

磷酸稀土合成方法研究进展

李志强^{1,2}, 代秋波³

- (1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072;
2. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;
3. 赤峰市产品质量计量检测所, 内蒙古 赤峰 024005)

摘 要:综述了水热法和沉淀法合成 REPO_4 晶体研究现状以及合成条件对其晶体结构、形貌和粒度等性能的影响。重点研究了通过条件控制合成不同晶相结构、不同形貌的 REPO_4 晶体, 详细介绍了晶体中稀土离子半径和水分子对结晶行为的影响, 阐述了两对晶体结构磷钨矿和独居石、针磷钇铒矿和磷钇矿之间转换条件, 还分析了水合 REPO_4 晶体的高温灼烧行为, 并解释了各种 REPO_4 晶体形成机理, 简要介绍了特殊化合物 Ce(IV) 磷酸盐晶体和空心球状 REPO_4 晶体合成方法, 以及在 H_3PO_4 溶液中合成 REPO_4 晶体最佳反应温度和 H_3PO_4 浓度, 还介绍了 H_2O_2 可以作为从浓磷酸溶液中分离稀土元素的特效试剂, 最后简要提到了独居石结构的 REPO_4 陶瓷在安全处置少量锕系元素废料方面的应用前景。

关键词:磷酸稀土; 晶相结构; 水热法; 沉淀法

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2020)03-0105-12

磷酸稀土 (REPO_4) 具有独特的物理和化学性质引起了人们的极大兴趣, 如低溶解度、高热稳定性、化学耐久性、高折射率、高发光效率和耐辐射损伤性, 在光电子、发光材料、激光材料、催化剂、陶瓷、质子导体、传感器、耐热材料、热障涂层、生物标记、核废料固定基体和放射性核素吸附剂等方面具有重要的潜在应用^[1]。

REPO_4 广泛存在于天然矿物^[2,3]中, 具有多种晶体结构, 如独居石、磷钇矿、磷钨矿和针磷钇铒矿, REPO_4 的晶相结构取决于 RE^{3+} 半径和结构内水

分子的存在。无水 REPO_4 分为两种晶相结构: 一种 REPO_4 ($\text{RE}=\text{La-Gd}$) 具有独居石结构(单斜相, 空间群 $P2_1/n$); 另一种 REPO_4 ($\text{RE}=\text{Tb-Lu, Y, Sc}$) 具有磷钇矿结构(四方相, 空间群 $I4_1/amd$); 此外, 可以选择性地合成具有独居石和磷钇矿结构的 REPO_4 ($\text{RE}=\text{Gd-Dy}$)。含水 REPO_4 分为两种晶相结构: 一种 $\text{REPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La-Dy}$) 的磷钨矿结构(六方相, 空间群 $P6_222$ 或 $P3_121$); 另一种 $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Gd-Lu, Y}$) 为针磷钇铒矿结构(单斜相, 空间群 $C2/c$), 其中 $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Ho, Er,}$

收稿日期: 2020-01-19

作者简介: 李志强 (1986-), 男, 内蒙古呼和浩特人, 硕士研究生, 主要从事稀土冶金及材料制备工艺研究; 通讯作者: 代秋波, 高工,

E-mail: 1301422806@qq.com

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20200033

Yb, Lu 和 Y)也有报道具有磷钨矿结构;磷钨矿和针磷钨矿结构中的水分子以不同的方式结合,在第一种结构中,水分子占据由 $[\text{RE-PO}_4]$ 链形成的通道,而在第二种结构中,水分子与稀土离子的配位有关^[4-6]。

通常含水 $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体用水热法和沉淀法在较低温度下很容易合成,这二种方法适宜于规模化生产并且对 REPO_4 晶体粒度均匀性和形貌多样性可控;无水 REPO_4 晶体可以用盐熔体、溶剂热法、高温水热法等方法直接合成,也可以将含水的 $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶体经过灼烧脱水合成。如六方相的 $\text{REPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 转变到单斜相的 REPO_4 首先要脱掉水,然而从无水六方相到单斜相相变温度取决于不同的 RE^{3+} ,相变温度通常在 $650\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生。本文将 2000 年以来文献报道合成 REPO_4 晶体进行综述,主要对大量报道的水热法和沉淀法进行归纳总结,虽然还有固相法、低温燃烧法、溶胶凝胶法、火焰喷雾热解法等多种方法合成 REPO_4 晶体^[7,8],但近几年相对报道较少,本文未进行归纳、总结。

1 水热法

近年来用水热法合成 REPO_4 晶体报道相对较多,水热法合成的 REPO_4 晶体具有粒度小、纯度高、分散性好、形貌可控等特点,通过控制水热反应温度合成出不同晶相结构的 REPO_4 ,有望成为工业化制备 REPO_4 晶体方法之一。

1.1 合成条件对 REPO_4 物理性能的影响

水热反应溶液 pH 值、温度、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 摩尔比、配位剂和磷源等条件对 REPO_4 粉末颗粒形貌、粒度、比表面积和晶相结构具有一定的影响。

1.1.1 溶液 pH 值的影响

控制溶液 pH 对 REPO_4 晶体结构、形貌和粒度等物理性能起重要作用,通常在较低的 pH 下,形成的 REPO_4 颗粒形貌为纳米线或纳米棒状,在较高的 pH 下,形成的 REPO_4 形貌为纳米颗粒。水热法合成六方相 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}$) 晶体时,溶液 pH 从

<1 升高到 3 时,其形貌从纳米线状转变成纳米棒状,晶体颗粒长径比减小^[9]。反应物 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Eu}^{3+}$ 摩尔比为 200、溶液 pH 为 2 和 4 时,六方相 EuPO_4 晶体形貌分别为纳米线组成的花状和均匀的球形纳米颗粒^[10]。溶液 pH 从 2 升高到 8,合成的 DyPO_4 晶相结构从纯的六方相转为纯的四方相,形貌从纳米棒状转为纳米颗粒^[11]。在水热温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h,在混合溶液 pH 为 1 和 10.5 时,合成的 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体晶体结构均由六方相和单斜相组成的混合相,前驱体形貌分别为针状和球形颗粒,前驱体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h,二种前驱体均转变为纯的单斜相晶体,单斜相晶体形貌分别与前驱体相近,比表面积分别为 $155\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $110\text{ m}^2/\text{g}$ ^[12]。混合溶液 pH 为 12.5 时,合成出主相为单斜相的 LaPO_4 和极少量六方相,形貌为球形,前驱体在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h,获得球形纯的单斜相的晶体,粒度为 58 nm,比表面积为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ^[13]。用 $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 作为磷源,微波辅助水热法合成 CePO_4 晶体,溶液 pH 为 1,反应温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CePO_4 晶体结构分别优先形成六方相和单斜相,其形貌均为棒状;溶液 pH 从 5 升高到 9 时, CePO_4 晶体均从六方相转化为单斜相,其形貌为棒状和球形共存;溶液 pH 为 11 时, CePO_4 晶体均为单斜相,其形貌为球形^[14]。

由于溶液 pH 值为 1 时, H^+ 浓度较大,抑制 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ 的电离,溶液中自由的 PO_4^{3-} 很少,在 REPO_4 晶体的形成及生长过程中表现出各向异性生长习性,沿 c 轴的生长速率快于其它方向,导致 REPO_4 形貌形成纳米棒/纳米线;随着溶液 pH 值升高,溶液中自由的 PO_4^{3-} 数量增多,反应体系中离子浓度较大导致化学势较高,促进了一维晶体的生长;pH 值为 4 时,溶液中自由的 PO_4^{3-} 浓度较大,c 轴生长方向和各向异性受到抑制,形成的纳米棒/纳米线开始破碎,并开始形成纳米颗粒。溶液 pH 值大于 7 时有利于 HPO_4^{2-} 电离,体系中自由的 PO_4^{3-} 浓度较高,晶体成核和生长速度快,在较高 pH 的介质中, OH^- 离子被吸附在晶面上,改变纳米棒的生长,易于形成球形颗粒。

1.1.2 水热反应温度的影响

用水热法合成 LaPO_4 通常具有单斜相 LaPO_4 和六方相 $\text{LaPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 二种相结构,水热温度小于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时,合成的 LaPO_4 结构为纯的六方相;反应温度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$,合成的 LaPO_4 结构为纯的单斜相,二种温度合成的 LaPO_4 颗粒形貌均为纳米线状。 YPO_4 具有单斜相、六方相和四方相三种晶相结构,单斜相和六方相通过升高水热温度都可以转变成四方相。在溶液 pH 为 1,水热反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,分别合成出单斜相 $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体和四方相 $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$,水热温度高于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 晶体结构由单斜相转变为四方相,单斜相的 $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 在灼烧温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上脱去配位水形成四方相^[15]。 DyPO_4 处于六方相和四方相之间的边界位置,在溶液 pH 为 6 时,水热温度对其结构和形貌影响较大。水热温度从 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,合成的 DyPO_4 晶体结构从六方相和四方相混合结构转化为纯的四方相,其形貌从纳米棒和纳米颗粒两种形状转化为单一的纳米颗粒状^[11]。溶液 pH 为 1 时,水热反应温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$,合成出 CePO_4 晶体粒度分别为 52 nm 和 29 nm ,晶体经过温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧下, CePO_4 晶体粒度分别降低为 29 nm 和 18 nm ,由于 CePO_4 晶体具有棒状和球形二种形貌,在灼烧前 CePO_4 晶体形貌主要是棒状,在灼烧过程中棒状转变为球形颗粒,当灼烧温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CePO_4 晶体形貌棒状消失并完全转化为球形,所以出现灼烧后粒度变小^[14]。总之,较高的水热温度易于合成单斜相的 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La-Gd}$) 和四方相的 REPO_4 ($\text{RE} = \text{Tb-Lu, Y}$),而升高灼烧温度棒状晶体形貌转变为球形或纳米颗粒状。

1.1.3 $\text{PO}_4^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 摩尔比的影响

PO_4^{3-} 可在合成系统中起反应物和形貌控制剂的作用。在水热温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h , $\text{PO}_4^{3-}/\text{Eu}^{3+}$ 摩尔比为 60 和 200 时,合成出 EuPO_4 均为六方相,形貌分别为纳米线组装的均匀簇状和六边形棱柱自

组装构成微团簇花状^[10]。 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比从 10 升高到 600 时, CePO_4 结构从纯的六方相转变为纯的单斜相,形貌从纳米棒状经过均匀的花状最后转变为由纳米棒组成的均匀的束状颗粒。由于过量的 PO_4^{3-} 吸附在微小的六方相 REPO_4 颗粒表面上,提高了颗粒表面静电电位,为了降低表面能,颗粒表面原子发生重排,另外,通过范德华力、磷酸化和氢键相互作用也有助于诱导纳米棒的组装,导致六方相 REPO_4 颗粒表面生长出单斜相 REPO_4 颗粒,并沿着单斜相生长方向生长^[16]。

1.1.4 配位剂的影响

在 RE^{3+} 溶液中添加配位剂降低溶液中自由 RE^{3+} 浓度并生成稳定的配合物,只有在水热条件下,配合物逐渐向溶液中释放出 RE^{3+} ,导致相对低的成核浓度,反应速率变慢, RE^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应生成均匀的 REPO_4 晶体,同时配位剂还具有抑制颗粒生长性能,增加配合剂量,可以合成出纳米 REPO_4 晶体颗粒,水热法常用的配位剂有 EDTA、柠檬酸 (CA)、草酸、邻菲罗啉 (phen)。在溶液 pH 为 10 时,添加 EDTA 合成出六方相 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La-Tb}$),其形貌为纳米线或纳米棒状^[11];当 EDTA/ Ce^{3+} 摩尔比从 1 升高到 3 时, CePO_4 形貌从纳米棒转变为由纳米棒紧密聚集的花生状颗粒^[17]。在晶体生长过程中,由于 EDTA 存在的溶液中 PO_4^{3-} 和 RE^{3+} 具有高的化学势,为四方相 REPO_4 ($\text{RE} = \text{Dy-Lu, Y}$) 的各向异性生长提供了更有利的条件,其形貌为纳米棒或纳米线;添加 EDTA 也能合成出纯的六方相 DyPO_4 ,并随着 EDTA 浓度的升高, DyPO_4 粒度增大,形貌逐渐形成完美的纳米六角棱柱状^[11]。添加 CA 明显影响 $\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形貌,当 CA/ Tb^{3+} 摩尔比小于 1 时, $\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形貌为单分散的纳米棒;当 CA/ Tb^{3+} 摩尔比大于 1 时,并随着 CA/ Tb^{3+} 摩尔比增大, $\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形貌由矩形和六方棱柱混合结构转变为六方棱柱状单晶。当 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比不大于 0.5 时,合成的 CePO_4 为纯的六方相,其形貌均匀并具有很高的长径比。当 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比大

于 1.5 时,合成的 CePO_4 为纯的单斜相,形貌为纳米棒状^[18]。当 $\text{phen}/\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比为 0.5 时,合成了长径比较大、均匀的纳米线; $\text{phen}/\text{Ce}^{3+}$ 摩尔比为 3 时,合成了长径比较小、不均匀的纳米棒^[19]。

由于在碱性条件下配合剂 EDTA 和 CA 能与 RE^{3+} ($\text{RE}=\text{La-Dy}$) 形成配合物,诱导形成六方相,配合物吸附在晶体的某个特定表面,使晶体沿着此表面生长,晶体的各向异性发生变化,使晶体的形貌发生改变,晶体为棒状。配位体 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 能控制核生长速率并获得一维生长的晶体;随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度增加, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在某些晶面上优先吸附并增加初始六方相 REPO_4 晶体表面的静电势,为了降低表面能,晶体表面的原子将重新排列,从而导致初始单斜晶颗粒的生长。 phen 中的 N 原子具有孤对电子,给电子能力强,N 原子与磷酸的 H^+ 结合改变了体系的 pH 值,所以通过配位剂添加量可以控制颗粒粒度和形貌。

1.1.5 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 作为磷源

用 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 作为磷源,改变前驱体或添加试剂,探讨 REPO_4 晶体的形貌特征。 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE}=\text{La}$ 和 Ce) 和 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 溶液通过水热反应合成出六方相 REPO_4 晶体,其形貌为微米球形;由于 RE^{3+} 与 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 中 P—O 基团配位,在水溶液中形成配合物, $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 缔合物结构有利于 REPO_4 微米球的形成。在反应溶液中添加 HNO_3 ,当 $\text{HNO}_3/\text{La}^{3+}$ 摩尔比为 37.5 时,合成出纯的单斜相 LaPO_4 粉末,形貌为均匀的纳米棒;由于 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 水解产生 H^+ ,补加一定量的 HNO_3 提高溶液酸度,在中等 H^+ 浓度下,溶液中 PO_4^{3-} 吸附在所形成的 LaPO_4 晶体的表面上,并有效地传输形成一维纳米棒^[20,21]。当用 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 代替 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 作为铈源,合成出形貌为纳米线状 CePO_4 单斜相晶体;由于 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 不易溶解在 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 溶液中,当在水热条件反应时, $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 缓慢溶解在 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 溶液中并释放 Ce^{3+} ,而 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 形成了多磷酸盐 $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$, Ce^{3+} 与 $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$ 的 P-O 基团配位,在水溶液中

形成的配合物有利于一维结构 CePO_4 的形成^[22]。在反应溶液中添加 $\text{P}_{123}(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$,水热法合成了六方相 CePO_4 晶体,水热反应温度在低于 80 °C 和高于 100 °C 时, CePO_4 晶体形貌分别为核壳结构的微球和纳米棒组装的空心微球;由于 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 与 P_{123} 通过氢键协同组装成较大的胶束颗粒,而 Ce^{3+} 对 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 具有较强的亲和力, Ce^{3+} 与 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 结合后形成了更大的团聚体,由 $\text{P}_{123}(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$ 、 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 和 Ce^{3+} 组成的功能化复合团聚体作为模板,其中 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 和 Ce^{3+} 不仅用作形成复合团聚体的桥联剂,而且还具有高的化学势,并有利于形成球形 CePO_4 纳米颗粒^[23]。将 $\text{RE}(\text{CH}_3\text{COOH})$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ 和 Dy) 加入到 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 溶液中,反应温度 50 °C 反应 2 h,混合溶液仍为透明溶液,当水热温度升高到 100 °C 反应 12 h,合成出空心球状 $\text{REPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;由于 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 缓慢水解释放 PO_4^{3-} ,形成的 REPO_4 纳米晶体在 $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 缔合结构中形成,缔合结构内外 PO_4^{3-} 浓度的差异导致形成内部较小的纳米颗粒和外部较大的纳米颗粒,由于较小颗粒具有较高的表面能,在 Ostwald 熟化过程中小颗粒优先溶解,传输过程中产生核壳结构,随着反应时间延长核逐渐溶解,最后核心消失形成空心球体^[24]。

1.2 化学转换法合成空心球 REPO_4

用球形 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 作为牺牲模板, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为磷源,水热反应合成出空心球状 REPO_4 。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中 H^+ 与 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 反应产生 RE^{3+} , RE^{3+} 与溶液中 PO_4^{3-} 反应形成纳米棒覆盖在球形 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 表面上,并形成非常薄的 REPO_4 纳米棒壳层,利用 Kirkendall 效应 H^+ 和 PO_4^{3-} 通过壳层扩散,由于 H^+ 和 PO_4^{3-} 离子半径差异, H^+ 比 PO_4^{3-} 扩散速度快,在壳层内和外形成了 RE^{3+} 和 PO_4^{3-} 浓度梯度,在浓度梯度的驱动力作用下,溶液中 PO_4^{3-} 通过壳层向内扩散,而 RE^{3+} 通过壳层向外扩散,在壳层内外形成 REPO_4 纳米颗粒,由于 RE^{3+} 比 PO_4^{3-} 扩散速率快,壳层外侧 REPO_4 的生成速度

比壳层内侧快,经过一定反应时间后,形成了纯的表面带有纳米棒状的空心球 REPO_4 [7,25,26]。而对于 REPO_4 (RE=Ce 和 Sm) 需进行一定的后处理,由于 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 在水热条件下不能完全转化为 REPO_4 ,需在稀 HNO_3 溶液中处理未反应的 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$,才能得到空心球 REPO_4 晶体[27]。

1.3 Ce(IV)磷酸盐合成

将 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 加入到 H_3PO_4 溶液中,经过水热法合成出黄色棒状、单斜相 $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 晶体;晶体在 $900\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理,Ce(IV)被还原成 Ce(III),得到白色 CePO_4 和 CeP_3O_9 晶体[28~30]。在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中加入 P_{123} 和乙醇时,随着水热反应时间延长,晶体从单斜相 $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 转变为六方相 CePO_4 、然后继续转变为六方相和单斜相 CePO_4 的混合相,晶体形貌从棒状变为球状、然后变为由片状组装成球形和片状组装成星形颗粒,其机理是应用了溶解重结晶原理,水热反应导致开始形成的晶体溶解,并形成新晶相结构和新形貌的晶体,由于 P_{123} 和乙醇在水热反应过程作为 Ce(IV) 的还原剂,既 Ce(IV) 与 P_{123} 和乙醇之间的氧化还原反应诱导了 $\text{Ce}(\text{PO}_4)_{1.5}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 晶体的溶解,随后形成和组装成 CePO_4 晶核,氧化还原反应产生的有机物、添加的 P_{123} 和乙醇充当了表面活性剂,诱导了 CePO_4 晶体形成微球和星形状颗粒[31]。

将粒度为 5 nm 的 CeO_2 加入到温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的浓 H_3PO_4 中, CeO_2 完全溶解、冷却后,在室温下缓慢加入水形成无定形胶体沉淀,其组成为 $\text{CeP}_{1.04}\text{O}_{4.6} \cdot 0.03\text{H}_2\text{O}$;胶体沉淀分散在 11% (质量分数) H_3PO_4 中,在温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 1 h ,形成晶体 $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 相,形貌由聚集的 30 nm 厚的层状颗粒组成[32]。Ce(IV)磷酸盐具有很高的离子交换能力和显著的质子传导性能,可用于作为吸附剂和非均相催化剂。

1.4 LaPO_4 陶瓷溶解性

水热法合成的单斜相 LaPO_4 粉末,粉末经过压

制和高温烧结,制备出单斜相结构的 LaPO_4 陶瓷, LaPO_4 在 0.01 mol/L 的 HNO_3 溶液中,溶液温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $130\text{ }^\circ\text{C}$,陶瓷溶解速率分别为 $3.2 \times 10^{-5}\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $2.5 \times 10^{-4}\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,在温度小于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的水环境中,溶解的单斜相 LaPO_4 又形成六方相 LaPO_4 ,并在单斜相 LaPO_4 陶瓷表面形成六方相 LaPO_4 薄膜,六方相 LaPO_4 薄膜作为铜系元素释放的保护屏障,在低温下,六方相比相应的单斜相结构的 LaPO_4 更稳定, LaPO_4 负载的核废料,可控制铜系元素的释放,独居石结构的 LaPO_4 陶瓷有望作为安全处置少量铜系元素的废料[33,34]。

2 沉淀法

磷酸稀土在溶液中极易生成沉淀,沉淀在水中溶解度较低,沉淀方法简单、快速,成为合成纳米磷酸稀土晶体材料的便利方法。溶液的 pH 值和反应温度等参数可以控制产品的结晶度、粒度、形貌和晶体结构。

2.1 溶液 pH 值的影响

在不同 pH 下,溶液中磷酸根以不同形式存在,在溶液 $\text{pH} < 1$ 时,主要以 H_3PO_4 形式存在;溶液 pH 为 3 时,主要以 H_2PO_4^- 形式存在;溶液 pH 为 5.5 时,主要以 HPO_4^{2-} 形式存在;溶液 $\text{pH} > 7.5$ 时,主要以 PO_4^{3-} 形式存在。溶液 pH 值影响体系中自由的 PO_4^{3-} 浓度,从而导致晶体成核和生长速度快慢,最终影响晶体粒度和形貌。

Ekthammathata[35]报道了反应溶液 pH 从 1 升高到 6 时, LaPO_4 结晶度逐渐降低,其形貌由纳米棒状转化为纳米颗粒;其中 pH 从 1 升高到 3 时,形成的纳米棒逐渐变短,pH 在 $4 \sim 6$ 范围内,形成小于 50 nm 的团聚体纳米颗粒。反应溶液 pH 控制在 $4 \sim 11$ 范围内,合成的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 晶体均为纯的四方相,晶体粒度随 pH 升高先降低再升高,在溶液 pH 为 8.5 时, $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 晶体具有最小粒度 17 nm ,在酸性条件 pH 为 $4 \sim 5.5$ 条件下,形成的晶体颗粒较大;在碱性条件 pH 为 $9.5 \sim 11$ 条件下,有

利于发生沉淀反应,晶粒表面缺陷较少;在中性条件附近 pH 为 6.5~8.5 制备的 $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 晶体粒度较小^[36]。用微波辅助沉淀法合成 $\text{CePO}_4 : \text{Tb}$ 的形貌与反应溶液 pH 密切相关,在较高 pH 值下形貌为球形,较低 pH 值下形貌为棒状^[37]。以 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为沉淀剂时,反应溶液 pH>7.5 时,溶液中沉淀剂以 PO_4^{3-} 存在,极易形成 REPO_4 沉淀,相关文献报道一般将溶液 pH 控制在 8~10,制备出单斜相 $\text{LaPO}_4 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Er}$)^[38,39] 和 $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ ($x < 0.65$)^[40],以及四方相 $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ ^[36]。

控制溶液 pH 可以合成不同形貌的 REPO_4 晶体,溶液中 H^+ 与 PO_4^{3-} 反应形成 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$,随后 $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ 与 RE^{3+} 形成 REPO_4 沉淀,随着溶液 H^+ 浓度增加,化学势也增加,高化学势促进一维 REPO_4 晶体的生长, H^+ 优先吸附在某些晶体面上,提高了 REPO_4 晶体表面的静电势,为了降低表面能,晶体表面上的原子重新排列,在生长过程中, H^+ 吸附在 REPO_4 晶体的侧壁上,侧壁的生长受到抑制,促进了末端的生长,导致形成 REPO_4 晶体纳米线或纳米棒;另一方面,在较高 pH 的介质中, OH^- 被吸附在晶面上,改变纳米棒的生长,形成球形颗粒。在反应溶液的 pH 在 4 和 12 之间的情况下,晶体生长方向和各向异性受到抑制,因此,形成的纳米棒/纳米线开始破碎,并开始形成纳米颗粒。

2.2 反应温度的影响

沉淀法合成的 REPO_4 晶体通常含有水,含水的 REPO_4 晶体根据不同的 RE^{3+} 呈现六方相磷钨矿结构或单斜相针磷钇矿结构,含水的 REPO_4 晶体经过温度 800 °C 以上灼烧后,晶体转化成稳定的单斜相独居石结构或四方相磷钇矿型结构。

LaPO_4 晶体依据合成方法和技术条件具有六方相和单斜相二种结构,用沉淀法反应温度不大于 90 °C 时,合成的 LaPO_4 晶体结构为纯的六方相,晶体形貌为纳米线状,纳米线长度随反应温度升高而增长;反应温度高于 100 °C 时, LaPO_4 晶体结构为六

方相和单斜相,随着温度升高单斜相含量逐渐增大,由于存在相转变,纳米线长度随反应温度升高而逐渐变短。Gausse^[4] 在 RECl_3 ($\text{RE} = \text{La-Dy}$) 溶液中加入 H_3PO_4 ,在混合溶液温度 90 °C 下反应 14 天,合成出纯的六方相 $\text{REPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La-Gd}, \text{Dy}$) 晶体,以及主相为六方相 $\text{TbPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ 和少量四方相的 $\text{TbPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的混合相晶体;其形貌为纳米线或纳米棒状,随着稀土原子序数从 La 增加到 Dy 平均粒度从 1 μm 增大到 10 μm 以上,其比表面积从 37 m^2/g 降低到 1 m^2/g 以下。 GdCl_3 溶液与 H_3PO_4 在 4 °C 下反应数月,得到针磷钇矿结构的 $\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将 $\text{GdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 1000 °C 下灼烧 6 h,得到纯的四方相的 GdPO_4 ^[41]。

六方相 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La-Dy}$) 晶体在灼烧过程中转变为单斜相和四方相的温度 ($500\text{ °C} < T \leq 700\text{ °C}$) 是不同的,其规律是随着稀土离子半径减小相转变温度逐渐升高^[1]。虽然 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La-Gd}$) 晶体在 850 °C 下已将六方相转变为单斜相,但为了合成纯的单斜相晶体需进一步提高灼烧温度^[41]。在灼烧温度小于 700 °C 下 DyPO_4 晶体结构仍然保持六方相,灼烧温度大于 700 °C 时, DyPO_4 晶体结构从六方相向单斜相和四方相混合结构转化,灼烧温度超过 800 °C 时, DyPO_4 晶体结构完全转化为四方相^[1]。用共沉淀法合成了 $\text{REPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}'^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}; \text{RE}' = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Tb}$ 和 Eu) 晶体沉淀,由于上转换发光晶体会被水分子淬灭,沉淀只有在温度 1000 °C 下灼烧 2 h 脱掉水分子,得到的 $\text{REPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}'^{3+}$ 晶体才能作为上转换发光材料。基体为 YPO_4 和 LuPO_4 的晶体在灼烧前和灼烧后均为四方相晶体结构,灼烧后提高了结晶度,形貌为球形;基体为 LaPO_4 和 GdPO_4 的晶体在灼烧前和灼烧后晶体结构分别为六方相和单斜相,形貌由纳米棒状转化为纳米球形和椭球形;四种基体上转换晶体平均粒度在 22 nm~77 nm 范围内,由于稀土离子半径的差异,四方相结构的晶体比单斜相结构的晶体粒度小,其中基体为 LuPO_4 粒度最小^[42,43]。这些材料在 NIR 激发时,显示出强烈

的上转换发光性能,可能在光子学、光学、电子学和生物医学诊断中发挥重要作用。

Lucas^[44]报道了在沉淀 $\text{REPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}$) 中 RE/P 摩尔比为 0.9~0.96, 低于化学计量值 1, 其原因是合成的 REPO_4 表面吸附 H_3PO_4 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 在灼烧温度 950 °C 下, REPO_4 和 H_3PO_4 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 反应形成了 $\text{RE}(\text{PO}_3)_3$; 在温度 1050 °C ~ 1350 °C 范围 $\text{RE}(\text{PO}_3)_3$ 分解又形成 REPO_4 , 并释放出 P_4O_{10} 气体; 在温度 1400 °C 灼烧 1 h 时, REPO_4 表面吸附的 H_3PO_4 或 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 可以完全除去。

2.3 配位剂和表面活性剂的影响

溶液中添加表面活性剂 CTAB 和配位剂柠檬酸对六方相 $\text{LaPO}_4 : \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}$) 晶体形貌有重要影响。在反应过程中未添加 CTAB 和柠檬酸时, $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 晶体由微米线和由大棒组成的微束的混合形貌; 添加柠檬酸晶体形貌为均匀的微米棒, 由于在室温下, 柠檬酸能与 RE^{3+} 生成稳定的柠檬酸稀土配合物, 在反应过程中配合物通过热分解逐渐释放出 RE^{3+} , RE^{3+} 与 PO_4^{3-} 反应生成均匀的 REPO_4 晶体沉淀; 添加 CTAB 由微米棒组成的花状微球状; 而同时添加 CTAB 和柠檬酸形成由棱柱组成的花状微球。其原理是未添加 CTAB 或柠檬酸时, 核快速生长, 这导致形成不同形貌的晶体; 添加 CTAB 时, CTAB 在溶液中发生离子化, CTAB 可以选择性吸附在 REPO_4 晶核表面, 由于 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 具有长疏水尾部的四面体, 以及 PO_4^{3-} 也具有带负电荷的四面体结构, 因此, 根据静电相互作用 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 和 PO_4^{3-} 形成离子对, 并自组装成径向聚集结构, 随着反应时间延长, 形成由微棒组成的花状微球形貌的 REPO_4 晶体; 另外, 由于晶体结构的各向异性, 还存在沿一维方向成核生长的内在趋势^[45]。

3 磷酸浓度对氧化稀土溶解和 REPO_4 结晶性能的影响

稀土(Ⅲ)氧化物能在磷酸中溶解, 而含有稀土

(Ⅳ)氧化物必须在 H_2O_2 存在下才能在稀磷酸中溶解; 磷酸浓度对 REPO_4 晶相结构具有较大的影响, 在溶液中加入水或不同浓度的 H_2O_2 对 REPO_4 结晶也具有较大的影响。

3.1 氧化稀土在不同浓度 H_3PO_4 溶解性

在室温下, RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}$ 和 Yb) 能完全溶解 85wt% 的 H_3PO_4 , 并形成透明溶液; 而 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 仅在加热至 80 °C 时才能溶解并形成透明溶液, 其中 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 的溶解过程中伴随着氧气产生^[1,6]。在室温下, RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 和 Gd) 能完全溶解在 43% (质量分数, 下同) 的 H_3PO_4 溶液中; 而 Pr_6O_{11} 和 Tb_4O_7 在 43% 的 H_3PO_4 溶液中加热至 80 °C 不能完全溶解, 只有将 H_2O_2 加入到悬浮液中才能完全溶解并形成透明溶液。在 85% 的 H_3PO_4 溶解 RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}$ 和 Yb) 的溶液中, 加入水将 H_3PO_4 浓度稀释到 10.2% 时, 溶液仍然保持清澈透明^[6]。

3.2 不同浓度 H_3PO_4 溶液中 REPO_4 晶体形成

在 85% (质量分数, 下同) 浓 H_3PO_4 溶解氧化稀土的溶液中, 加入 4 或 12% H_2O_2 , 形成 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 和 Tb) 沉淀, 其中 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}$ 和 Pr) 晶体结构为单斜相, NdPO_4 晶体结构为单斜和六方混合相, REPO_4 ($\text{RE} = \text{Sm}$ 和 Tb) 晶体结构为六方相; PrPO_4 晶体形貌为恒星状; 加入 4% ~ 35% H_2O_2 , Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 不形成 REPO_4 沉淀, 由于生成了稳定的过氧化磷酸配合物 $[\text{RE}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(x+y-3)-}$, 抑制了 REPO_4 沉淀形成; 加入 12% H_2O_2 , Sm^{3+} 不形成 SmPO_4 沉淀。 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} 在浓 H_3PO_4 溶液中, 如用相同体积的水代替 H_2O_2 不会形成沉淀; H_2O_2 可以作为从浓磷酸溶液中分离稀土元素的特效试剂^[6]。在 43% 的 H_3PO_4 溶液中, 加入 12% 的 H_2O_2 , 均能形成很好的 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}$) 沉淀; 其中 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}$ 和 Pr) 晶体结构主要为单斜相、少量的六方相, 还含有一定的无定形相; REPO_4 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Tb}$) 晶体结构为纯的六方相,

其中 REPO_4 ($\text{RE} = \text{Sm-Tb}$) 具有很高的结晶度, REPO_4 ($\text{RE} = \text{Sm-Gd}$) 晶体形貌为六方棱柱状^[6]。用 85% 的 H_3PO_4 溶解 RE_2O_3 的溶液中加入水将 H_3PO_4 浓度稀释到 10.2% 时, RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}、\text{Gd}、\text{Dy}、\text{Y}$ 和 Yb) 的溶液只有在 130 °C 下反应 2 h, 才能形成 $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 而 La^{3+} 溶液加入水后立即有沉淀形成^[1]。

在沉淀体系中加入 12% 的 H_2O_2 , 形成 REPO_4 晶体过程中 H_3PO_4 浓度起着相当大的作用, 随着反应溶液中 H_3PO_4 浓度逐渐降低, 有利于形成具有六方相的水合 REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}$ 和 Pr) 晶体。当 H_3PO_4 浓度大于 57% 时, 形成单斜相 REPO_4 晶体; 当 H_3PO_4 浓度在 43% ~ 34% 范围内时, 形成单斜和六方混合相 REPO_4 晶体; 当 H_3PO_4 浓度低于 28% 时, 形成六方相 REPO_4 晶体。当 H_3PO_4 浓度大于 57% 时, 用相同体积的水代替 12% 的 H_2O_2 , 形成纯的六方相 LaPO_4 晶体沉淀^[6]。

3.3 REPO_4 晶体沉淀率和溶解性能

$\text{REPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$) 沉淀率随反应温度升高和陈化时间延长而增大, 在温度 50 °C 陈化 20 h 才能达到 100% 沉淀, 在反应温度高于 80 °C 下不需陈化就可完全沉淀^[44]。

REPO_4 在 H_3PO_4 溶液中溶解度受溶液温度和 H_3PO_4 浓度影响较大。在 18% (质量分数, 下同) 的 H_3PO_4 溶液中 $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度随温度升高而降低; 在沸腾 H_3PO_4 溶液中, $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度随 H_3PO_4 浓度升高而升高, 当 H_3PO_4 浓度高于 18% 时, $\text{EuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度急剧增大; 所以合成 REPO_4 晶体需在高温、 H_3PO_4 浓度低于 18% 条件下进行^[46]。

3.4 水合氧化铈与不同浓度 H_3PO_4 反应

将水合氧化铈加入到 85% 的 H_3PO_4 溶液中, 在温度 90 °C 下反应, 水合氧化铈完全溶解形成黄色溶液冷却至室温, 加入 1% ~ 12% 的 H_2O_2 , 温度再升到 90 °C, 冷却后得到单斜相 CePO_4 晶体, 形貌为由星状组成的纺锤形团聚体颗粒。当 H_2O_2 浓度从

1% 增加到 12% 时, CePO_4 粒度减小, H_2O_2 即作为还原剂, 又作为改性剂。将水合氧化铈加入 28% (质量分数) 的 H_3PO_4 溶液中, 然后加入 12% 的 H_2O_2 , 在温度 80 °C 下反应, 冷却后得到六方相 $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 形貌为针状颗粒^[47]。

4 结语

综述了用水热法和沉淀法合成 REPO_4 晶体, 总结了合成条件和添加有机试剂对 REPO_4 晶体相结构、粒度和形貌的影响。

1. 水热法和沉淀法的合成条件对 REPO_4 晶体物理性能影响具有相同之处, 在较低的 pH 下, 形成的 REPO_4 颗粒形貌为纳米线或纳米棒状, 在较高的 pH 下, 形成的 REPO_4 形貌为纳米颗粒; 通过配位剂和表面活性剂添加量可以控制晶体粒度和形貌; 提高反应温度或提高 $\text{PO}_4^{3-}/\text{RE}^{3+}$ 摩尔比, 有利于单斜相独居石结构或四方相磷钇矿结构 REPO_4 晶体的形成; 水合 REPO_4 晶体经过高温灼烧发生相变, 转变为单斜相独居石结构或四方相磷钇矿结构 REPO_4 晶体; 根据应用领域需求用这二种方法可以制备出不同物理性能的 REPO_4 晶体, 有望成为工业化生产的主流制备技术。

2. 合成 REPO_4 晶体最佳反应温度高于 80 °C、 H_3PO_4 浓度低于 18 wt%, REPO_4 晶体沉淀率达到 100%, 避免不完全沉淀和晶体在 H_3PO_4 溶液中再溶解; H_2O_2 可以作为浓磷酸溶液中稀土离子分离的特效试剂, 可以实现部分稀土离子的分离。

3. Ce(IV) 磷酸盐具有很高的离子交换能力和显著的质子传导性能, 可用于作为吸附剂和非均相催化剂; 空心球状 REPO_4 晶体有望在发光和医学领域得到广泛应用; 独居石结构的 REPO_4 陶瓷具有较低的溶解度, 有望作为安全处置少量锕系元素的废料。

参考文献:

- [1] Rafiuddin M R, Grosvenor AP. A structural and spectroscopic investigation of hydrous and anhydrous rare-earth

- phosphates[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 47(19): 9685-9695.
- [2] 许延辉,马升峰,郭文亮,刘铃声,关卫华,王荣,黄继民. 氯化镁焙烧分解磷酸铈的反应机理研究[J]. *稀土*, 2019, 40(5): 32-40.
- Xu Y H, Ma S F, Guo W L, Liu L S, Guan W H, Wang R, Huang J M. The reaction mechanism of cerous phosphate roasting decomposition with magnesium chloride[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(5): 32-40.
- [3] 王安琪,张杰,杨林. 贵州织金含稀土磷块岩中稀土元素赋存状态研究[J]. *稀土*, 2019, 40(4): 40-46.
- Wang A Q, Zhang J, Yang L. Occurrence of rare earth elements in rare-earth phosphorite in Zhijin, Guizhou[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(4): 40-46.
- [4] Gause C, Szenknect S, Qin D W, Mesbah A, Clavier N, Neumeier S, Bosbach D, Dacheux N. Determination of the solubility of rhabdophanes $\text{LnPO}_4 \cdot 0.667\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ to Dy) [J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 2016, 2016(28): 4615-4630.
- [5] Gause C, Szenknect S, Mesbah A, Clavier N, Neumeier S, Dacheux N. Dissolution kinetics of monazite LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ to Gd): A multiparametric study[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 81-93.
- [6] Skogareva L S, Kottsov S Y, Shekunova T O, Baranchikov AE, Ivanova OS, Yapryntsev AD, Ivanov VK. Selective precipitation of rare earth orthophosphates with hydrogen peroxide from phosphoric acid solutions[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 62(9): 1141-1146.
- [7] Jiu H F, Jia W B, Zhang L, Huang C S, Feng Y, Cheng Q. The synthesis and photoluminescence property of $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 79: 9-14.
- [8] 刘永珍,李慧琴,郝先库. 火焰喷雾热解法合成稀土复合物研究进展[J]. *稀土*, 2019, 40(1): 128-138.
- Liu Y Z, Li H Q, Hao X K. Research progress on synthesis of rare earth complexes by flame spray pyrolysis[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(1): 128-138.
- [9] Phuruangrat A, Ekthammathat N, Thongtem S, Thongtem T. Preparation of LaPO_4 nanowires with high aspect ratio by a facile hydrothermal method and their photoluminescence[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2013, 39(3): 1363-1371.
- [10] Yang K S, Wu A P, Zhao X, Yan Y, Guo X Y, Bian Y L, Bao J R, Li W X, Zhu X W. Controlled synthesis of EuPO_4 nano/microstructures and core-shell $\text{SiO}_2 @ \text{EuPO}_4$ nanostructures with improved photoluminescence[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(82): 52238-52244.
- [11] Lai H, Du Y, Zhao M, Sun K, Yang L. Controlled synthesis and luminescent properties of $\text{DyPO}_4 : \text{Eu}$ nanostructures[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50731-50738.
- [12] Arinicheva Y, Clavier N, Neumeier S, Podor R, Bukaemskiy A, Klinkenberg M, Roth G, Dacheux N, Bosbach D. Effect of powder morphology on sintering kinetics, microstructure and mechanical properties of monazite ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(1): 227-234.
- [13] Babelot C, Bukaemskiy A, Neumeier S, Modolo G, Bosbach D. Crystallization processes, compressibility, sinterability and mechanical properties of La-monazite-type ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4): 1681-1688.
- [14] Palma-Ramírez D, Domínguez-Crespo MA, Torres-Huerta A M, Dorantes-Rosales H, Ramírez-Meneses E, Rodríguez E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CePO_4 nanostructures: Correlation between the structural and optical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 643: S209-S218.
- [15] Garrido hernández A, García Murillo A, Carrillo Romo F

- de J, Boyer D, Potdevin A, Chadeyron G, Reyes Miranda J. Photoluminescence behavior of $\text{YPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ crystallized in monoclinic, hexagonal or tetragonal phase obtained by hydrothermal process [J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 84:225-231.
- [16] Bao J R, Yu R B, Zhang J Y, Yang X P, Wang D, Deng J X, Chen J, Xing X R. Low-temperature hydrothermal synthesis and structure control of nano-sized CePO_4 [J]. *Crystengcomm*, 2009, 11(8):1630-1634.
- [17] Ma L, Chen W X, Zheng Y F, Xu Z D. Hydrothermal growth and morphology evolution of CePO_4 aggregates by a complexing method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(11):2840-2849.
- [18] Bao J R, Yu R B, Zhang J Y, Wang D, Deng J X, Chen J, Xing X R. Oxalate-induced hydrothermal synthesis of $\text{CePO}_4 : \text{Tb}$ nanowires with enhanced photoluminescence [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(3):133-136.
- [19] 杨槐锁, 朱晓伟, 宝金荣, 李文先. 邻菲罗啉导向合成缆线状纳米结构 CePO_4 和 $\text{Ce}_{0.95}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0.05}$ 及其发光性能 [J]. *稀土*, 2018, 39(4):61-68.
- Yang K S, Zhu X W, Bao J R, Li W X. Phen-doped synthesis and luminescence properties of CePO_4 and $\text{Ce}_{0.95}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0.05}$ cable-like nanowires [J]. *Chinese Rare Earths*, 2018, 39(4):61-68.
- [20] Zhou R S, Lv M, Li X. The effect of HNO_3 on morphology, phase transformation, and luminescence properties of $\text{LaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *Optical Materials*, 2016, 51:89-93.
- [21] Dai J, Li G C, Lv M, Dai J, Li G, Lv M, Zhou R, Li X. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of spherical $\text{LaPO}_4 : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1120-1121:396-400.
- [22] Guan M Y, Sun J H, Shang T M, Zhou Q, Han J, Ji A. A facile synthesis of cerium phosphate nanofiber by solution-solid method [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2010, 26(1):45-48.
- [23] Guan M Y, Sun J H, Han M, Xu Z, Tao F F, Yin G, Wei X W, Zhu J M, Jiang X Q. Synthesis and luminescence of CePO_4 and $\text{CePO}_4 : \text{Tb}$ hollow and core shell microspheres composed of single-crystal nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(41):415602(1-6).
- [24] Guan M Y, Tao F F, Sun J H, Xu Z. Facile preparation method for rare earth phosphate hollow spheres and their photoluminescence properties [J]. *Langmuir*, 2008, 24(15):8280-8283.
- [25] Xu Z H, Cao Y, Li C X, Ma P A, Zhai X F, Huang S S, Kang X J, Shang M M, Yang D M, Dai Y L, Lin J. Urchin-like GdPO_4 and $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ hollow spheres-hydrothermal synthesis, luminescence and drug-delivery properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11):3686-3694.
- [26] Zhang L H, You H P, Yang M, Song Y. Facile one-pot synthesis and luminescence of hexagonal $\text{TbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hollow spheres [J]. *Materials Letters*, 2012, 67(1):256-258.
- [27] Gao Z Y, Xiao Y, Wu D P, Jiang K, Xu F, Yuan Y F. Facile synthesis of $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ hierarchical hollow spheres via chemical conversion [J]. 2011, 6(6):345-348.
- [28] Nazaraly M, Chanéac C, Ribot F, Wallez G, Quarton M, Jolivet JP. A new story in the structural chemistry of cerium (IV) phosphate [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(5-6):795-798.
- [29] Brandel V, Clavier N, Dacheux N. Synthesis and characterization of uranium (IV) phosphate-hydrogenphosphate hydrate and cerium (IV) phosphate-hydrogenphosphate hydrate [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(4):1054-1063.

- [30] Nazaraly M, Wallez G, Chanéac C, Tronc E, Ribot F, Quarton M, Jolivet J P. Synthesis and characterization of $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ [J]. *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5-6):1075-1078.
- [31] Yang R, Qin J, Li M, Liu Y H, Li F. Redox hydrothermal synthesis of cerium phosphate microspheres with different architectures [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(24):7284-7292.
- [32] Shekunova T O, Baranchikov A E, Ivanova O S, Skogareva LS, Simonenko NP, Karavanova YA, Lebedev VA, Borilo LP, Ivanov VK. Cerous phosphate gels: Synthesis, thermal decomposition and hydrothermal crystallization paths [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 447:183-189.
- [33] Arinicheva Y, Gausse C, Neumeier S, Brandt F, Rozov K, Szenknect S, Dacheux N, Bosbach D, Deissmann G. Influence of temperature on the dissolution kinetics of synthetic LaPO_4 -monazite in acidic media between 50 and 130 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 509:488-495.
- [34] Arinicheva Y, Neumeier S, Brandt F, Bosbach D, Deissmann G. Dissolution kinetics of synthetic LaPO_4 -monazite in acidic media [J]. *MRS Advances*, 2018, 3(21):1133-1137.
- [35] Ekthammathat N, Thongtem T, Phuruangrat A, Thongtem S. Microwave-assisted synthesis and characterisation of uniform LaPO_4 nanorods [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2012, 7(6):616-623.
- [36] Li X, Wang H Y, Guan L, Fu Y J, Guo Z, Yuan K S, Tie L C, Yang Z P, Teng F. Influence of pH value on properties of $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method [J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(4):346-349.
- [37] Sisira S, Alexander D, Thomas K, Vimal G, Mani K P, Biju P R, Unnikrishnan N V, Joseph C. Microstructural characterization and optical properties of green emitting hexagonal and monoclinic $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Materials Research Express*, 2017, 4(2):025010(1-10).
- [38] Zhao M X, Zhao Z J, Yang L Q, Dong L L, Xia A Q, Chang S Y, Wei Y H, Liu Z P. The generation of energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194:297-302.
- [39] Saltmarsh N, Kumar G A, Kailasnath M, Shenoy V, Santhosh C, Sardar D K. Spectroscopic characterizations of Er doped LaPO_4 submicron phosphors prepared by homogeneous precipitation method [J]. *Optical Materials*, 2016, 53:24-29.
- [40] Heuser J M, Palomares R I, Bauer J D, Lozano Rodriguez M J, Cooper J, Lang M, Scheinost A C, Schlenz H, Winkler B, Bosbach D, Neumeier S, Deissmann G. Structural characterization of $(\text{Sm}, \text{Tb})\text{PO}_4$ solid solutions and pressure-induced phase transitions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11):4070-4081.
- [41] Clavier N, Mesbah A, Szenknect S, Dacheux N. Monazite, rhabdophane, xenotime and churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 205:85-94.
- [42] Tymiński A, Grzyb T. Are rare earth phosphates suitable as hosts for upconversion luminescence? Studies on nanocrystalline REPO_4 (RE = Y, La, Gd, Lu) doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} or Tm^{3+} ions [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 181:411-420.
- [43] Grzyb T, Gruszczyńska A, Lis S. Up-conversion luminescence of Yb^{3+} and Er^{3+} doped YPO_4 , LaPO_4 and GdPO_4 nanocrystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 175:

- 21-27.
- [44] Lucas S, Champion E, Bregiroux D, Bernache-Assolant D, Audubert F. Rare earth phosphate powders $\text{RePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re = La, Ce or Y)-Part I. Synthesis and characterization[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(4):1302-1311.
- [45] Yang M, You H P, Huang Y J, Jia G, Song Y H, Guo N, Liu K, Zheng Y H, Zhang H J. Facile synthesis and luminescent properties of flower-like $\text{LaPO}_4 : \text{Ln}^{3+}$ (Ln = Ce, Tb) hierarchical architectures[J]. Crystengcomm, 2010, 12(10):2865-2870.
- [46] Kijkowska R. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(2):229-233.
- [47] Skogareva L S, Shekunova T O, Baranchikov A E, Yaprntsev A D, Sadovnikov A A, Ryumin M A, Minaeva N A, Ivanov V K. Synthesis of cerium orthophosphates with monazite and rhabdophane structure from phosphoric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 61(10):1219-1224.

Research Progress on Synthesis Methods of Rare Earth phosphates

LI Zhi-qiang^{1,2}, DAI Qiu-bo³

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

3. Chifeng Product Quality and Measurement Inspection Institute, Chifeng 024005, China)

Abstract: The research status of synthesis of REPO_4 crystal by hydrothermal method and precipitation method and the effects of synthesis conditions on its crystal structure, morphology and particle size were reviewed. The focus were on the synthesis of REPO_4 crystals with different crystal structure and different morphology by conditional control. The influences of the radius of rare earth ions and water molecules in the crystal on the crystallization behavior were introduced in detail. The conversion conditions between two pairs of crystal structure rhabdophane and monazite, churchite and xenotime were described. The high temperature calcinating behavior of hydrated REPO_4 crystals was also analyzed, and the formation mechanism of various REPO_4 crystals was explained. The synthesis method of special compound Ce(IV) phosphate crystal and hollow spherical REPO_4 crystal was briefly introduced, and the optimal reaction temperature and H_3PO_4 concentration of the synthesized REPO_4 crystals were obtained in H_3PO_4 solution. It was also introduced that H_2O_2 could be used as a special reagent to separate rare earth elements from concentrated phosphoric acid solution. Finally, the application prospect of REPO_4 ceramics with monazite structure in the safe disposal of a small amount of actinide waste was briefly mentioned.

Key words: rare-earth phosphates; crystal structure; hydrothermal method; precipitation