фаза представляет собой $Ce(OH)PO_4$ (*a* = 6.9691(3) Å, *b* = 9.0655(4) Å, *c* = 12.2214(4) Å, V = 772.13(8) Å^3, Z = 8).

Твердотельный ^{31}P ЯМР спектр $Ce(OH)PO_4$, зарегистрированный при комнатной температуре, характеризуется наличием одного относительно узкого (полная ширина на полувысоте = 11.6 кГц) и слегка асимметричного пика. Его описание позволило вычислить изотропный химический сдвиг, равный –14.7 м.д., что согласуется с немагнитным состоянием $4f^0$ иона Ce(IV). Данные ^{31}P ЯМР находятся в хорошем соответствии с данными РСА для $Ce(OH)PO_4$.

Термическое разложение $Ce(OH)PO_4$ проходит в две стадии: при 100÷300°C и 600÷700°C (см. рис. 13). Согласно результатам МС анализа газообразных продуктов термолиза на первой стадии теряется вода, на второй стадии выделяется кислород. Образование однофазного $CePO_4$ со структурой монацита в результате отжига при 1000°С подтверждено данными РФА.

Данные термического анализа позволяют предположить, что при температуре ~300°С формируется соединение с брутто-формулой $Ce_2P_2O_9$:

$$2\mathrm{Ce(OH)PO_4} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Ce_2P_2O_9} + \mathrm{H_2O}\uparrow$$

Для анализа фазовых превращений в ходе термолиза был выполнен отжиг $Ce(OH)PO_4$ при 400°С в течение 2 ч на воздухе. Согласно результатам РФА, продукт отжига представляет собой смесь неизвестной фазы и монацита. Формирование монацита в качестве примеси к неидентифицированной фазе, предположительно содержащей церий(IV), вероятно обусловлено выделением кислорода при термическом разложении $Ce(OH)PO_4$ при более низких температурах. Примесь монацита наблюдали даже в продукте отжига $Ce(OH)PO_4$ при 300°С в течение 2 ч в токе кислорода. В то же время, в последнем случае содержание монацита оказалось сравнительно невелико, что позволило решить структуру новой фазы.

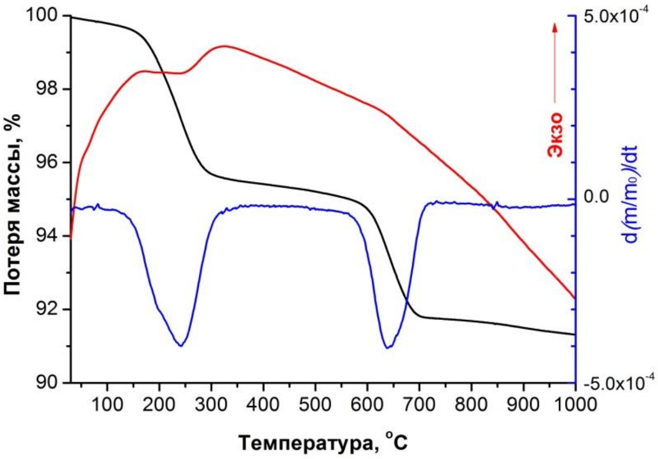


Рис. 13. Термическое разложение $Ce(OH)PO_4$ на воздухе.

Новое соединение представляет собой оксофосфат церия $Ce_2O(PO_4)_2$, изоструктурный $Th_2O(PO_4)_2$. Совместный анализ структур $Ce(OH)PO_4$ и $Ce_2O(PO_4)_2$ доказывает, что они близки друг другу (см. рис. 14). Параметры элементарной ячейки $Ce_2O(PO_4)_2$ составили: a = 7.0220(4) Å, b = 8.9894(5) Å, c = 12.544(1) Å, V = 791.8(1) Å^3, Z = 4, пр.гр. *Cmce* (χ^2 = 10.1, R_p = 0.018, R_{wp} = 0.025).

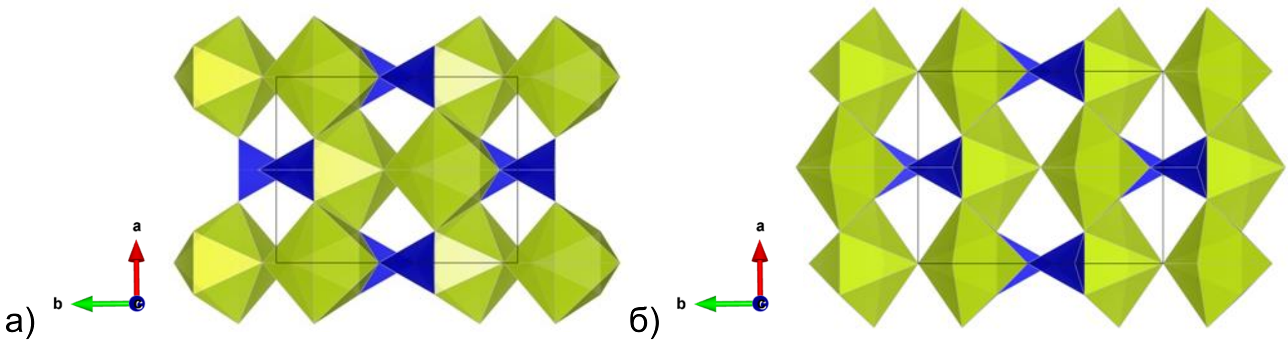


Рис. 14. Структура а) $Ce(OH)PO_4$, б) $Ce_2O(PO_4)_2$. Полиэдры CeO_n (n=8 и 7 для $Ce(OH)PO_4$ и $Ce_2O(PO_4)_2$, соответственно) обозначены желто-зеленым цветом, атомы фосфора находятся внутри тетраэдров PO_4, обозначенных синим цветом.

Удаление воды из кристаллической структуры $Ce(OH)PO_4$ приводит к уменьшению координационного числа Ce^{+4} от 8 до 7 (в структуре $Ce_2O(PO_4)_2$), вследствие чего полиэдры CeO_7 соединяются друг с другом посредством ребер и вершин.

4.5. Некоторые области практического применения кристаллических ортофосфатов церия(IV)

4.5.1. Сорбенты радиоактивных элементов

При гидротермальной обработке церийфосфатного геля формируется соединение состава $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Важно, что отжиг $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, также как и отжиг церийфосфатного геля, приводит к формированию $CePO_4$ – стабильной матрицы для захоронения радиоактивных отходов.

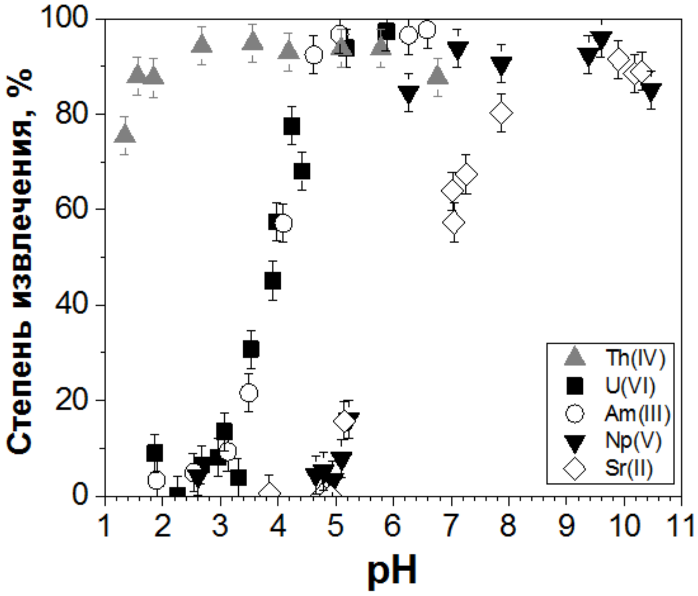


Рис.15. Зависимость степени извлечения Sr(II), Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI) от pH суспензии, содержащей $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$.

Нами была исследована эффективность сорбции на $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ из водных растворов, содержащих ^{90}Sr(II), ^{241}Am(III), ^{234}Th(IV), ^{239}Np(V) или ^{232,233}U(VI), в диапазоне pH 1-11.

Можно видеть (см. рис. 15), что максимальное извлечение радионуклидов наблюдается при разных pH, при этом в каждом случае степень извлечения достигает более 95%, несмотря на относительно низкую концентрацию сорбента (0.27 г/л) и его небольшую удельную поверхность (6 $м^2$/г). Для выявления степени связывания радионуклидов с сорбентом были проведены эксперименты по определению обратимости сорбции радионуклидов при pH 1.3. Количественное выщелачивание происходило в течение нескольких часов, что свидетельствует о сорбции ^{90}Sr(II), ^{241}Am(III), ^{234}Th(IV), ^{239}Np(V) и ^{232,233}U(VI) лишь на поверхности материала.

4.5.2. Компоненты солнцезащитной косметики

В литературе некоторые кристаллические ортофосфаты церия(III) и (IV) позиционируют в качестве перспективных компонентов солнцезащитных средств благодаря их низкой фотокаталитической активности. Однако до сих пор отсутствуют сведения о ключевых солнцезащитных характеристиках подобных материалов – солнцезащитном факторе (SPF) и факторе защиты от УФ-А изучения (UVAPF).

Величины SPF и UVAPF определяли для двух кристаллических ортофосфатов церия(IV) – $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ и $CePO_4(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, $CePO_4$ (монацит), полученного отжигом $CePO_4(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ при 1000°C, а также для аморфного церийфосфатного ксерогеля. В качестве образца сравнения использовали нанокристаллический диоксид церия. Измерения осуществляли в соответствии с международным стандартом ГОСТ ISO 24443-2016.

Рассчитанные величины SPF и UVAPF для исследуемых образцов сравнимы со значениями традиционных неорганических УФ-фильтров, солнцезащитные характеристики $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ совпадают с таковыми для коммерческого анатаза.

Для определения ширины запрещенной зоны полученных ортофосфатов церия использовали уравнение Кубелки-Мунка: $F = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Из графиков зависимости $(F \cdot h\nu)^{1/2}$ от hν (для непрямого перехода) или $(F \cdot h\nu)^2$ от hν (для прямого перехода) определяли значения оптической ширины запрещенной зоны образцов (см. Табл. 1).

Табл. 1. Солнцезащитный фактор, фактор защиты от УФ-А изучения и оптическая ширина запрещенной зоны ортофосфатов церия(III) и (IV).

Образец	SPF	UVAPF	UVAPF/SPF	Eg непр., эВ	Eg прям., эВ
$NH_4Ce_2(PO_4)_3$	2.7	2.5	0.9	2.5	2.9
$Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$	2.4	2.0	0.8	2.6	3.2
Ксерогель	2.1	1.7	0.8	2.6	3.0
$CePO_4$	1.0	1.0	1.0	2.3	2.9
CeO_2	3.2	2.3	0.7	2.6	3.0
TiO_2 (анатаз)	2.7	2.5	0.9	3.2 [1]	
TiO_2 (рутил)	3.1	3.1	1.0	3.0 [1]	

[1] – Kolesnik I. V. et al. // Crystals. 2019. Vol. 9, № 7. p. 332-343.

Отсутствие токсичности у веществ, используемых в косметических препаратах, является крайне важным параметром. В литературе сведения о токсичности ортофосфатов церия(III) и (IV) до сих пор не были приведены.

Оценку токсичности проводили для $NH_4Ce_2(PO_4)_3$, $CePO_4(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, монацита $CePO_4$ и аморфного церийфосфатного ксерогеля.

Исследование митохондриальной активности стволовых клеток пульпы зуба с помощью МТТ-теста показало, что все образцы, кроме церийфосфатного ксерогеля, оказывают стимулирующее влияние на пролиферативную активность стволовых клеток пульпы зуба. Церийфосфатный ксерогель в максимальной концентрации 1 мг/мл достоверно снижал жизнеспособность клеток, а в более низких концентрациях оказывал стимулирующее действие. Такое различие может быть связано с механическим воздействием церийфосфатного ксерогеля на клетки.

Аналогичное исследование с использованием фибробластов мыши линии NCTC L929 показало отсутствие значимых различий между опытной и контрольной группой клеток. Отметим, что воздействие церийфосфатного ксерогеля на фибробласты мыши носило тот же характер, что и в случае стволовых клеток пульпы зуба. Это может свидетельствовать об умеренной токсичности данного образца. Остальные образцы – $NH_4Ce_2(PO_4)_3$,

$CePO_4(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и $CePO_4$ – продемонстрировали отсутствие токсичности в диапазоне исследованных концентраций (0.125 – 1 мг/мл).

Дополнительно была проведена оценка жизнеспособности клеточной культуры мышиных фибробластов линии NCTC L929 с использованием дифференциального окрашивания. Полученные результаты в целом согласуются с данными МТТ-теста.

Таким образом, кристаллические ортофосфаты церия $NH_4Ce_2(PO_4)_3$, $CePO_4(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и $CePO_4$ являются нетоксичными для культур клеток млекопитающих в концентрациях до 1 мг/мл, что позволяет их отнести к классу относительно безвредных веществ. Совокупность данных, полученных по результатам исследования солнцезащитных характеристик и токсичности, свидетельствует о перспективности использования $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ в солнцезащитных косметических препаратах.

5. Заключение

Основным итогом проделанной работы является расширение существующих представлений об аморфных и кристаллических ортофосфатах церия(IV), получение новых знаний о химии четырехвалентного церия. Проведенные при составлении обзора литературы аналогии с ортофосфатами тория(IV) и урана(IV) позволили предположить существование еще не известных ортофосфатов церия(IV), несколько из которых были экспериментально получены в рамках данной диссертации. Можно с уверенностью утверждать, что в будущем за счет развития синтетических подходов количество представителей класса ортофосфатов церия(IV) будет только расти. Данная работа является первым шагом в этом направлении.

Помимо фундаментальных аспектов, работа имеет ряд практически важных приложений. Ключевым стимулом к разработке новых материалов на основе аморфных ортофосфатов церия(IV) стала их уникальная микроструктура, представляющая собой переплетенные неорганические волокна с большим коэффициентом анизотропии. В настоящее время для получения подобных одномерных материалов обычно применяют технически трудоемкие методы синтеза, например, электроспиннинг, а не обычный золь-гель метод, использованный в данной работе. Попытки контролировать процесс зарождения и роста волокон в ходе синтеза, включающего в себя гелирование церийфосфатного раствора, привели в конечном итоге к разработке способа получения ультралегких аэрогелей, имеющих рекордную для неорганических материалов плотность. Свойство церийфосфатного раствора формировать гели при взаимодействии с водой и сорбционные свойства последних стали ключевыми при разработке способа извлечения радионуклидов из водных сред, а изменение степени окисления церия с +4 до +3 и формирование матрицы монацита в процессе отжига ортофосфатов церия(IV) позволило предложить решение и для захоронения извлеченных элементов. Последнее свойство также стало определяющим в создании прототипа термоиндикатора на основе аморфных ортофосфатов церия(IV).

Были предложены области практических применений кристаллических ортофосфатов церия(IV). Исследования, выполненные в этом направлении, позволили позиционировать кристаллические ортофосфаты церия(IV) в качестве перспективных сорбентов радионуклидов и компонентов солнцезащитной косметики.

Таким образом, в рамках диссертационной работы впервые проведено систематическое изучение закономерностей формирования аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(IV). Анализ физико-химических свойств полученных соединений позволил предложить ряд новых материалов на их основе, включая ультралегкие аэрогели, люминесцентные термоиндикаторы, сорбенты радиоактивных элементов и УФ-фильтры.

6. Выводы

1. Установлены условия формирования монолитных церийфосфатных гелей при смешении церийфосфатных растворов ([Ce] = 0.01–0.8 М) с водой и водными растворами минеральных кислот (H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_4). Выявлено, что вне зависимости от концентрации исходных церийфосфатных растворов гели имеют волокнистую микроструктуру. Разработан способ получения аэрогеля с рекордным для неорганических неуглеродных материалов значением плотности (1.1 мг/см^3), включающий в себя сверхкритическую сушку геля, синтезированного смешением церийфосфатного раствора ([Ce] = 0.1 М) с 3 М раствором ортофосфорной кислоты в объемном соотношении 1:50.
2. Показано, что церийфосфатные гели являются удобным стартовым материалом для селективного получения различных кристаллических ортофосфатов церия(IV) в условиях гидротермальной обработки путем направленного изменения состава реакционной среды. Использование в качестве реакционной среды водных растворов аммиака в концентрациях 0.01–3 М позволило в гидротермальных условиях селективно синтезировать фазы $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, $(NH_4)_2Ce(PO_4)_2(H_2O)$, а также ранее неизвестную фазу $NH_4Ce_2(PO_4)_3$, структура которой была успешно решена с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции. Использование при получении гелей воды или водных растворов минеральных кислот (HNO_3, H_2SO_4) приводило к формированию $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$. Показано, что ортофосфат церия(III) со структурой монацита $CePO_4$ может быть получен в мягких условиях (90°C) взаимодействием церийфосфатного раствора с 1–12 % водным раствором пероксида водорода.
3. Гидротермальной обработкой предварительно очищенного от избытка ортофосфорной кислоты церийфосфатного геля в среде азотной кислоты был впервые получен и структурно охарактеризован кристаллический гидроксоортофосфат $Ce(OH)PO_4$, существование которого долгое время ставилось под сомнение. Термическое разложение $Ce(OH)PO_4$ при относительно низких температурах (300°C) позволило получить новый оксоортофосфат церия(IV) $Ce_2O(PO_4)_2$ со схожей кристаллической структурой.

Анализ полученных структурных данных позволил отнести полученные ортофосфаты церия(IV) к семействам ортофосфатов $M(OH)PO_4$ и $R_2O(PO_4)_2$, соответственно, где M = Th, U и R = Th, U, Np, Zr.

4. Предложен метод иммобилизации радионуклидов путем *in situ* формирования сорбента – аморфного фосфата церия(IV) – непосредственно в жидких средах, содержащих радиоактивные отходы, при добавлении к ним церийфосфатного раствора. При апробации данного подхода на водных растворах радионуклидов и модельных растворах реальных радиоактивных отходов была зафиксирована практически 100% степень извлечения тория. Показано, что гели, образующиеся при взаимодействии церийфосфатного раствора с раствором, содержащим торий, в ходе отжига при 1200°C превращаются в монацит $Ce^{III}PO_4$, являющийся стабильной матрицей для захоронения радиоактивных отходов. Впервые изучены сорбционные свойства кристаллического ортофосфата церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ по отношению к радионуклидам. Показано, что степень их извлечения из водных растворов превышает 95% для Sr(II) и Np(V) при pH > 7, для Am(III) и U(VI) – при pH > 5, а для Th(IV) – при pH > 2.

5. Впервые дана оценка токсичности аморфных и кристаллических ортофосфатов церия(III) и (IV) по отношению к стволовым клеткам и клеткам соединительной ткани. Полученные результаты в совокупности с данными по исследованию солнцезащитных характеристик ортофосфатов церия(III) и (IV) показали перспективность использования кристаллического ортофосфата $NH_4Ce_2(PO_4)_3$ в качестве компонента солнцезащитной косметики.

Список публикаций по теме работы

Статьи, индексируемые WoS и/или Scopus

1. **Kozlova T.O.**, Mironov A.V., Istomin S.Y., Birichevskaya K.V., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Shatalova T.B., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Meet the Cerium(IV) Phosphate Sisters: $Ce^{IV}(OH)PO_4$ and $Ce^{IV}{}_2O(PO_4)_2$ // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – № 53. – P. 12188-12193. IF: 4.857.
2. Amarantov S.V., **Kozlova T.O.**, Baranchikov A.E., Ivanov V.K. SAXS Study of the Structure of Fibrous Ceric Hydrogen Phosphate Gels // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. – 2020. – V. 14. – P. S201-S206. IF: 0.359.
3. **Kozlova T.O.**, Baranchikov A.E., Kozlov D.A., Gavrikov A.V., Kopitsa G.P., Yapryntsev A.D., Ustinovich K.B., Chennevière A., Ivanov V.K. 1D Ceric Hydrogen Phosphate Aerogels: Noncarbonaceous Ultraflyweight Monolithic Aerogels // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – № 28. – P. 17592-17600. IF: 2.87.
4. **Shekunova (Kozlova) T.O.**, Istomin S.Y., Mironov A.V., Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D, Galstyan A.A., Simonenko N.P., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Shatalova T.B, Skogareva L.S., Ivanov V.K. Cerium(IV) phosphates' crystallization pathways under hydrothermal conditions: a search for new phases with a tunnel structure // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – № 27. – P. 3242-3248. IF: 2.529.
5. Романчук А.Ю., **Шекунова (Козлова) Т.О.**, Ларина А.И., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Калмыков С.Н. Сорбция радионуклидов на гидроортофосфате церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ // Радиохимия. – 2019. – Т. 61. – № 6. – С. 512-515. IF (РИНЦ): 0.942.

6. Романчук А.Ю., **Шекунова (Козлова) Т.О.**, Петров В.Г., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Ёров Х.Э., Иванов В.К., Калмыков С.Н. Новый метод извлечения и связывания Th(IV) и других радионуклидов путем in situ формирования сорбента на основе волокнистого гидроортофосфата церия(IV) в жидких средах // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – № 6. – С. 525-529. IF (РИНЦ): 0.942.
7. Yorov K.E., **Shekunova (Kozlova) T.O.**, Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Almásy L., Skogareva L.S., Kozik V.V., Malkova A.N., Lermontov S.A., Ivanov V.K. First rare-earth phosphate aerogel: sol–gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2018. – V. 85. – № 3. – P. 574-584. IF: 2.008.
8. Скогарева Л.С., **Шекунова (Козлова) Т.О.**, Баранчиков А.Е., Япрынцев А.Д., Садовников А.А., Рюмин М.А., Минаева Н.А., Иванов В.К. Синтез ортофосфатов церия со структурой монацита и рабдофана из фосфорнокислых растворов в присутствии пероксида водорода // ЖНХ. – 2016. – Т. 61. – № 10. – Р. 1276-1281. IF: 0.94.
9. **Shekunova (Kozlova) T.O.**, Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Skogareva L.S., Simonenko N.P., Karavanova Yu.A., Lebedev V.A., Borilo L.P., Ivanov V.K. Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths // J. Non-Cryst. Solids. – 2016. – V. 447. – P. 183-189. IF: 2.929.

Патенты и заявки на патент

1. Иванов В.К., Романчук А.Ю., **Шекунова (Козлова) Т.О.**, Петров В.Г., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Ёров Х.Э., Калмыков С.Н. Способ иммобилизации тория(IV) из водных растворов сорбентом на основе гидроортофосфата церия(IV). Патент РФ № 2676624, заявл. 08.05.2018; опубл. 09.01.2019, Бюл. № 1.
2. **Козлова Т.О.**, Баранчиков А.Е., Котцов С.Ю., Козлов Д.А., Биричевская К.В., Япрынцев А.Д., Иванов В.К. Способ получения ультралегкого материала с волокнистой микроструктурой на основе кислого фосфата церия(IV). Заявка на патент РФ № 2020122690, заявл. 09.07.2020.
3. **Козлова Т.О.**, Баранчиков А.Е., Биричевская К.В., Попов А.Л., Иванова О.С., Теплоногова М.А., Иванов В.К. Способ получения неорганического индикатора температуры. Заявка на патент РФ № 2020129974, заявл. 11.09.2020.

Благодарности

Автор искренне благодарит д.х.н., чл.-корр. РАН Калмыкова С.Н., д.х.н., чл.-корр. РАН Гудилина Е.А. за организационную поддержку, д.х.н. Козюхина С.А., д.ф.-м.н. Гиппиуса А.А., д.х.н., Лермонтова С.А., к.х.н. Скогареву Л.С., к.х.н. Истомина С.Я., к.х.н. Миронова А.В., к.б.н. Попова А.Л., к.х.н. Колесник И.В., к.х.н. Романчук А.Ю., Копицу Г.П., к.х.н. Шаталову Т.Б., к.х.н. Симоненко Н.П., к.х.н. Рюмина М.А., к.х.н. Путляева В.И., к.х.н. Кузнецова С.В., к.х.н. Гаврикова А.В., к.х.н. Покровского О.И., к.х.н. Ёрова Х.Э., к.х.н. Жданова А.П., к.х.н. Устиновича К.Б., к.ф.-м.н. Амарантова С.В., Козлова Д.А., Япрынцева А.Д., Биричевскую К.В., Котцова С.Ю., Журенко С.В. за помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждение результатов.

Автор выражает глубокую признательность родным и близким за моральную поддержку и особую благодарность первому учителю химии Вавиловой Галине Викторовне.