



Факультет
Химии

Москва
2022

Кристаллические ортофосфаты церия(IV): гидрофосфаты

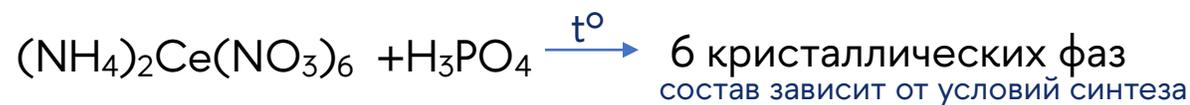
Шейченко Екатерина



Первые гидроортофосфаты церия.

Херман и Клирфилд

Herman R.G. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 853.



Цухако

Tsuhako M., et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. No 1. P. 143.

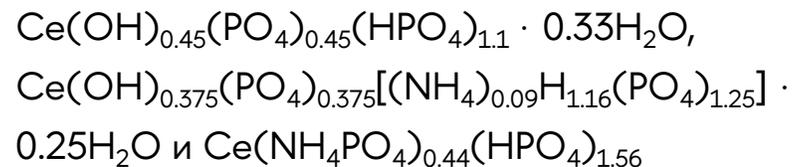


Назарали

Nazaraly M., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 5691.



Фазы состава:



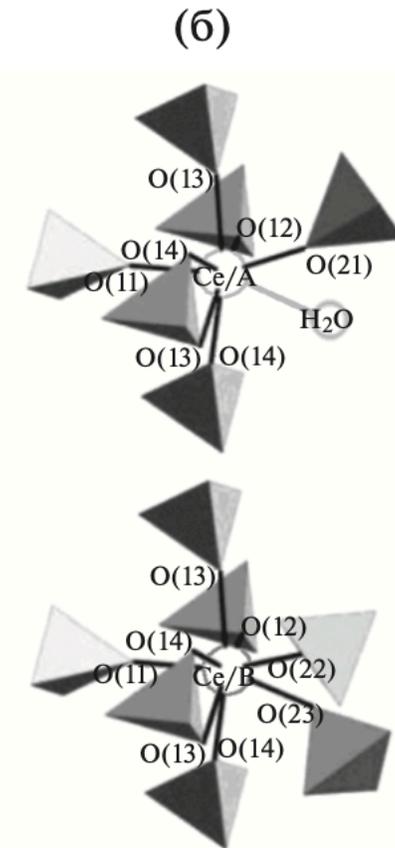
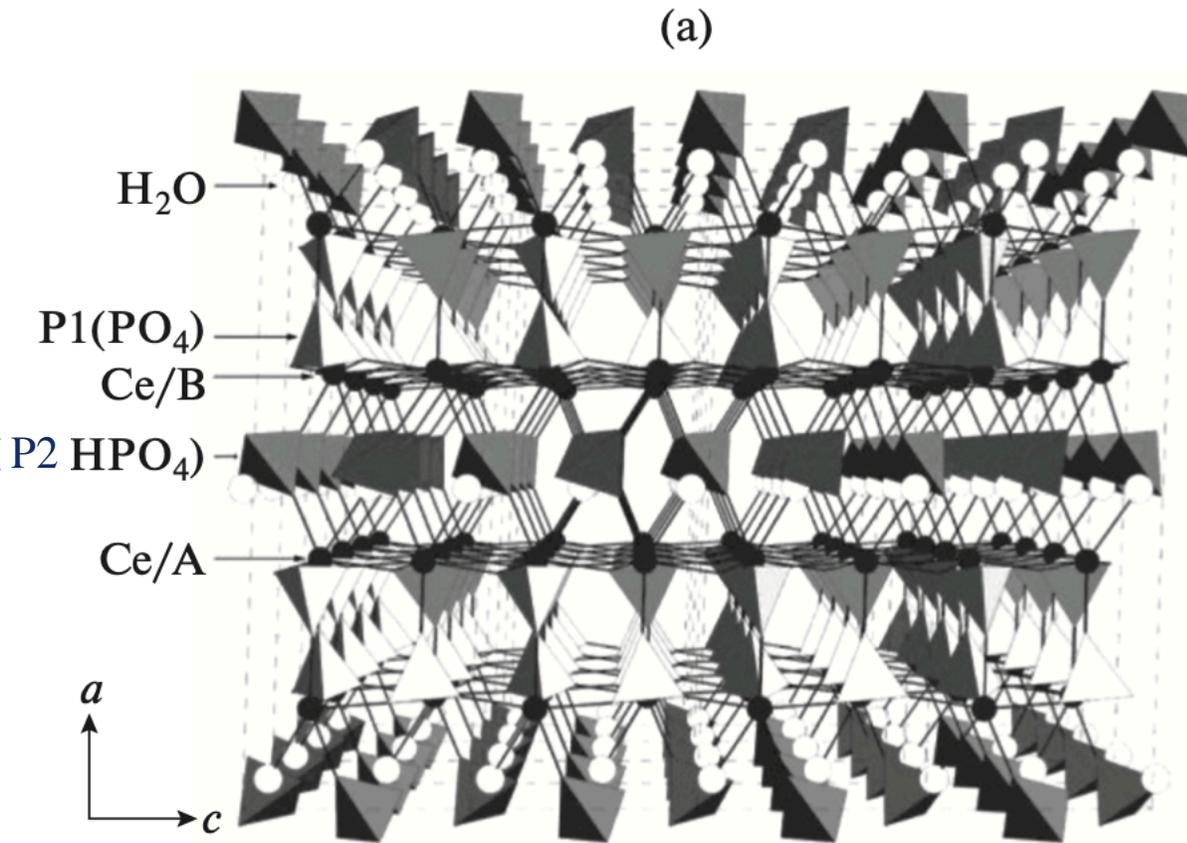
обладают ионообменными свойствами в щелочной среде

Имеет **слоистую структуру**, является эффективным сорбентом ионов аммония

Имеет **слоистую структуру** из двойных слоёв $[\text{Ce}(\text{PO}_4)^+]_n$, в котором каждый атом церия связан с 4 ортофосфатными группами с одной стороны слоя и с одной ортофосфатной группой на противоположной стороне слоя. Между слоями находятся группы HPO_4^{2-} и вода.



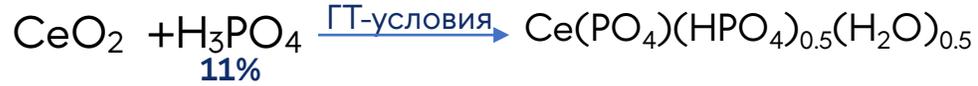
Структура $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (а) и фрагмент структуры $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (б), иллюстрирующий различную координацию атомов церия



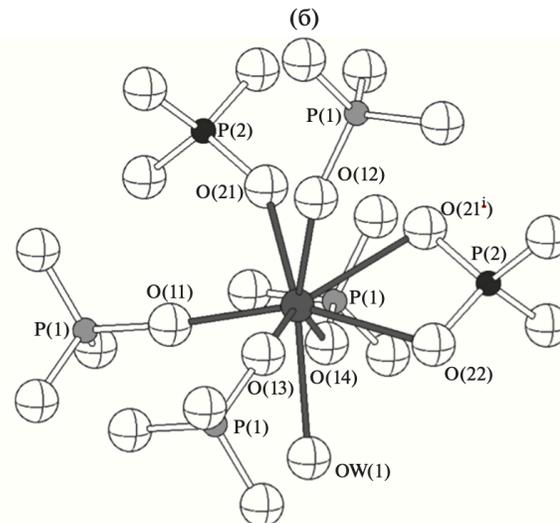
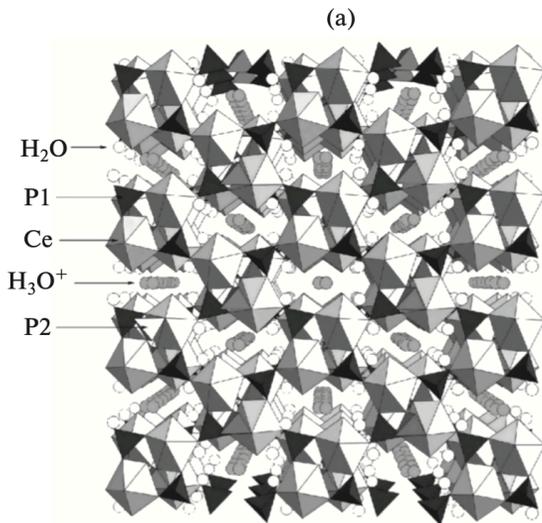
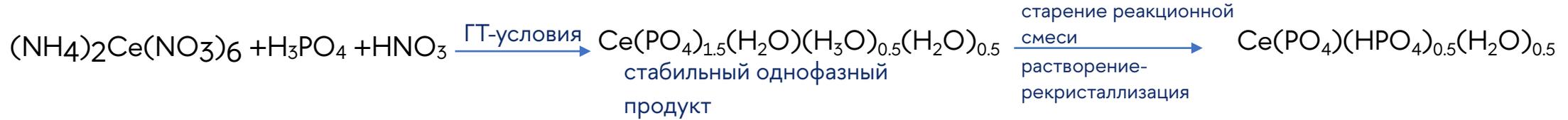


Влияние концентрации ортофосфорной кислоты

Shekunova T.O., et al. // J. Non. Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183
Hayashi H., et al. // J. Mater. Chem. 1997. V.7. No3. P.557.



ГТ обработка (95°C, 5 сут.) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$



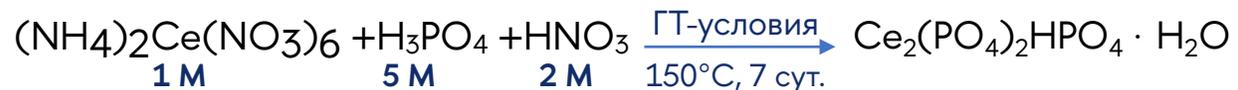
Структура $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (а) и координационное окружение атома церия в структуре (б). Ow - атомы кислорода в молекуле воды.

в структуре присутствуют туннели, что обеспечивает ионообменные свойства. Селективность ионного обмена уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ = \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{Cs}^+$ из-за стерических факторов



Брандел

Brandel V., Clavier N., Dacheux N. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. No 4. P. 1054.

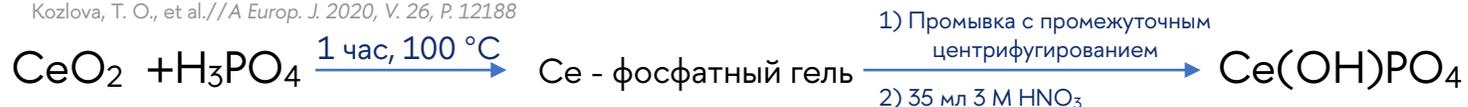


полупроводник с шириной запрещенной зоны ~2.7 эВ, низкая каталитическая активность, перспективный солнцезащитный агент. Известны изоструктурные торий- и уран-содержащие аналоги

*Sato T., Sato C., Yin S. // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17.
Sato T., Yin S. // Phosphorus Res. Bull. 2010. V. 24. P. 43.*

Шекунова

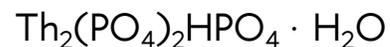
Kozlova, T. O., et al. // A Europ. J. 2020, V. 26, P. 12188



Однослойные полиэдры CeO_8 , соединенные краями (светло-зеленые), и их расположение в кристаллической структуре $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$ **a**



Аналоги ортофосфатов церия



Dacheux N., et al. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. No 12. P. 2225.

Salvadó M.A., et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. No 10. P. 3512.

Brandel V., et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. No 4. P. 1054.

Troup J.M., et al. // Inorg. Chem. 1977. V. 16. No 12. P. 3311.

Pet'kov V.I. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. No 7. P. 606.



Итог

Семейство гидроортофосфатов церия(IV) к настоящему моменту включает всего два соединения – $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Возможность получения средних ортофосфатов не подтверждено.