

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Теплоногова Мария Александровна

**Твердые растворы на основе слоистых гидроксидов РЗЭ:
синтез, физико-химические свойства, модифицирование
состава и структуры**

Специальность
1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена 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,
академик РАН
Баранчиков Александр Евгеньевич
кандидат химических наук |
| Официальные оппоненты | – Альмяшева Оксана Владимировна
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН
Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»
имени В.И. (Ульянова) Ленина, кафедра
физической химии, заведующая кафедрой
Левашов Евгений Александрович
доктор технических наук,
член-корреспондент РАН, профессор
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
кафедра порошковой металлургии и
функциональных покрытий, заведующий
кафедрой, директор Научно-учебного
центра СВС МИСИС-ИСМАН
Морозов Игорь Викторович
доктор химических наук, доцент
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, химический
факультет, кафедра неорганической
химии, профессор |

Защита диссертации состоится «2» декабря 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

Е-mail: ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), m.teplonogova@gmail.com (Теплоногова М.А., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3568>.

Автореферат разослан «27» октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

Общая характеристика работы

Актуальность

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) представляют собой уникальный класс соединений, сочетающий анионообменные свойства слоистых материалов с люминесцентными и магнитными свойствами катионов РЗЭ. На основе СГ РЗЭ разработаны люминесцентные сенсоры, селективные сорбенты и биоматериалы для тераностики. Кроме того, СГ РЗЭ являются удобными предшественниками для получения оксидов РЗЭ с контролируемой микроструктурой, в том числе в виде квазидвумерных частиц и тонких пленок.

Наиболее изученными на сегодняшний день являются слоистые гидроксиды иттрия, европия и гадолиния. С точки зрения функциональных (люминесцентных и магнитных) свойств и практического применения, более привлекательными являются не индивидуальные соединения РЗЭ, а различные твердые растворы замещения на их основе, в которых реализуются процессы переноса энергии между катионами разных РЗЭ или проявляются эффекты магнитного разбавления. На сегодняшний день получены и описаны твердые растворы СГ РЗЭ на основе двух и трех катионов РЗЭ: Y-Gd, Tb-Gd, Y-Eu, Gd-Eu, Y-Tb-Eu, Y-Yb-Er, Gd-Tb-Eu и некоторые другие. Как правило, полученные твердые растворы представляют собой соединение одного РЗЭ, легированное небольшим количеством (1–10 мол.%) другого РЗЭ. В то же время, близость ионных радиусов РЗЭ теоретически обеспечивает возможность получения твердых растворов замещения на основе 3 и более катионов РЗЭ с широкими областями гомогенности. Работы, посвященные многокатионным твердым растворам СГ РЗЭ и, в частности, СГ РЗЭ с высокими концентрациями всех входящих в их состав катионов РЗЭ (10–50 мол.%), отсутствуют.

Установление границ термической стабильности твердых растворов СГ РЗЭ важно для разработки подходов к получению твердых растворов оксидов РЗЭ, а также для выявления природы так называемого «эффекта памяти», заключающегося в восстановлении слоистой структуры продуктов термического разложения СГ РЗЭ в результате их регидратации. Отжиг и регидратация слоистых гидроксидов являются удобным подходом к регенерации сорбентов и сенсоров на их основе, поэтому установление критериев, определяющих возможность регидратации (фазового состава продуктов отжига и т.п.), является практически важной задачей. Физико-химические факторы, определяющие возможность регидратации СГ РЗЭ, на данный момент не установлены.

Для химического конструирования полифункциональных материалов на основе СГ РЗЭ их состав можно направленно изменять, встраивая в межслоевое пространство органические анионы с необходимыми свойствами. Так, было показано, что сенсibilизировать люминесценцию СГ РЗЭ можно путем интеркаляции салицилат- или терефталат-анионов. Продемонстрирована возможность использования СГ РЗЭ в качестве контейнеров для доставки лекарственных соединений – напроксена, диклофенака или ибупрофена. Интеркаляция органических анионов не только придает дополнительные функциональные свойства СГ РЗЭ, но и приводит к изменению их

кристаллической структуры (увеличению межслоевого расстояния). Разработка подходов к целенаправленному изменению межслоевого расстояния путем внешнего воздействия на интеркалированные в слоистые гидроксиды анионы является перспективным направлением в области создания супрамолекулярных микроустройств и актуаторов.

Целью настоящей работы является получение новых многокатионных твердых растворов слоистых гидроксидов РЗЭ (СГ РЗЭ), установление закономерностей термического разложения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ и регидратации продуктов их отжига, а также разработка и реализация способов управления структурой СГ РЗЭ за счет интеркаляции в их структуру фотоактивных анионов.

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

1. Синтез новых многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксонитратов РЗЭ, установление закономерностей между их составом и физико-химическими свойствами.
2. Синтез новых многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и изучение влияния катионного состава на кристаллическую структуру.
3. Комплексный анализ продуктов термического разложения индивидуальных и многокатионных слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ в зависимости от условий термической обработки.
4. Определение условий, при которых продукты отжига СГ РЗЭ взаимодействуют с водными растворами неорганических и органических соединений с образованием слоистых соединений.
5. Интеркаляция в межслоевое пространство индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ циннамат-анионов; поиск условий облучения, при которых происходит изменение межслоевого расстояния в слоистом гидроксиде РЗЭ, интеркалированном циннамат-анионами.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны индивидуальные и многокатионные СГ РЗЭ¹, продукты их отжига и регидратации, а также СГ РЗЭ, интеркалированные циннамат-анионом, способным к фотоизомеризации. Для получения СГ РЗЭ применяли метод возникающих реагентов с использованием гексаметилентетрамина (ГМТА) в качестве гидролизующего реагента.

Для определения состава и структуры СГ РЗЭ использовали комплекс взаимодополняющих методов: порошковую рентгеновскую дифракцию (РФА), растровую (РЭМ) и просвечивающую растровую (ПРЭМ) электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА),

¹ Для краткости составы СГ РЗЭ в автореферате и диссертации записаны без учета кристаллизационной воды; полные составы приводятся только при обсуждении химического состава полученных СГ РЗЭ.

термогравиметрический анализ (ТГА), совмещённый с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), элементный (CHN) анализ, люминесцентную спектроскопию, инфракрасную спектроскопию (ИК), спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Научная новизна

1. Впервые получены многокатионные твердые растворы слоистых гидроксонитратов РЗЭ – $(Y, Eu, Gd, Er)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Sm)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Tb)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Yb)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Nd)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Nd, Sm, Tb)_2(OH)_5NO_3$ – и слоистых гидроксохлоридов РЗЭ – $(Eu, Gd, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Y, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Sm, Eu, Gd, Y, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Tb, Y, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Dy, Y, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Y, Er, Yb)_2(OH)_5Cl$; их состав и структура подтверждены комплексом физико-химических методов анализа.

2. Обнаружено, что крупнокристаллические оксиды РЗЭ (Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er) взаимодействуют с водными растворами глицина при температурах 60–120 °С с образованием ранее не описанных гидроксоглицинатов РЗЭ. Установлены состав и микроструктура полученных соединений и выявлены условия их формирования.

3. Синтезирован ряд новых слоистых оксогидроксосоединений РЗЭ состава $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$ (RE = Eu, Y, Sm, Ho, Er), установлена их структура. Показано, что полученные слоистые соединения проявляют анионообменные свойства.

4. На примере СГ РЗЭ, интеркалированных фотоизомеризующимися циннамат-анионами, впервые показана возможность изменения межслоевого расстояния как в индивидуальных, так и в многокатионных слоистых гидроксидах РЗЭ под действием УФ-облучения.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен способ синтеза многокатионных СГ РЗЭ, позволяющий получать твердые растворы с гомогенным распределением катионов в результате кратковременной (10–35 минут) гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки водных растворов реагентов.

2. Установлено, что регидратация продуктов отжига СГ РЗЭ в растворах NaCl до исходных СГ РЗЭ возможна только при наличии в продуктах отжига оксохлоридов РЗЭ. Показана возможность многократного восстановления слоистой структуры СГ РЗЭ после термической обработки.

3. Предложен новый метод синтеза слоистых оксогидроксосоединений РЗЭ, основанный на прямом взаимодействии оксидов РЗЭ с растворами глицина (мольное соотношение «глицин : оксид РЗЭ» = 2 : 1 – 20 : 1) при сравнительно невысоких температурах (60–120 °С).

4. Разработаны подходы к созданию УФ-управляемых твердофазных актуаторов на основе СГ РЗЭ, интеркалированных фотоизомеризующимися

анионами. В результате УФ-облучения суспензий СГ РЗЭ, интеркалированных циннамат-анионами, достигнуто изменение межслоевого расстояния в указанных СГ РЗЭ от ~22,0 Å до ~20,5 Å.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ получения многокатионных твердых растворов СГ РЗЭ, основанный на гидротермально-микроволновой обработке водных растворов нитратов либо хлоридов РЗЭ (Y^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}) в заданных мольных соотношениях и гексаметиленetetрамина, а также физико-химические свойства полученных твердофазных соединений.

2. Зависимость состава продуктов разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ от температуры и продолжительности термического отжига. Факторы, определяющие возможность регидратации продуктов отжига слоистых гидроксидов РЗЭ в растворах NaCl при 25 °С.

3. Способ получения наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ путем взаимодействия оксидов РЗЭ с водными раствором глицина при 60 °С и мольном соотношении «глицин : оксид РЗЭ» = 35 : 1.

4. Условия формирования новых слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ (60–120 °С, мольные соотношения «глицин : оксид РЗЭ» от 2 : 1 до 20 : 1) и результаты определения состава ($RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$) и структуры этих соединений.

5. Способ управления кристаллической структурой (межслоевым расстоянием) в СГ РЗЭ, интеркалированных циннамат-анионами, при воздействии светом УФ-диапазона.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на XIII Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.), VIII Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (Орёл, 2023 г.), XIV конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024 г.), Седьмой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023» (Москва, 2023 г.), XIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2023 г.), XII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022 г.), XI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2021 г.).

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты научных исследований, выполненных автором в 2020–2025 гг. в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии (ИОНХ) имени Н.С. Курнакова РАН и на Факультете наук

о материалах (ФНМ) МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, в разработке и реализации всех методов синтеза, включая разработку стратегий получения многокатионных СГ РЗЭ и фотоактивных материалов на их основе, а также слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ; в исследовании физико-химических свойств соединений (в том числе методами РФА, РЭМ, РСМА, ПРЭМ, ИК- и КР-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и др.), анализе и обработке экспериментальных результатов, написании публикаций по теме диссертации. В проведении некоторых экспериментов принимали участие студенты Козлова А.А. (РХТУ) и Коваленко А.С. (РХТУ), у которых автор являлась научным руководителем курсовых и дипломных работ.

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечена согласованностью результатов взаимодополняющих методов физико-химического анализа полученных твердофазных соединений и воспроизводимостью экспериментальных данных, а также соответствием экспериментальных результатов литературным данным.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 14 научных работах автора, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела».

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 223 страницах машинописного текста и включает список литературы из 295 наименований, 111 рисунков и 15 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

В обзоре литературы представлены общие сведения о СГ РЗЭ: особенности их кристаллической структуры, классификация, анионообменные

свойства; рассмотрены примеры модификации катионного состава СГ РЗЭ, а именно получение двух-, трех- и многокатионных СГ РЗЭ; описана микроструктура частиц СГ РЗЭ, получаемых из них оксидов РЗЭ и некоторых родственных соединений РЗЭ. Приведен подробный анализ существующей литературы, посвященной термическому разложению СГ РЗЭ: общие закономерности разложения, возможность регидратации продуктов отжига, применение термического разложения для получения люминофоров, покрытий, оксидных частиц с заданной морфологией.

3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части дан перечень используемых реагентов, описаны способы получения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, условия их отжига и регидратации, методы интеркаляции циннамат-анионов в СГ РЗЭ; приведены методы и условия анализа полученных соединений.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ²

До настоящей работы в научной литературе отсутствовали сведения о СГ РЗЭ, содержащих более 3 различных катионов РЗЭ. Для восполнения указанного пробела был синтезирован ряд новых многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ с эквимоллярными соотношениями катионов РЗЭ и проведен систематический анализ их физико-химических свойств. В качестве основных (фиксированных) катионов были выбраны катионы РЗЭ, имеющие близкие радиусы и наиболее часто используемые для синтеза индивидуальных СГ РЗЭ: Eu^{3+} (1,07 Å), Gd^{3+} (1,06 Å), Y^{3+} (1,015 Å) и Er^{3+} (1,00 Å). В качестве варьируемых были выбраны катионы из начала (La^{3+} , Nd^{3+}), середины (Sm^{3+} , Tb^{3+}) и конца (Yb^{3+}) ряда РЗЭ. Полученные многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{La})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Nd})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Sm})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tb})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$, $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ далее обозначены как «HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-RE», где RE = La, Nd, Sm, Tb, Yb.

Анализ дифрактограмм полученных продуктов позволяет утверждать, что кристаллические решетки образцов относятся к моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1$), свойственной слоистым гидроксонитратам РЗЭ (рис. 1). Практически для всех синтезированных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ параметры элементарной ячейки увеличиваются с ростом среднего радиуса катиона РЗЭ, то есть подчиняются эмпирическому правилу Вегарда для твердых растворов. Это наблюдение показывает, что выбранный способ синтеза позволяет получать многокатионные твердые растворы СГ РЗЭ в широком диапазоне катионных составов.

² Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxides», Teplonogova, M.A., Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. // *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(49), P. 19817–19827, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02950 (вклад автора – 50%).

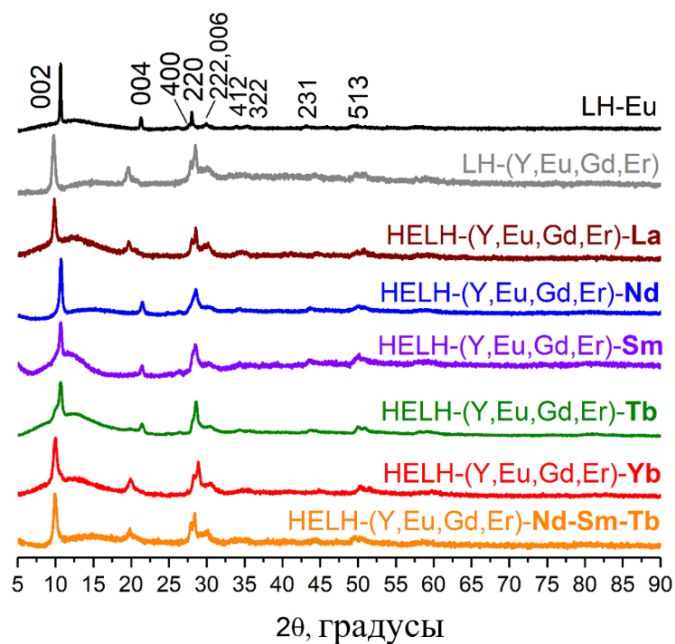


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE) и индивидуального слоистого гидроксонитрата европия (LH-Eu).

Параметры элементарной ячейки твердого раствора HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La заметно выделяются из общей зависимости, что может быть связано с образованием примеси аморфного карбоната лантана и соответствующим изменением стехиометрии кристаллической фазы.

На рис. 2 представлены результаты элементного картирования с высоким разрешением многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, полученные методом PCMA в режиме ПРЭМ. Из полученных данных следует, что распределение всех РЗЭ в образцах равномерно и сегрегации на отдельные фазы не наблюдается, за исключением образца, содержащего La^{3+} .

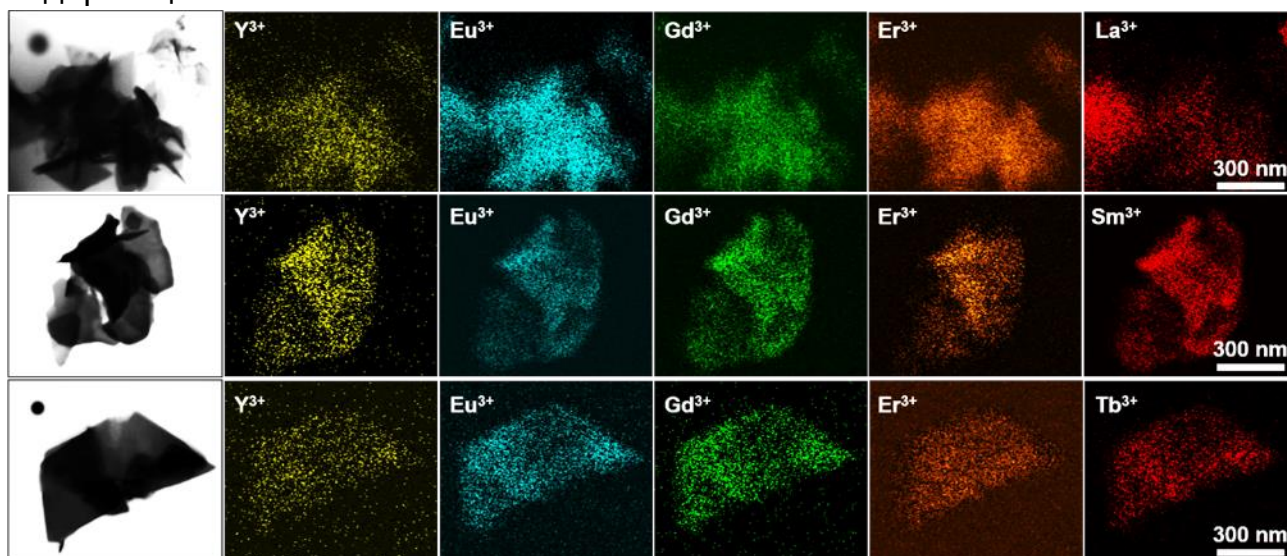


Рис. 2. PCMA-картирование в ПРЭМ-режиме образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Sm / Tb.

По данным ТГА, термическая стабильность полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ сопоставима с термической стабильностью индивидуального слоистого гидроксонитрата европия.

ИК-спектры слоистых гидроксонитратов РЗЭ указывают на присутствие карбоната в составе образцов, однако отнести карбонат-анион к интеркалированным анионам или к отдельной фазе аморфного карбоната РЗЭ по этим данным весьма затруднительно. На присутствие аморфной фазы в образцах указывает гало на дифрактограммах (см. рис. 1). На основании данных ТГА и CHN-анализа и, независимо, на основании данных РФА был оценен вклад различных видов карбонатов в химический состав слоистых гидроксидов (рис. 3). Удовлетворительное совпадение результатов определения содержания аморфных карбонатов РЗЭ по данным независимых методов указывает на достоверность оценок. Образец HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La содержал около 70 мол.% аморфного карбоната, что согласуется с нашими выводами по данным РФА. Содержание аморфной фазы в других синтезированных многокатионных твердых растворах слоистых гидроксонитратов РЗЭ было значительно ниже (8–25 мол.%).

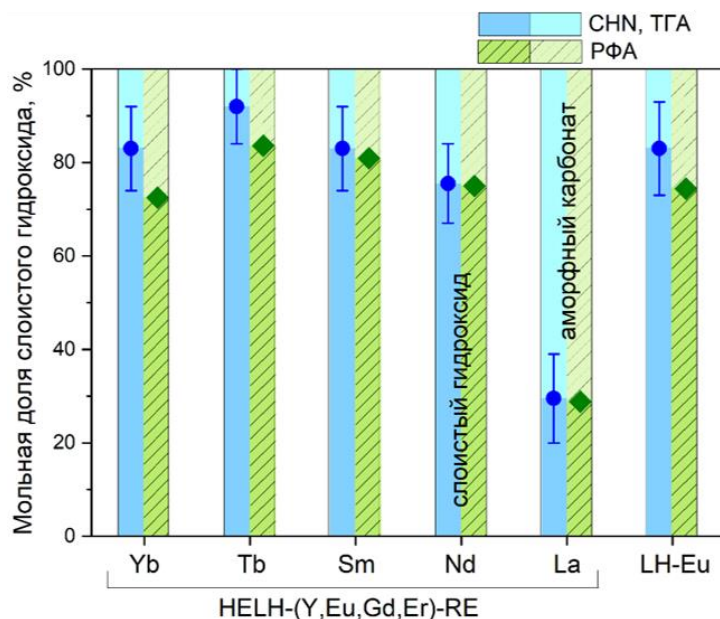


Рис. 3. Состав образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE и LH-Eu исходя из ТГА, CHN-анализа и РФА.

В результате отжига (900 °С, 30 мин) синтезированных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ были получены соответствующие многокатионные оксиды. Образцы НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd, НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm, НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb и НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb были однофазными (пр. гр. $Ia\bar{3}$), а образец НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-La содержал примесь гексагональной фазы оксида лантана (пр. гр. $P\bar{3}m1$). Можно предположить, что фаза La_2O_3 образовалась из примесной фазы аморфного карбоната лантана, которая присутствовала в образце до отжига.

На основании результатов определения катионного состава многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ методом АЭС-ИСП был проведен прямой расчет конфигурационной энтропии по формуле $\Delta S_{\text{config}} = -R \cdot \sum_{i=1}^N [x_i \cdot \ln(x_i)]$, где x_i – мольная доля катиона РЗЭ (табл. 1). Поскольку для всех полученных однофазных пяти- и семикатионных слоистых гидроксонитратов и оксидов $S_{\text{config}} > 1,5R$, их можно классифицировать как высокоэнтропийные.

Табл. 1. Расчетная конфигурационная энтропия многокатионных гидроксонитратов РЗЭ.

Образец	$\Delta S_{\text{config}}, R$
HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Nd	1,594
HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Sm	1,591
HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Tb	1,588
HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Yb	1,590
HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Nd, Sm, Tb	1,939

4.2. Многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ³

Методом гидротермально-микроволновой обработки были получены многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ: (Y, Eu, Gd, Er, Nd)₂(OH)₅Cl, (Y, Eu, Gd, Er, Dy)₂(OH)₅Cl, (Y, Eu, Gd, Er, Sm)₂(OH)₅Cl, (Y, Eu, Gd, Er, Tb)₂(OH)₅Cl, (Y, Eu, Gd, Er, Yb)₂(OH)₅Cl (далее обозначены как «HE_RE_MW», где RE = Nd / Dy / Sm / Tb / Yb). Набор дифракционных рефлексов на дифрактограммах продуктов синтеза многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ соответствует рефлексам слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, которые кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. $P2_12_12$).

Полосы поглощения в ИК-спектрах многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в области 3650–3330 см⁻¹ соответствуют валентным симметричным и антисимметричным колебаниям гидроксо-групп в металл-гидроксидных слоях. На присутствие хлорид-ионов в образцах указывают полосы при 1110 см⁻¹ и 630 см⁻¹. В целом, данные ИК-спектроскопии подтверждают образование слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. ИК-спектры трех-, четырех- и пятикатионных соединений не имеют заметных различий.

Для вычисления значений ΔS_{conf} синтезированных многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ были использованы результаты количественного РСМА. Вычисленные значения ΔS_{config} для пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ превысили величину 1,5R. Таким образом, синтезированные однофазные пятикатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ можно классифицировать как высокоэнтропийные соединения.

Параметры элементарной ячейки многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ линейно возрастают с увеличением среднего радиуса

³ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Synthesis and Thermal Decomposition of High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxochlorides», Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Yapyntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. // Molecules, 2024, V. 29, № 7, P. 1634, DOI: 10.3390/molecules29071634 (вклад автора – 40%).

катионов РЗЭ в соединении (рис. 4), что подтверждает выполнение правила Вегарда для многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Заметное отклонение от общей тенденции изменения параметров элементарной ячейки наблюдается для образца, содержащего Nd^{3+} , что может быть связано с заметным отличием радиуса Nd^{3+} от среднего радиуса катионов других РЗЭ, входящих в состав многокатионного слоистого гидроксохлорида HE_Nd_MW .

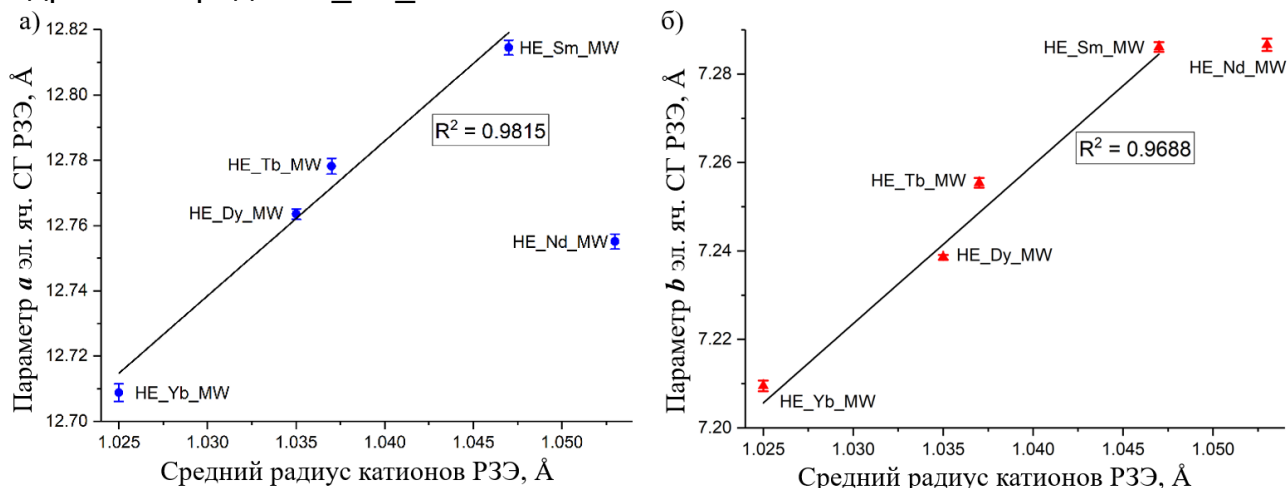


Рис. 4. Параметры элементарной ячейки пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ HE_RE_MW ($\text{RE} = \text{Nd} / \text{Sm} / \text{Tb} / \text{Dy} / \text{Yb}$) в зависимости от среднего радиуса катионов РЗЭ.

Элементное РСМА-картирование в режиме ПРЭМ подтвердило равномерность распределения РЗЭ в синтезированных многокатионных твердых растворах слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на микронном и субмикронном масштабе. Примесные фазы в образце HE_Nd_MW могли образоваться из-за значительной разницы в радиусах катионов РЗЭ, входящих в его состав.

Для изучения различий в термической стабильности между высокоэнтропийными (многокатионными) и низкоэнтропийными (двухкатионными) слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ был проведен ТГА. Было установлено, что пятикатионный слоистый гидроксохлорид HE_Dy_MW термически разлагается в три стадии, аналогично индивидуальным и двухкатионным слоистым гидроксохлоридами РЗЭ (рис. 5). Результаты ТГА показывают, что высокоэнтропийные слоистые гидроксохлориды РЗЭ имеют схожую термическую стабильность в сравнении с низкоэнтропийными слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ.

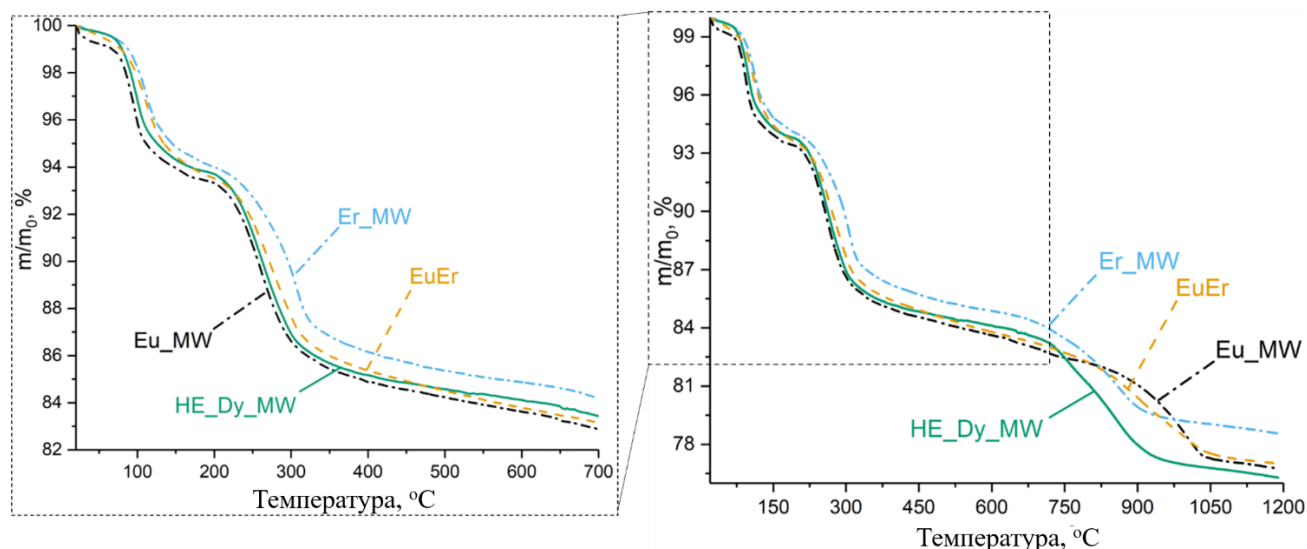


Рис. 5. Результаты ТГА пятикатионного слоистого гидроксохлорида РЗЭ (HE_Dy_MW), двухкатионного слоистого гидроксохлорида (EuEr) и индивидуальных слоистых гидроксохлоридов эрбия (Er_MW) и европия (Eu_MW).

4.3. Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и регидратация продуктов их отжига⁴

Согласно литературным данным, возможность регидратации продуктов термического разложения СГ РЗЭ зависит от температуры отжига. Однако другие факторы, определяющие возможность восстановления слоистой структуры, остаются неизученными. Данный раздел посвящен подробному исследованию явления регидратации продуктов отжига с образованием СГ РЗЭ и восполняет указанные пробелы.

По данным ТГА/ДСК, основные стадии термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия и слоистого гидроксохлорида европия совпадают.

На первой стадии (до 150 °C) происходит удаление кристаллизационной воды. Состав слоистого гидроксохлорида европия можно записать как $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1,27\text{H}_2\text{O}$; состав слоистого гидроксохлорида иттрия – $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1,58\text{H}_2\text{O}$. На второй стадии разложения (150–700 °C) слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются до смеси оксида и оксохлорида РЗЭ. Третья стадия разложения соответствует удалению хлора из оксохлорида РЗЭ. Границы третьего температурного диапазона заметно различаются для разных РЗЭ: оксохлорид иттрия полностью разрушается уже при 950 °C; оксохлорид европия сохраняется до температур 1150–1200 °C.

После отжига слоистого гидроксохлорида европия при 100–600 °C в течение 2 ч на дифрактограммах продуктов присутствуют рефлексы в области

⁴ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Слоистые гидроксохлориды европия и иттрия: термическое разложение и регидратация», Теплоногова М.А., Коваленко А.С., Япрынцев А.Д., Симоненко Н.П., Козлова А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. // Журнал неорганической химии, 2024, Т. 69, № 12, С. 1705–1720. DOI: 10.31857/S0044457X24120042 (вклад автора – 60%).

$2\theta \approx 10^\circ$ (рис. 6а), что свидетельствует о сохранении слоистой структуры. В результате отжига при температурах выше 300°C формируются продукты, на дифрактограммах которых, помимо рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида, присутствуют рефлексы кубического оксида европия Eu_2O_3 (пр. гр. $Ia\bar{3}$). После отжига при 700°C и 800°C слоистая фаза гидроксохлорида европия полностью исчезает, и в системе остаются только оксид европия Eu_2O_3 и тетрагональный оксохлорид европия EuOCl (пр. гр. $P4/nmm$). Оксохлорид европия, в свою очередь, разлагается при температуре 1150°C в присутствии кислорода воздуха до однофазного хорошо закристаллизованного кубического Eu_2O_3 .

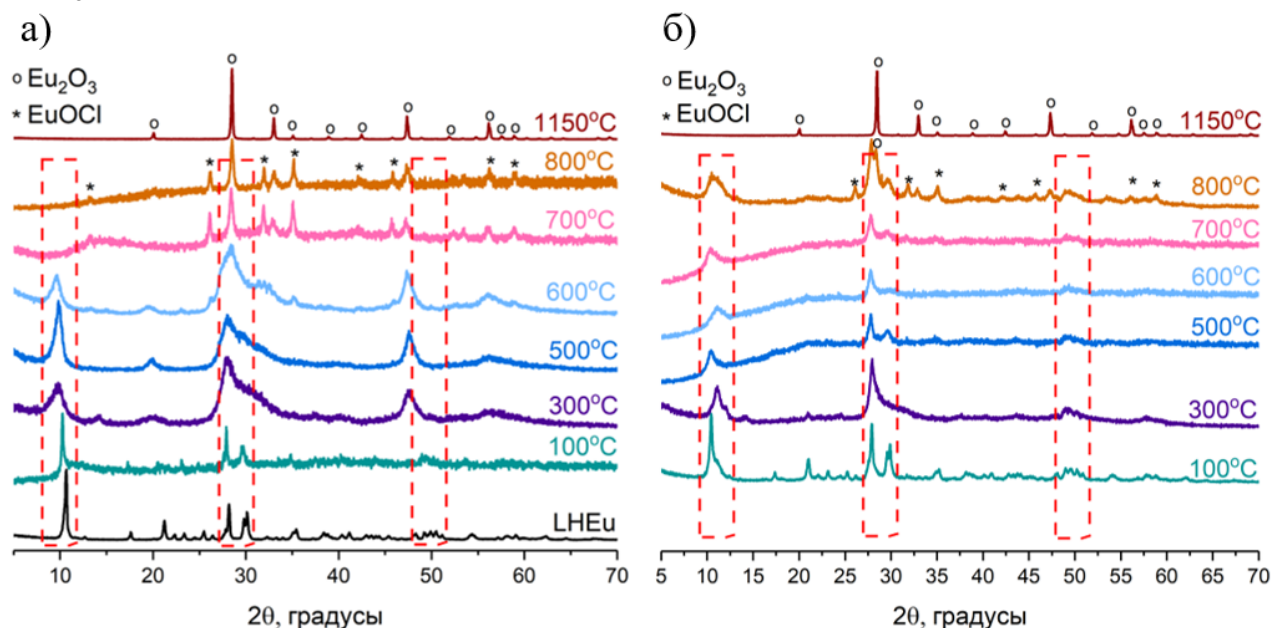


Рис. 6. Дифрактограммы а) слоистого гидроксохлорида европия («LHEu») и продуктов его отжига при 100 – 1150°C в течение 2 ч; б) продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия.

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 800°C , были получены образцы, дифрактограммы которых содержат рефлекс серии $00l$ (рис. 6б). Наличие указанного рефлекса может свидетельствовать о формировании слоистого гидроксохлорида европия, т.е. о восстановлении слоистой структуры. На дифрактограммах образцов, подвергавшихся отжигу при 300 – 600°C и взаимодействию с раствором NaCl , присутствуют только рефлексы слоистого гидроксохлорида европия. В образцах, подвергнутых отжигу при 700 – 800°C , при последующем взаимодействии с раствором NaCl в качестве примеси формируется оксохлорид европия. Таким образом, взаимодействие этих образцов с раствором NaCl протекает не полностью. В результате отжига при 1150°C был получен однофазный оксид европия, который не взаимодействует с раствором NaCl , т.е. после разложения слоистого гидроксохлорида европия при высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$) продукт отжига становится химически инертным.

Температура отжига, при превышении которой уже не происходит взаимодействие продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия с раствором NaCl, на 100 °C ниже (700 °C) аналогичной температуры отжига слоистого гидроксохлорида европия (800 °C). Так же, как и в случае регидратации слоистого гидроксохлорида европия, регидратация продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия с восстановлением слоистой кристаллической структуры возможна только в том случае, если в составе продуктов отжига сохраняется фаза оксохлорида.

По данным РФА, при увеличении продолжительности отжига до 24 ч фаза слоистого гидроксохлорида европия отсутствует в продуктах термического разложения выше 500 °C. На дифрактограммах продуктов 24-часового отжига при 100–700 °C слоистого гидроксохлорида европия после взаимодействия с раствором NaCl присутствуют рефлексy, отвечающие фазе слоистого гидроксохлорида европия. Взаимодействие с раствором NaCl оказывается возможным, поскольку в продуктах отжига присутствовал оксохлорид европия. Образование чистого оксида европия в результате отжига при 800 °C в течение 24 ч делает невозможным формирование слоистого гидроксохлорида в процессе регидратации. Это означает, что увеличение продолжительности отжига с 2 ч до 24 ч ожидаемо приводит к снижению температуры отжига, после которой еще возможно восстановление слоистой структуры, с 800 °C до 700 °C.

Аналогичная серия экспериментов с увеличенной продолжительностью отжига (24 ч) была проведена и для слоистого гидроксохлорида иттрия. Продукты отжигов при 700–800 °C в течение 24 ч не образуют слоистого гидроксохлорида иттрия в процессе регидратации. Следовательно, при увеличении продолжительности отжига с 2 ч до 24 ч температура отжига, после которого еще возможно образование слоистого гидроксохлорида иттрия, снижается с 700 до 600 °C.

По данным РФА, в результате отжигов многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в выбранных условиях получены многокатионные оксиды РЗЭ. Рефлексy оксохлоридов РЗЭ на полученных дифрактограммах отсутствуют. После взаимодействия продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов с 1 М растворами NaCl были зарегистрированы дифрактограммы, содержащие рефлексy оксидов РЗЭ. Таким образом, в выбранных условиях отжига многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ (EuErGd, YEuErGd, HE_Dy_MW) полностью разлагаются до оксидов и регидратация этих продуктов отжига невозможна.

4.4. Взаимодействие оксидов РЗЭ с водными растворами глицина⁵

В предыдущем разделе было показано, что продукты термического разложения СГ РЗЭ способны при определенных условиях взаимодействовать

⁵ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Glycine-Assisted Formation of Nanorods from Rare Earth Oxides», – продолжение см. на стр. 14 –

с водными растворами неорганических солей. С целью получения новых знаний о взаимодействии оксидов РЗЭ с растворами органических соединений была проведена серия экспериментов по обработке оксидов РЗЭ растворами аминокислот (глицина, аланина, фенилаланина, цистеина) в различных соотношениях при различных температурах.

Как было установлено в ходе предварительных экспериментов, оксиды РЗЭ способны взаимодействовать с водными растворами глицина, причем состав продуктов такого взаимодействия зависит от соотношения реагентов и от температур обработки реакционных смесей. При относительно невысоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» были получены новые кристаллические оксогидроксилицилаты РЗЭ; при относительно высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» были получены существенно аморфизованные наностержни новых гидроксилицилатов РЗЭ.

Согласно результатам определения структуры, кристаллический продукт взаимодействия глицина с оксидом европия представляет собой слоистое соединение, состоящее из металл-оксогидроксидных слоев и расположенных в межслоевом пространстве глицинат-ионов и молекул воды (рис. 7), что делает полученное соединение весьма схожим с СГ РЗЭ. Состав соединения отвечает формуле оксогидроксилицината европия: $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

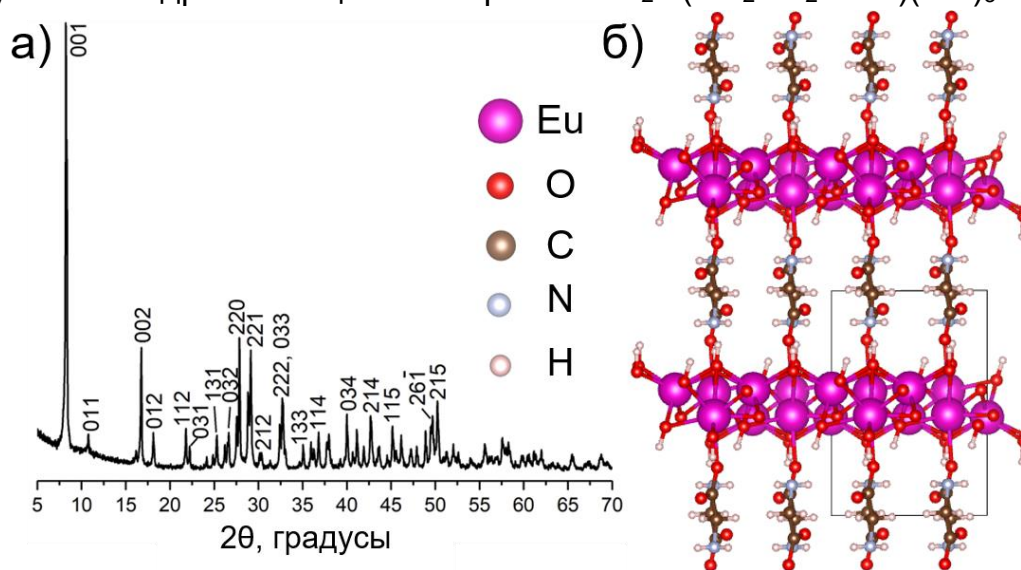


Рис. 7. а) Порошковая дифрактограмма и б) кристаллическая структура слоистого оксогидроксилицината европия.

Полученные данные указывают на наличие двух неэквивалентных позиций европия в структуре нового слоистого оксогидроксилицината, причем

Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Yaprntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Khalisov, M.M., Ivanov V.K. // Russ. J. Inorg. Chem., 2024, V. 69, № 14, P. 1979–1986, DOI: 10.1134/S0036023624603337 (вклад автора – 40%), а также результатов автора, на момент написания диссертации проходящих рецензирование в журнале Eur. J. Inorg. Chem. («Rare Earth Oxohydroxyglycinates: the Possible Missing Link between Rare Earth Oxides and Hydroxides», Baranchikov, A.E., Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Buikin, P.A., Yaprntsev, A.D., Novichkov, D.A., Kulikova, E.S., Ivanov, V.K.; вклад автора – 20%).

эти позиции характеризуются низкими КЧ – 6 и 7. Такие КЧ необычны для СГ РЗЭ: в них, как правило, КЧ катионов РЗЭ составляют 8–9; в отдельных случаях встречается КЧ 7. В кубическом оксиде европия Eu_2O_3 , из которого был синтезирован слоистый оксогидроксоглицинат европия, КЧ европия равно 6. Таким образом, КЧ, равные 6 и 7, позволяют рассматривать структуру слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ в качестве «промежуточного звена» между оксидами РЗЭ и слоистыми гидроксидами РЗЭ.

Частицы кристаллического оксогидроксоглицината европия имеют хорошо выраженную пластинчатую морфологию с латеральными размерами ~2 мкм и толщиной около 100 нм (рис. 8). Морфология частиц слоистых оксогидроксоглицината РЗЭ сходна с морфологией частиц СГ РЗЭ других типов и, как и в случае СГ РЗЭ, определяется слоистой кристаллической структурой.

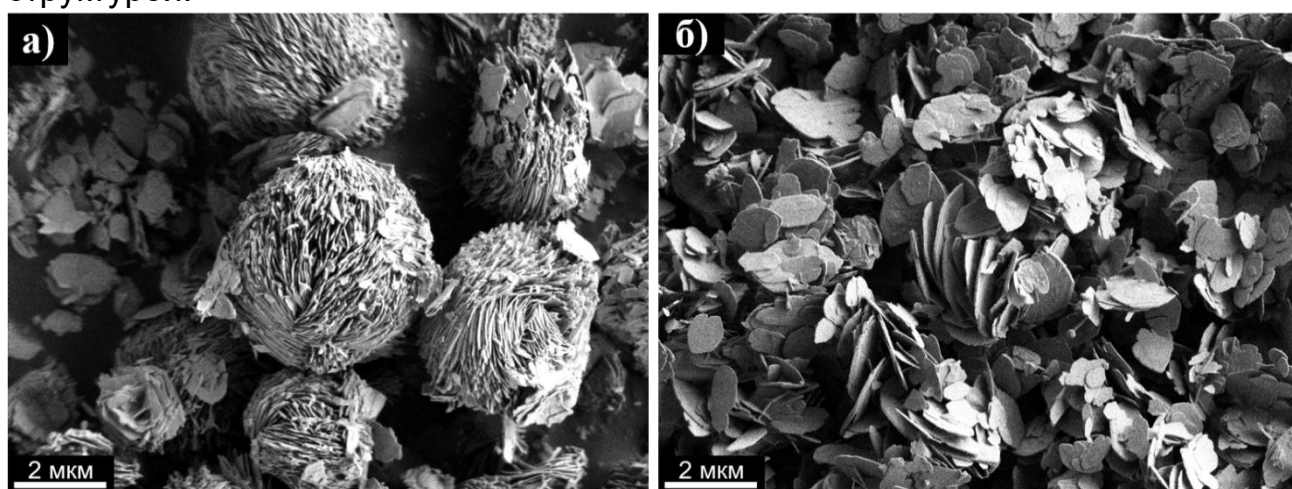


Рис. 8. РЭМ-изображения частиц а) слоистого оксогидроксоглицината европия и б) слоистого оксогидроксоглицината самария.

ИК-спектры слоистых оксогидроксоглицината европия и самария содержат полосы колебаний глицина, кристаллизационной воды и колебания связи REE–O. Расщепление полос симметричных и асимметричных колебаний групп COO^- в ИК-спектре слоистых оксогидроксоглицината РЗЭ ($\sim 160 \text{ см}^{-1}$) меньше соответствующего расщепления в ИК-спектре глицина ($\sim 170\text{--}200 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о монодентатной координации фрагментов глицина в структуре слоистых оксогидроксоглицината РЗЭ.

Термическое разложение слоистого оксогидроксоглицината европия начинается с удаления адсорбированной воды. Непосредственно слоистый оксогидроксоглицинат европия разлагается в три основные стадии. По потере массы на первом этапе можно оценить количество кристаллизационной воды как $n \approx 2,0$. Общая экспериментально определенная потеря массы составляет 26,9 масс.%, что хорошо согласуется с расчетным значением (26,8 масс.%) для состава $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Расположение атомов европия в слое слоистого оксогидроксоглицината европия (рис. 9б) совпадает с расположением атомов европия в плоскостях (111) оксида европия (рис. 9а), что указывает на возможный топотактический

характер превращения оксида европия в оксогидроксоглицинат европия. Выделенные на рис. 9 фрагменты указывают области, в которых хорошо видно сходство структур оксида, оксогидроксоглицината и слоистого гидроксида РЗЭ. КЧ европия возрастает в ряду «оксид (КЧ 6) < слоистый оксогидроксоглицинат (КЧ 6–7) < слоистый гидроксид европия (КЧ 8–9)». Таким образом, слоистые оксогидроксоглицилаты РЗЭ можно отнести к новому классу слоистых соединений, которые являются промежуточным звеном между оксидами и СГ РЗЭ.

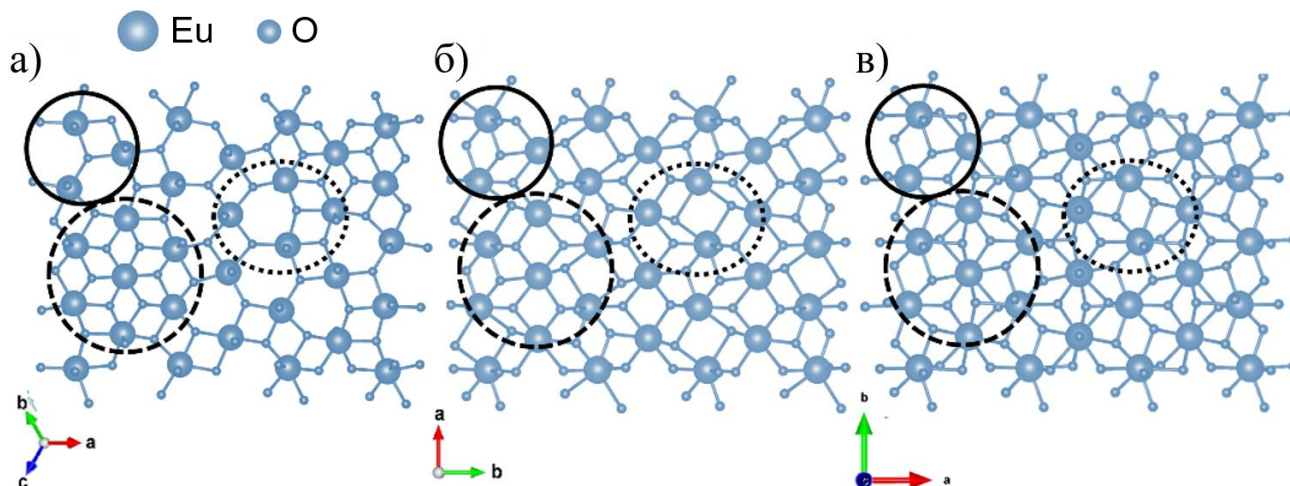


Рис. 9. Схемы кристаллических структур а) плоскости (111) кубического Eu_2O_3 , б) плоскости (001) слоистого оксогидроксоглицината европия, в) плоскости (001) слоистого гидроксохлорида европия.

Поскольку полученные слоистые оксогидроксоглицилаты РЗЭ имеют слоистую кристаллическую структуру и близки по строению к СГ РЗЭ, можно предположить, что данная группа соединений, аналогично СГ РЗЭ, обладает анионообменными свойствами. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по анионному обмену. Согласно результатам РФА, анионный обмен между слоистым оксогидроксоглицинатом европия и бутансульфонатом натрия не происходит: межслоевое расстояние в слоистом оксогидроксоглицинате европия после обмена не изменяется. Не протекает и анионный обмен между слоистым оксогидроксоглицинатом европия и гексансульфонатом натрия. После взаимодействия слоистого оксогидроксоглицината европия с раствором октансульфоната натрия на дифрактограмме продукта появляется рефлекс в области малых углов 2θ , что указывает на увеличение межслоевого расстояния в результате интеркаляции октансульфоната в слоистый оксогидроксид европия. Аналогично, увеличивается и межслоевое расстояние слоистого оксогидроксида европия в результате анионного обмена с $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ и с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$.

Отметим, что большинство анионообменных реакций СГ РЗЭ, описанных в литературе, являются реакциями обмена неорганического аниона на органический анион. Возможность анионного обмена органического карбоксилат-аниона на органический сульфо-анион в структуре слоистых

(оксо)гидроксидов РЗЭ впервые описана именно в рамках настоящей диссертационной работы.

В результате взаимодействия оксидов РЗЭ с растворами глицина при высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» (35 : 1) при 60 °С образуются сильно анизотропные стержневидные наночастицы с толщиной около 50–150 нм и длиной около 1–5 мкм (рис. 10). Частицы исходных оксидов РЗЭ, имеющие размеры около нескольких микрометров, полностью исчезают.

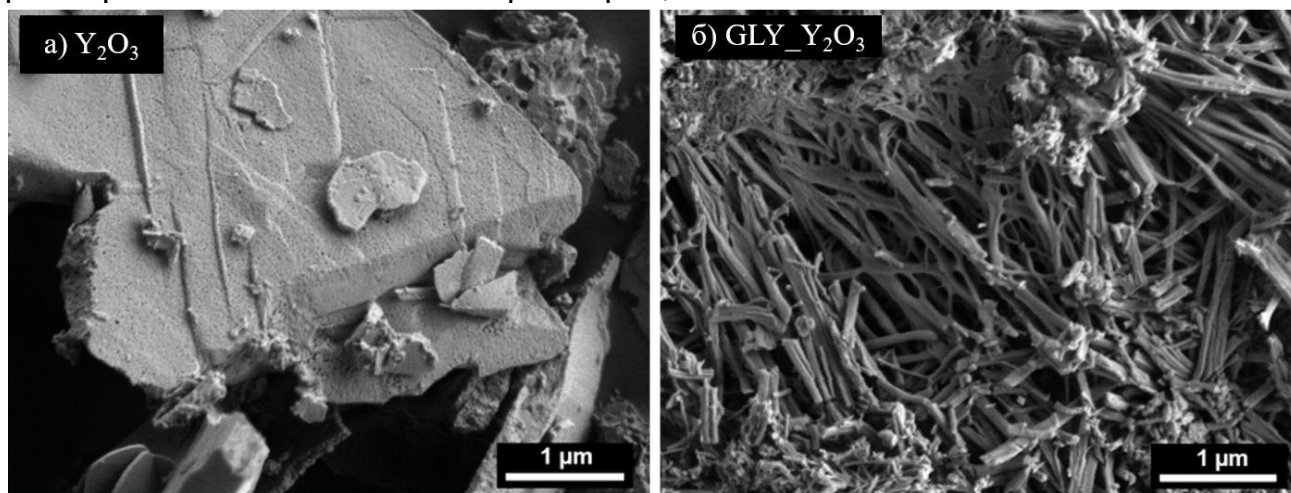
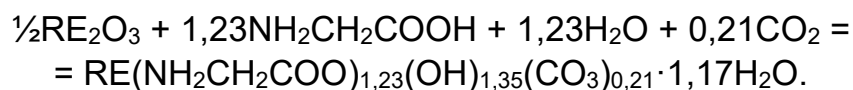


Рис. 10. РЭМ-изображения исходного оксида иттрия (Y₂O₃) и наностержней (GLY_Y₂O₃), полученных в результате обработки Y₂O₃ в растворах глицина.

Для изучения химического состава были выбраны наностержни, полученные из оксидов иттрия и европия – наиболее типичных представителей двух подгрупп РЗЭ.

Результаты ИК-спектроскопии позволяют предположить, что наностержни содержат глицинат-анионы, гидроксо-группы и карбонат-анионы, и, вероятно, представляют собой гидроксоглицинаты РЗЭ с небольшой примесью карбонат-анионов.

Совокупность результатов СНН-анализа и ТГА позволяет утверждать, что наностержни представляют собой гидроксоглицинат иттрия состава Y(NH₂CH₂COO)_{1,23}(OH)_{1,35}(CO₃)_{0,21}·1,17H₂O. Исходя из установленного состава продукта, можно предположить следующее уравнение реакции образования гидроксоглицинатов РЗЭ:



Дифрактограммы полученных наностержней содержат низко интенсивные и значительно уширенные рефлексы, что связано с аморфизацией наностержней.

4.5. Функционализация СГ РЗЭ фотоактивными анионами⁶

По аналогии со слоистыми двойными гидроксидами, СГ РЗЭ могут служить основой для создания фотоуправляемых супрамолекулярных структур, но соответствующие данные в литературе отсутствуют. Для экспериментального подтверждения этой идеи было предложено интеркалировать в СГ РЗЭ циннамат-анион, способный к изомеризации под действием света. Циннамат-анион является одним из наиболее простых органических анионов, существующих в виде стереоизомеров, и содержит систему сопряженных π -связей, что важно для сенсibilизации люминесценции катионов РЗЭ.

Для разработки подходов к синтезу СГ РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами, было проведено сравнение двух методов: гидролиза циннамата РЗЭ и анионного обмена между предварительно полученным слоистым гидроксонитратом РЗЭ и циннаматом калия.

Циннамат иттрия $Y(cin)_3$ был получен путем смешения растворов циннамата калия и нитрата иттрия при комнатной температуре (рис. 11). ГТ-обработка $Y(cin)_3$ в присутствии ГМТА привела к формированию неоднородного продукта (рис. 11а, врезка). Слоистый гидроксонитрат иттрия ($LYH-NO_3$), который далее был использован для анионного обмена с транс-циннаматом калия, был синтезирован методом гомогенного гидролиза нитрата иттрия. Дифрактограмма продукта синтеза $LYH-NO_3$ (рис. 11б) соответствует ранее опубликованным дифрактограммам слоистого гидроксонитрата иттрия $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$. Продукты анионного обмена между гидроксонитратом иттрия и транс-циннаматом калия представляют собой слоистые фазы, характеризующиеся набором кратных рефлексов серии 00/ (рис. 11б). В случае анионного обмена при 25 °С образуется слоистая фаза, однако рефлекс при 6,5° и 10° 2 θ свидетельствуют о неоднородности образца (рис. 11б, врезка). В результате анионного обмена при 120–160 °С образуется однофазный хорошо закристаллизованный слоистый продукт с базальным межплоскостным расстоянием ~21,7 Å.

⁶ Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе Cinnamate-Intercalated Layered Yttrium Hydroxide: UV Light-Responsive Switchable Material», Teplonogova, M.A., Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. // Micromachines, 2023, V. 14, № 9, P. 1791, DOI: 10.3390/mi14091791 (вклад автора – 50%).

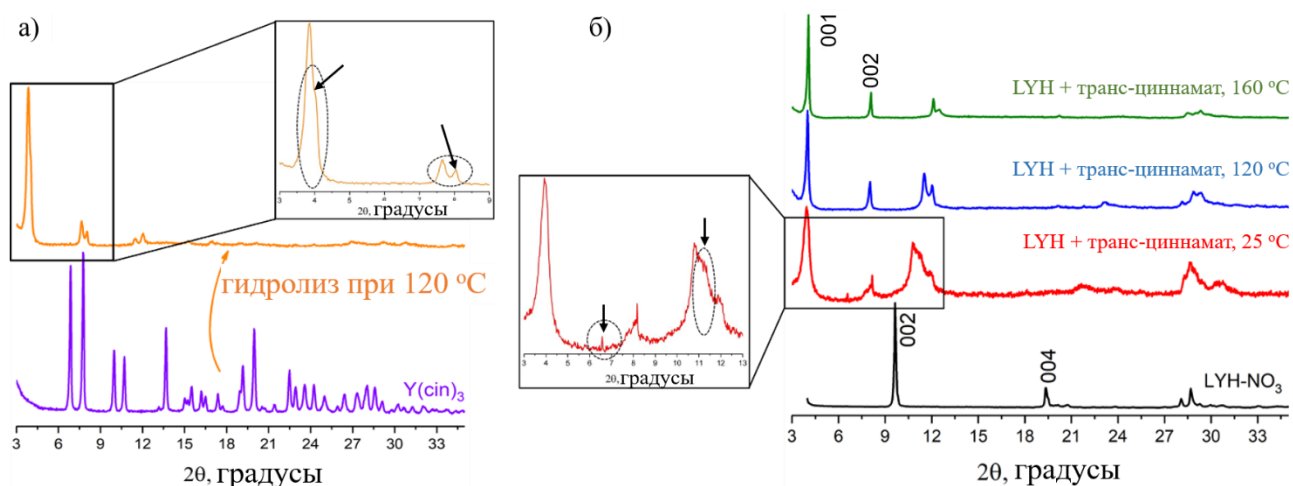


Рис. 11. Дифрактограммы слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом методами а) гидролиза циннамата иттрия и б) анионного обмена между слоистым гидроксонитратом иттрия $LYH-NO_3$ и циннаматом калия.

Учитывая неоднородность продуктов, полученных одностадийным гидролизом и анионным обменом при 25 °С, для синтеза слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннамат-анионом, наиболее подходящим является метод анионного обмена в гидротермальных условиях при 120–160 °С.

Интеркаляцию предварительно полученной цис-формы циннамата проводили в тех же условиях, в которых в слоистый гидроксид иттрия был успешно интеркалирован транс-циннамат: методом анионного обмена при 120 °С. Дифрактограммы продуктов интеркаляции транс- и цис-изомеров в слоистый гидроксид иттрия отличаются положением рефлексов серии 00 l . Межплоскостное расстояние в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом (21,7 Å), больше межплоскостного расстояния в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном цис-циннаматом (19,0 Å). Данный факт объясняется бóльшим размером транс-циннамат-аниона (10,6–10,7 Å) по сравнению с размером цис-циннамат-аниона (5,1–7,7 Å).

С помощью ИК- и КР-спектроскопии было установлено, что в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, присутствует только транс-форма; в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном цис-формой, присутствует смесь цис- и транс-форм циннамат-аниона.

Порошковые дифрактограммы твердофазных продуктов УФ-облучения изопропанольных суспензий слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, приведены на рис. 12. Базальное межплоскостное расстояние в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, изменяется от $21,96 \pm 0,01$ Å до $20,60 \pm 0,03$ Å при УФ-облучении его суспензии в течение 52,5 ч.

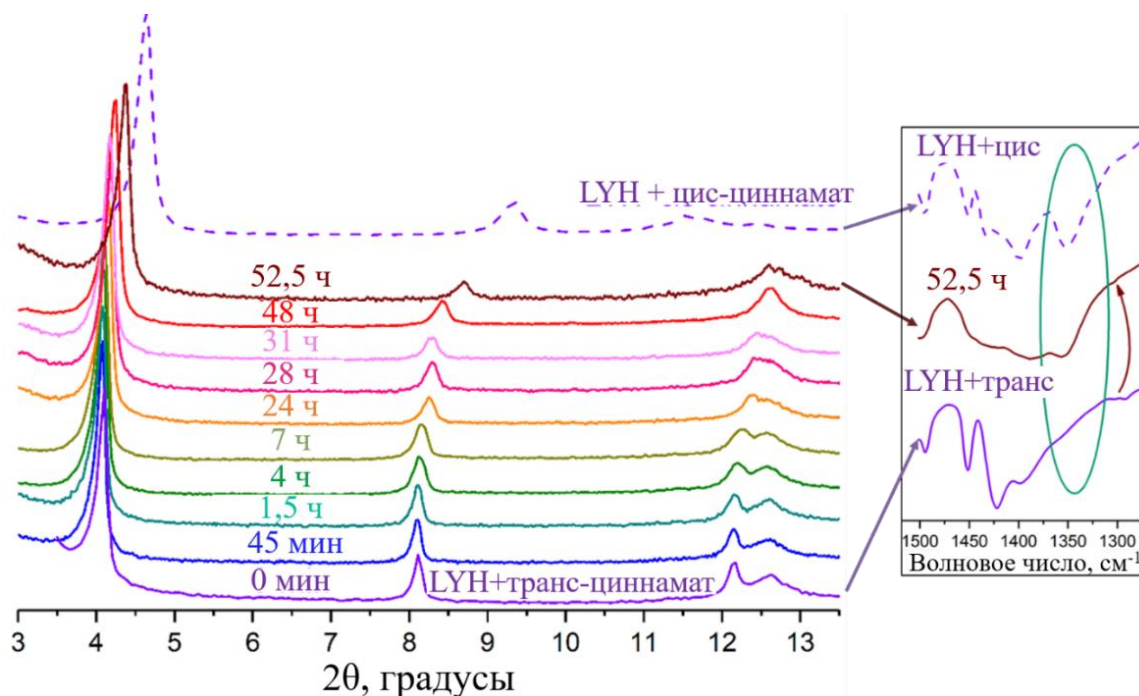


Рис. 12. Порошковые дифрактограммы слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, до и после УФ-облучения его суспензии в изопропанолe (слева). Фрагмент ИК-спектров некоторых образцов (справа).

ИК-спектр слоистого гидроксида иттрия, подвергнутого УФ-облучению в течение 52,5 ч, содержит полосу поглощения, указывающую на присутствие цис-циннамат-аниона в составе слоистого иттрия, что подтверждает изомеризацию циннамата под действием УФ-излучения (см. врезку на рис. 12).

В целом, проведенные исследования продемонстрировали возможность целенаправленного изменения кристаллической структуры СГ РЗЭ с интеркалированным органическим анионом, способным к стереоизомеризации, при воздействии света.

На завершающем этапе работы была проверена применимость разработанных подходов к изменению межслоевого расстояния в СГ РЗЭ, интеркалированных циннамат-анионами, к твердым растворам СГ РЗЭ. Интеркаляцию транс-формы циннамата в многокатионный слоистый гидроксонитрат $\text{HELH}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-Sm}$ осуществили методом анионного обмена при 120 °С, как описано выше.

При УФ-облучении в течение 72 ч суспензии в изопропанолe многокатионного слоистого гидроксида, интеркалированного транс-циннамат-анионом HELH_cin , было зафиксировано изменение межплоскостного расстояния от 22,20 Å до 20,54 Å (рис. 13). Параметры элементарной ячейки многокатионного слоистого гидроксида, интеркалированного транс-циннаматом, постепенно изменяются в течение ~50 ч УФ-облучения, а затем выходят на плато (рис. 13). Как указано выше, параметр элементарной ячейки с уменьшается почти на 2 Å, что, вероятнее всего, связано с изменением геометрических размеров интеркалированного аниона под действием УФ-облучения. В то же время, параметры элементарной ячейки **a** и **b** увеличиваются

менее чем на 0,3 Å (рис. 13б), то есть изменяются существенно меньше, чем параметр *c*. Полученные для многокатионного СГ РЗЭ результаты хорошо согласуются с результатами аналогичных экспериментов с индивидуальным слоистым гидроксидом иттрия.

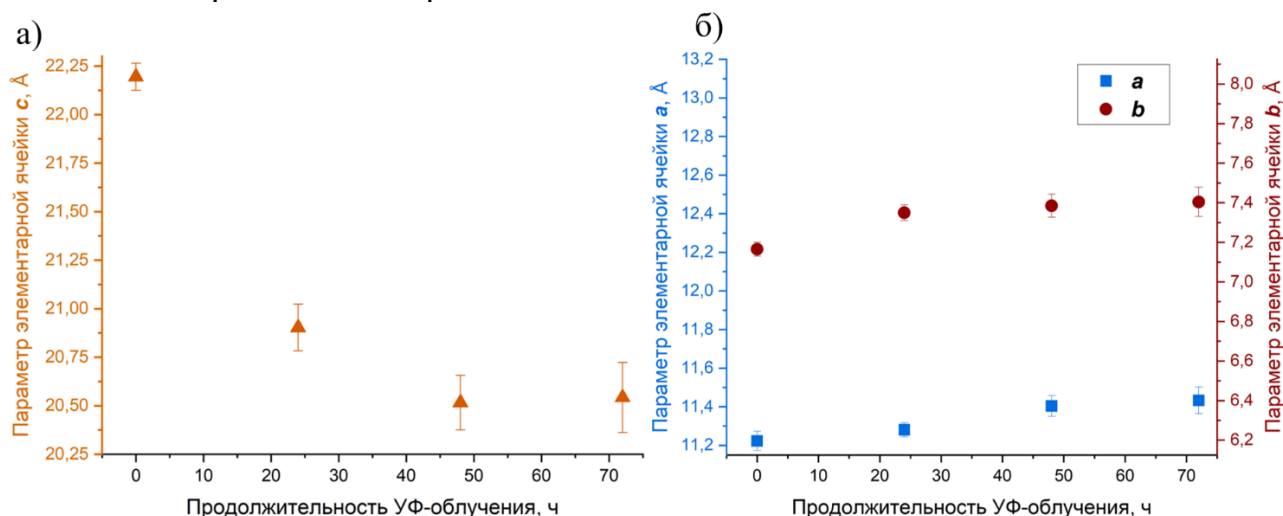


Рис. 13. Параметры элементарной ячейки многокатионного слоистого гидроксида РЗЭ, интеркалированного транс-циннамат-анионом, в зависимости от продолжительности УФ-облучения его суспензии в изопропанолe. Все оси ординат приведены в сопоставимых масштабах (интервал ~2 Å).

Таким образом, продемонстрировано, что фотоактивные материалы с изменяемым межслоевым расстоянием можно создавать на основе как индивидуальных, так и многокатионных СГ РЗЭ. Разработанная методика позволяет управлять кристаллической структурой слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами, посредством УФ-облучения.

5. Заключение

Основной результат данной диссертационной работы – получение новых знаний о взаимных превращениях слоистых гидроксидов, оксидов и других (оксо)гидросоединений РЗЭ, а также их многокатионных твердых растворов.

Многокатионные твердые растворы СГ РЗЭ формально можно отнести к классу высокоэнтропийных соединений. В то же время, выполненные нами исследования показали, что твердые растворы многокатионных СГ РЗЭ не следует рассматривать как энтропийно-стабилизированные. Можно констатировать, что мнение об экстраординарности свойств высокоэнтропийных фаз, бытующие в современной научной литературе, необходимо воспринимать критически. Различие в поведении одно- и многокатионных соединений может проявляться в том случае, когда определяющую роль в протекающих физико-химических превращениях играют различия в химических свойствах катионов РЗЭ – в данной работе это было показано на примере реакций регидратации продуктов термического разложения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ.

Систематическое изучение взаимодействия оксидов РЗЭ (как конечных продуктов отжига СГ РЗЭ) с растворами глицина позволило получить новые твердофазные соединения, имеющие различный состав, кристаллическую структуру и морфологию частиц: наностержни гидроксоглицинатов РЗЭ и пластинчатые частицы оксогидроксоглицинатов РЗЭ со слоистой кристаллической структурой. Имеющиеся данные позволяют констатировать, что синтезированный слоистый оксогидроксоглицинат РЗЭ является, со структурной точки зрения, «переходным звеном» от оксидов РЗЭ к СГ РЗЭ. Наличие в структурах оксида и слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ схожих фрагментов и близких координационных чисел катионов указывает на возможную топотактическую природу реакции образования слоистого оксогидроксоглицината.

Проведенный нами анализ литературы позволил выявить практически неисследованное, но перспективное направление разработки фотоактивных материалов на основе СГ РЗЭ. В результате тщательного подбора условий были разработаны подходы, которые позволяют целенаправленно изменять кристаллическую структуру СГ РЗЭ *in situ* за счет УФ-воздействия. Это открывает путь к созданию новых фотоактивных материалов, в том числе наноактуаторов и фотоуправляемых наноконтейнеров.

В целом, разработанные синтетические подходы позволяют получать разнообразные твердые растворы соединений РЗЭ с заданным составом (слоистые гидроксиды, оксиды, (оксо)гидроксоглицинаты) и с заданной морфологией частиц (1D- и 2D-наночастицы), а также слоистые гидроксиды РЗЭ с *in situ* управляемой кристаллической структурой.

Выводы

1. Показано, что в результате гомогенного гидролиза эквимольных смесей нитратов либо хлоридов РЗЭ в присутствии гексаметилентетрамина происходит образование многокатионных твердых растворов слоистых гидроксидов РЗЭ (СГ РЗЭ). С применением метода гомогенного гидролиза в условиях гидротермально-микроволновой обработки были синтезированы новые многокатионные твердые растворы слоистых гидроксонитратов РЗЭ – $(Y, Eu, Gd, Er)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Nd)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Sm)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Tb)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Yb)_2(OH)_5NO_3$, $(Y, Eu, Gd, Er, Nd, Sm, Tb)_2(OH)_5NO_3$ – и многокатионные твердые растворы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ – $(Eu, Gd, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Dy)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Sm)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Tb)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Yb)_2(OH)_5Cl$ – с эквимольными соотношениями катионов РЗЭ.
2. Показано, что при отжиге многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ формируются многокатионные твердые растворы оксидов РЗЭ. Установлено, что возможность регидратации продуктов отжига СГ РЗЭ зависит от химического состава исходных СГ РЗЭ. При этом регидратация продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в результате взаимодействия с растворами NaCl при 25 °C возможна только в тех случаях, когда в составе продуктов отжига присутствуют оксохлориды РЗЭ.

Регидратация продуктов отжига твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ – $(Y, Eu)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Dy)_2(OH)_5Cl$, $(Y, Eu, Gd, Er, Sm)_2(OH)_5Cl$, $(Eu, Gd, Y, Sm, Dy)_2(OH)_5Cl$ – не происходит, что отличает их от продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.

3. Установлено, что взаимодействие индивидуальных и многокатионных оксидов РЗЭ с водными растворами глицина приводит к образованию новых гидроксоглицинатов РЗЭ, состав и структура которых зависят от соотношения реагентов. При больших мольных избытках глицина по отношению к оксиду РЗЭ (35 : 1) были получены наностержни гидроксоглицинатов РЗЭ толщиной 50–150 нм и длиной 1–5 мкм, состав которых соответствует брутто-формуле $RE(NH_2CH_2COO)_{1,23}(OH)_{1,35}(CO_3)_{0,21} \cdot 1,17H_2O$. При меньших мольных избытках глицина по отношению к оксиду РЗЭ (2 : 1 – 20 : 1) были получены пластинчатые частицы кристаллических оксогидроксоглицинатов РЗЭ состава $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$.
4. Показано принципиальное сходство оксогидроксоглицинатов РЗЭ состава $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$ со слоистыми гидроксидами РЗЭ, которое заключается в наличии металл-(оксо)гидроксидных слоев и расположенных между ними анионов, что обеспечивает способность таких соединений к анионному обмену. Вместе с тем, для катионов РЗЭ в структуре оксогидроксоглицинатов характерны низкие КЧ (6 и 7), что отличает оксогидроксоглицинаты РЗЭ от слоистых гидроксидов РЗЭ (КЧ 8–9) и сближает с оксидами РЗЭ (КЧ 6). В целом, кристаллическая структура оксогидроксоглицинатов РЗЭ является переходной между структурами оксидов и слоистых гидроксидов РЗЭ, что может свидетельствовать о топотактическом характере реакции образования слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ из оксидов РЗЭ.
5. На примере индивидуального слоистого гидроксида иттрия и многокатионного слоистого гидроксида Y-Eu-Gd-Er-Sm показано, что кристаллической структурой слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных стереоизомеризующимся анионом, можно управлять при облучении светом УФ-диапазона. В результате УФ-облучения суспензии межслоевое расстояние в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннамат-анионом, уменьшается от 21,9 Å до 20,6 Å; для многокатионного слоистого гидроксида межслоевое расстояние уменьшается от 22,2 Å до 20,5 Å.

Список публикаций автора по теме работы

Статьи, индексируемые WoS и/или Scopus

1. **Teplonogova, M.A.**, Kozlova, A.A., Yapyrintsev, A.D., Baranchikov, A.E., Khalisov, M.M., Ivanov V.K. Glycine-Assisted Formation of Nanorods from Rare Earth Oxides // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69. – № 14. – P. 1979–1986. – DOI: 10.1134/S0036023624603337. – EDN: IGAQNO. IF (WoS): 1,5. Объем: 0,5 п.л. / вклад автора 40%.

2. **Теплоногова М.А.**, Коваленко А.С., Япрынцева А.Д., Симоненко Н.П., Козлова А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Слоистые гидроксохлориды европия и иттрия: термическое разложение и регидратация // Журнал неорганической химии. – 2024. – Т. 69. – № 12. – С. 1705–1720. – DOI: 10.31857/S0044457X24120042. – EDN: IXJOBQ. IF (РИНЦ): 1,406. Объем: 0,9375 п.л. / вклад автора 60%.
3. **Teplonogova, M.A.**, Kozlova, A.A., Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. Synthesis and Thermal Decomposition of High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxochlorides // Molecules. – 2024. – V. 29. – № 7. – P. 1634. – DOI: 10.3390/molecules29071634. – EDN: FSCDDG. IF (WoS): 4,6. Объем: 0,75 п.л. / вклад автора 40%.
4. **Teplonogova, M.A.**, Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. Cinnamate-Intercalated Layered Yttrium Hydroxide: UV Light-Responsive Switchable Material // Micromachines. – 2023. – V. 14. – № 9. – P. 1791. – DOI: 10.3390/mi14091791. – EDN: DPTHOM. IF (WoS): 3,0. Объем: 0,875 п.л. / вклад автора 50%.
5. **Teplonogova, M.A.**, Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxides // Inorganic Chemistry. – 2022. – 61(49). – P. 19817–19827. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02950. – EDN: EIVJUP. IF (WoS): 4,7. Объем: 0,6875 п.л. / вклад автора 50%.

Благодарности

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н. Гудилина Е.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Лукашина А.В., чл.-корр. РАН, д.х.н. Жижина К.Ю., д.х.н. Гавричева К.С., д.х.н. Красилина А.А., к.х.н. Кузнецова С.В., к.х.н. Елисеева А.А., к.х.н. Япрынцева А.Д., к.х.н. Колесник И.В. и к.х.н. Козлова Д.А. за обсуждение результатов и ценные советы; Козлову А.А. и Коваленко А.С. за помощь в проведении ряда экспериментов.

Также автор благодарит коллег, совместно с которыми были выполнены некоторые исследования: к.х.н. Симоненко Н.П. (ТГА), к.х.н. Петрову К.В. и к.х.н. Короткову Н.А. (ИСП-АЭС), к.х.н. Фатюшину Е.В. (СНН-анализ), Буйкина П.А. (определение кристаллической структуры), к.х.н. Шаталову Т.Б. (ТГА-МС), к.х.н. Чередниченко К.А. (ПЭМ), к.х.н. Халисова М.М. (измерение механических свойств наностержней), к.х.н. Куликову Е.С. (эксперимент по рентгеновской дифракции на синхротронном излучении), Новичкова Д.А. (измерение и моделирование EXAFS-спектров), Копицу Г.П. (низкотемпературная адсорбция азота).

Автор выражает признательность родным и друзьям за поддержку, а также коллективу лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН за отзывчивость и мотивирующую атмосферу.

Работа над диссертацией была поддержана стипендией Президента РФ для аспирантов (Приказ Минобрнауки России от 03.07.2024 № 428).

Часть исследований выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2025-584).