

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

*На правах рукописи*

**Теплоногова Мария Александровна**

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

1.4.15. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, академик РАН Иванов Владимир Константинович

кандидат химических наук Баранчиков Александр Евгеньевич

Москва – 2025

## Оглавление

1. Введение.....	5
2. Обзор литературы.....	11
2.1. Общая характеристика слоистых гидроксидов РЗЭ .....	11
2.1.1. Особенности структуры слоистых гидроксидов .....	11
2.1.2. Классификация СГ РЗЭ по типам кристаллических структур .....	12
2.1.3. Анионообменные свойства СГ РЗЭ .....	15
2.1.4. Расщепление (эксфолиация) до квазидвумерных наночастиц .....	15
2.2. Методы получения СГ РЗЭ.....	18
2.2.1. Осаждение сильными основаниями .....	18
2.2.2. Гомогенное осаждение .....	19
2.2.3. Гидротермальная и гидротермально-микроволновая обработка .....	19
2.2.4. Другие методы синтеза СГ РЗЭ.....	20
2.3. Модификация анионного состава СГ РЗЭ .....	20
2.3.1. Способы модификации.....	20
2.3.2. Практическое применение анионообменных свойств СГ РЗЭ.....	21
2.4. Модификация катионного состава СГ РЗЭ .....	31
2.4.1. Двух- и трехкатионные СГ РЗЭ.....	31
2.4.2. Многокатионные СГ РЗЭ .....	37
2.5. Микроструктура частиц СГ РЗЭ .....	38
2.6. Термическое разложение СГ РЗЭ .....	43
2.6.1. Общие закономерности и стадии .....	43
2.6.2. Регидратация продуктов отжига до слоистых гидроксидов.....	46
2.6.3. Отжиг СГ РЗЭ с целью получения люминофоров.....	53
2.6.4. Отжиг СГ РЗЭ с целью получения покрытий и тонких пленок .....	54
2.6.5. Получение оксидных частиц с заданной морфологией .....	56
2.7. Заключение из обзора литературы.....	58
3. Экспериментальная часть .....	60
3.1. Реагенты .....	60
3.2. Методы синтеза .....	60
3.3. Методы анализа .....	66
3.4. Методики проведения экспериментов.....	70
4. Результаты и их обсуждение.....	72
4.1. Многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ .....	72

4.1.1. Синтез и физико-химические свойства многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ.....	72
4.1.2. Многокатионные оксиды РЗЭ, полученные из многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ.....	84
4.1.3. Количественное определение содержания РЗЭ в многокатионных слоистых гидроксонитратах и многокатионных оксидах РЗЭ .....	89
4.1.4. Расчет конфигурационной энтропии многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ .....	91
4.1.5. Спектры люминесценции многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ .....	93
4.2. Многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ .....	96
4.2.1. Синтез и физико-химические свойства многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	96
4.2.2. Расчет конфигурационной энтропии многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.....	99
4.2.3 Роль катионов в многокатионных слоистых гидроксохлоридах РЗЭ: параметры элементарной ячейки, распределение РЗЭ, перенос энергии и термическая стабильность.....	100
4.3. Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и регидратация продуктов их отжига .....	109
4.3.1. Основные стадии термического разложения индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	110
4.3.2. Влияние температуры отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность регидратации продуктов отжига в растворе хлорида натрия.....	111
4.3.3. Влияние продолжительности отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность регидратации продуктов отжига в растворе хлорида натрия .....	117
4.3.4. Влияние температуры и продолжительности отжига на морфологию частиц слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	119
4.3.5. Химический анализ продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	122
4.3.6. Возможность регидратации продуктов отжига слоистых гидроксонитратов РЗЭ ..	125
4.3.7. Многократная дегидратация-регидратация индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	126
4.3.8. Возможность регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ .....	127
4.4. Взаимодействие оксидов РЗЭ с водными растворами глицина.....	131
4.4.1. Кристаллическая структура слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ .....	132

4.4.2. Морфология частиц слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ .....	139
4.4.3. Химический состав слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ .....	140
4.4.4. Предполагаемый механизм образования слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ .....	143
4.4.5. Анионообменные свойства слоистого оксогидроксоглицината европия .....	144
4.4.6. Морфология наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ.....	147
4.4.7. Химический состав наностержней .....	150
4.4.8. Наностержни многокатионных гидроксоглицинатов РЗЭ .....	154
4.4.9. Механические характеристики наностержней гидроксоглицината европия .....	156
4.5. Функционализация СГ РЗЭ фотоактивными анионами .....	159
4.5.1. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом .....	159
4.5.2. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом.....	163
4.5.3. Изомеризация транс-циннамата в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия, вызванная УФ-облучением .....	166
4.5.4. УФ-облучение многокатионного СГ РЗЭ, интеркалированного транс-циннаматом.....	172
5. Заключение .....	175
6. Перечень сокращений и условных обозначений.....	178
7. Перечень условных обозначений образцов .....	179
8. Список литературы .....	180
9. Приложение .....	207
10. Благодарности.....	223



## 1. Введение

### 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 sensibilizировать

люминесценцию СГ РЗЭ можно путем интеркаляции салицилат- или терефталат-анионов. Продemonстрирована 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 РЗЭ<sup>1</sup>, 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), 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 оксигидроксосоединений 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

<sup>1</sup> 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.

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 °C).
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. В результате гидротермально-микроволновой обработки 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 в присутствии гексаметилентетрамина формируются многокатионные твердые растворы СГ РЗЭ.
2. Регидратация продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксидов РЗЭ в растворах NaCl при 25 °C возможна только при условии наличия в продуктах отжига оксохлоридов РЗЭ.
3. При взаимодействии оксидов РЗЭ с водными раствором глицина с мольным соотношением «глицин : оксид РЗЭ» = 35 : 1 при 60 °C происходит формирование наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ.
4. При взаимодействии оксидов РЗЭ с водными растворами глицина в мольных соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» от 2 : 1 до 20 : 1 при 60–120 °C образуются новые слоистые оксогидроксоглицинаты РЗЭ состава  $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$ .

5. Межслоевое расстояние в индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами, возможно изменять при воздействии светом УФ-диапазона (312 нм, 12 Вт).

### **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 5 статьях автора 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.

## 2. Обзор литературы

### 2.1. Общая характеристика слоистых гидроксидов РЗЭ

#### 2.1.1. Особенности структуры слоистых гидроксидов

Слоистую кристаллическую структуру имеют многочисленные простые и сложные неорганические вещества. Наиболее известным простым слоистым веществом является графит, слоистая структура которого определяет многие области его практического применения: сорбенты, пишущие и смазочные материалы. К слоистым веществам сложного состава относятся представители различных классов неорганических соединений, например, оксиды (фазы Ауривиллиса, Диона-Якобсона, Руддлессдена-Поппера, сверхпроводящие купраты и др.) [1], [2], халькогениды (сульфиды, селениды) [3]–[5], гидроксиды и оксигидроксиды переходных металлов [6], [7], слоистые двойные гидроксиды (СДГ) [8], фосфаты, (алюмо-)силикаты и другие соединения [9], [10] (рис. 1). Наиболее общим функциональным свойством слоистых соединений является высокая подвижность ионов или молекул, расположенных в межслоевом пространстве, и тесно связанная с этим способность слоистых соединений к обратимой интеркаляции.

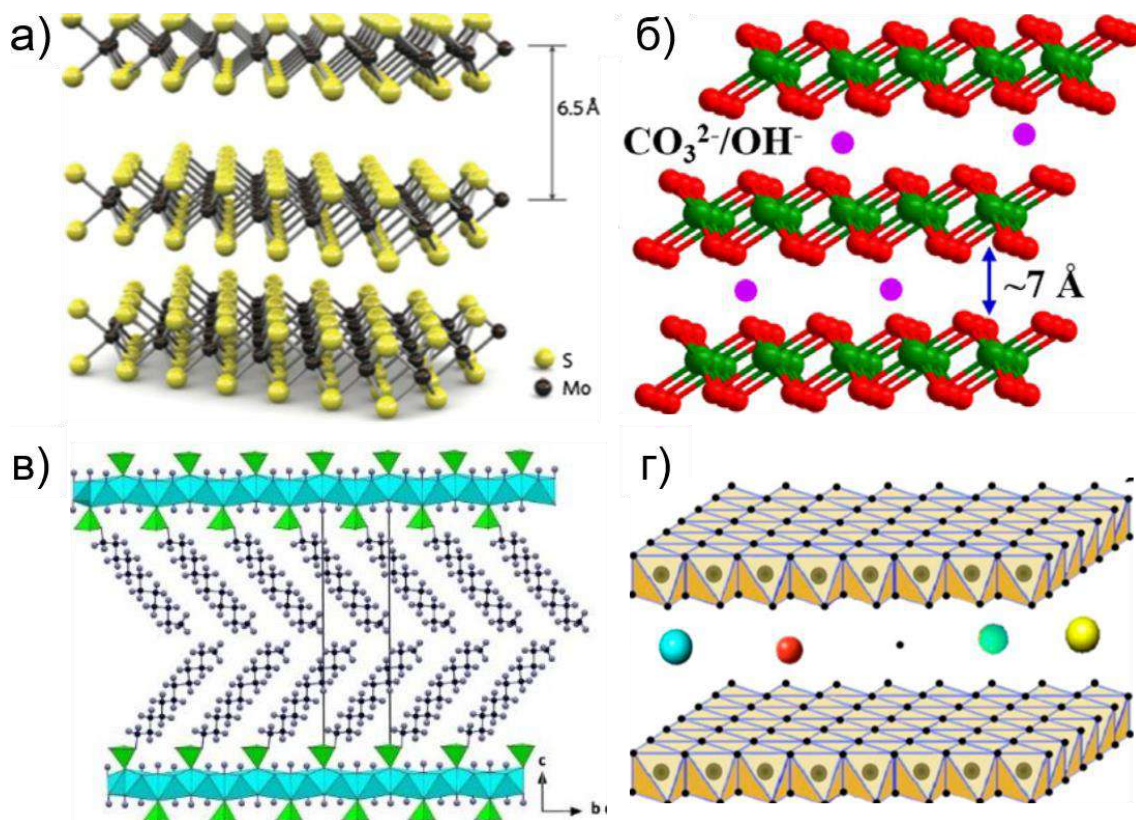


Рисунок 1. Примеры кристаллических структур слоистых соединений: а) дисульфида молибдена [5], б) оксигидроксида никеля  $\gamma$ -NiOOH [6], в) слоистого гидроксида меди, интеркалированного додецилсульфонатом [7], и г) СДГ на основе Mg и Al [8].

Слоистые гидроксиды металлов являются обширным классом соединений, состоящих из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев и расположенных между ними анионов. К слоистым гидроксидам относят слоистые гидроксиды и оксогидроксиды переходных металлов – например, некоторые модификации оксогидроксида никеля [6] и различные интеркаляты слоистых гидроксидов меди и кобальта [7], [11]. Наиболее известными представителями слоистых гидроксидов являются СДГ – соединения двух- и трех-зарядных металлов со структурой гидроталькита – основного карбоната магния-алюминия  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [8], [12], [13]. Структура СДГ представляет собой слои  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ , состоящие из октаэдров  $\text{M}(\text{OH})_6$ , соединенных гранями, в которых частичное замещение катионов  $\text{M}^{2+}$  на  $\text{M}^{3+}$  создает положительный заряд слоя. Заряд металл-гидроксидного слоя компенсируют заряды интеркалированных в межслоевое пространство анионов (рис. 1, г). Помимо анионов, в межслоевом пространстве могут находиться молекулы воды или других низкомолекулярных веществ. Отметим, что, строго говоря, слоистые гидроксиды следовало бы называть «слоистыми гидроксосолями», поскольку в состав соединений этого класса в существенном количестве входят различные анионы. Однако традиционным и наиболее обобщающим стал термин «слоистые гидроксиды».

К слоистым гидроксидам относят и близкие аналоги СДГ – слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) [14]. Состав СГ РЗЭ в общем виде можно описать формулой  $\text{RE}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{A}^{m-})_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{A}^{m-}$  – анион,  $x = 1-2$ ,  $n = 0-2$ , RE – РЗЭ. В координационной сфере катионов РЗЭ находятся гидроксо-группы, но их количества недостаточно для компенсации положительного заряда, в результате чего весь металл-гидроксидный слой является заряженным. Так же, как и в случае СДГ, положительный заряд металл-гидроксидных слоев в СГ РЗЭ компенсируется зарядом интеркалированных в межслоевое пространство анионов.

### 2.1.2. Классификация СГ РЗЭ по типам кристаллических структур

Современная классификация СГ РЗЭ приведена в обзоре Япрынцева и соавт. [14]. Согласно этой работе, общепринятыми являются два близких подхода к классификации СГ РЗЭ, основанные на различиях в составе и кристаллической структуре. В первом подходе принято выделять два основных класса СГ РЗЭ: I и II. При этом некоторые СГ РЗЭ, которые не удастся отнести ни к I, ни ко II классу, объединяют в условный класс III. Во втором подходе к классификации СГ РЗЭ выделяют три класса: 251-LRH, 241-LRH, 121-LRH. Индексы в названиях классов соответствуют индексам в формуле  $\text{RE}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{A}^{m-})_{x/m}$ , причем представители классов 241-LRH и 121-LRH фактически отличаются только зарядом аниона  $\text{A}^{m-}$  [14]. При сопоставлении первого и второго подходов к классификации СГ РЗЭ можно



сделать вывод, что класс II объединяет классы 241-LRH и 121-LRH. Поскольку существенной разницы в указанных подходах нет, рассмотрим подробнее СГ РЗЭ в соответствии с первой классификацией.

К классу I относят СГ РЗЭ состава  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где анионами являются, как правило, однозарядные нитрат или хлорид-анионы, а количество молекул кристаллизационной воды варьируется от 1 до 2 на элементарную ячейку. У соединений данного класса металл-гидроксидные слои состоят из чередующихся цепочек 8- и 9-координационных полиэдров РЗЭ,  $[\text{RE}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}]$  и  $[\text{RE}(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}]$  (рис. 2). Полиэдры РЗЭ связаны между собой мостиковыми  $\mu_3$ -гидроксогруппами. Каждый полиэдр  $\text{REO}_8$  связан по ребрам с двумя другими полиэдрами  $\text{REO}_8$  и четырьмя  $\text{REO}_9$  [15].

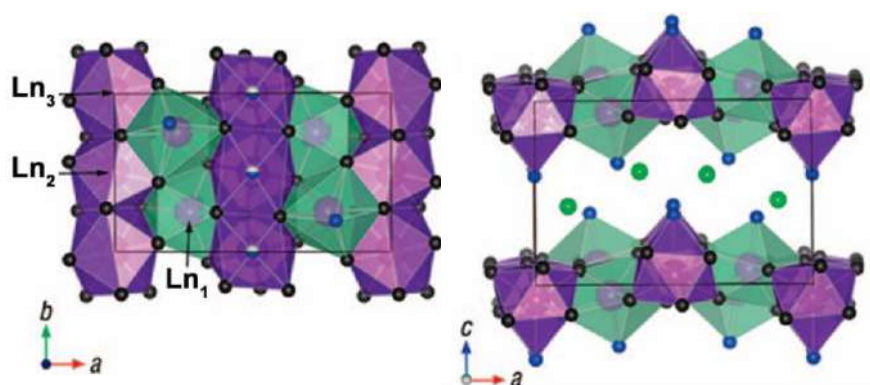


Рисунок 2. Кристаллическая структура  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , представителя класса I (251-LRH) [15].

В ряду слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, относящихся к классу I, с ростом атомного номера катиона РЗЭ содержание координационной воды снижается [15]. В то же время, в ряду слоистых гидроксонитратов РЗЭ с ростом атомного номера катиона содержание координационной воды увеличивается. Другим различием структур слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ является тип кристаллической решетки: гидроксохлориды кристаллизуются в ромбической сингонии (пространственная группа (пр. гр.)  $P2_12_12$ ), а гидроксонитраты – в моноклинной (пр. гр.  $P2_1$ ) [16].

Главной особенностью СГ РЗЭ класса I является то, что расположенные в межслоевом пространстве анионы связаны с металл-гидроксидными слоями преимущественно электростатически, в отличие от СГ РЗЭ класса II, в которых анионы входят в координационную сферу катиона РЗЭ.

К классу II относят СГ РЗЭ с общей формулой  $\text{RE}_2(\text{OH})_4(\text{A}^{m-})_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{A}^{m-}$  представляет анионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{SO}_3$  ( $x = 3, 4$ ). Количество молекул кристаллизационной воды  $n$  может составлять от 0 до 2. Кристаллические структуры СГ РЗЭ класса II относятся моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2/m$ ). В отличие от СГ РЗЭ класса I,

структура СГ РЗЭ класса II построена только из полиэдров  $\text{REO}_9$  [15]. Если в структуре присутствуют бидентатные лиганды, они связывают металл-гидроксидные слои между собой (рис. 3).

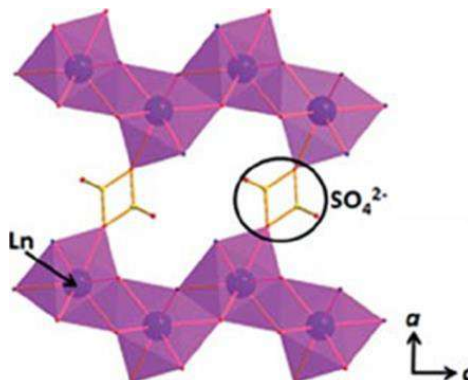


Рисунок 3. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Dy}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , представителя класса II [15].

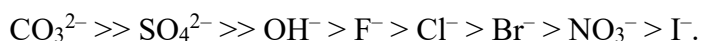
В класс III объединены СГ РЗЭ с полидентатными анионами, например, производными дисульфонов и сульфобензоатов, не имеющие общей формулы и обладающие структурой, промежуточной между структурами СГ РЗЭ классов I и II [14]. Координация анионов может быть моно- и бидентатной. Координационный полиэдр катиона РЗЭ представляет собой искаженную пятиугольную бипирамиду с координационным числом 7 либо искаженную квадратную антипризму с координационным числом 8. Другим отличием СГ РЗЭ класса III от представителей классов I и II является наличие в межслоевом пространстве анионов, не входящих в координационную сферу катионов РЗЭ.

В последние годы были открыты новые типы СГ РЗЭ. Например, в 2023–2024 гг. были получены ранее неизвестные слоистые гидроксосоли РЗЭ состава  $\text{RE}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [17], [18]. При описании экспериментальной дифрактограммы методом Паули была определена наиболее вероятная пространственная группа полученного соединения:  $P\bar{4}2_1m$  (тетрагональная сингония), однако решить кристаллическую структуру этих слоистых соединений пока не удалось.

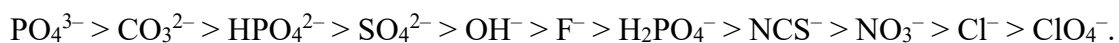
Установление расположения и анализ упорядочения анионов – особенно органических – в межслоевом пространстве СГ РЗЭ остается достаточно трудной задачей, которую, однако, удастся решать, например, с помощью твердотельной ЯМР-спектроскопии [19]. Было показано, что наиболее короткие карбоксилат-анионы ( $\text{HOCO}^-$  и  $\text{HCOO}^-$ ) располагаются в межслоевом пространстве разупорядоченно [19]. В свою очередь, карбоксилат-анионы с немного более длинными алкильными заместителями –  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$  – частично упорядочены в межслоевом пространстве СГ РЗЭ.

### 2.1.3. Анионообменные свойства СГ РЗЭ

Способность слоистых гидроксидов (и СДГ, и СГ РЗЭ) к анионному обмену обусловлена тем, что анионы связаны с металл-гидроксидными слоями относительно слабыми нековалентными (электростатическими и водородными) связями [14]. Различие в прочности связывания различных анионов с металл-гидроксидными слоями можно охарактеризовать константами равновесия анионообменных реакций, которые уменьшаются (для СДГ) в следующем порядке [20]:



Ионообменные равновесия для СГ РЗЭ изучены слабо. Способность анионов координироваться катионами РЗЭ изменяется следующим образом (в порядке уменьшения констант устойчивости соответствующих комплексов) [14]:



Из этого следует, что анионный обмен будет наиболее эффективно протекать при замене нитрат- или хлорид-анионов на анионы, содержащие сульфо- и карбоксильные группы. Действительно, в большинстве работ интеркаляцию органических анионов с сульфо- и карбоксильными группами осуществляют именно через анионный обмен со слоистыми гидроксонитратами и гидроксохлоридами (см. раздел 2.3.1). Однако встречаются сообщения и об успешном анионном обмене в противоположном направлении – например, замене додецилсульфоната в межслоевом пространстве СГ РЗЭ на хлорид-, нитрат- и ацетат-анионы [21].

### 2.1.4. Расщепление (эксфолиация) до квазидвумерных наночастиц

Благодаря большому расстоянию между металл-гидроксидными слоями – по сравнению с расстояниями по другим направлениям – в слоистых гидроксидах становится возможным не только анионный обмен, но и эксфолиация – полное расщепление трехмерной кристаллической структуры до одного или нескольких металл-гидроксидных слоев [14], [22]–[26]. Эксфолиированные СГ РЗЭ перспективны для создания двумерных материалов для биомедицинских приложений [27].

Толщина эксфолиированных слоев может составлять 0,6–0,9 нм, что немного больше толщины индивидуального металл-гидроксидного слоя (~0,48 нм) из-за присутствия адсорбированных на поверхности противоионов и молекул растворителя [22]. Однако слоистые гидроксиды не всегда удается расщепить до монослойного состояния; часто образуются наноллисты, состоящие из нескольких металл-гидроксидных слоев и имеющие толщину ~1–10 нм.

С помощью некоторых подходов удается синтезировать нанолисты слоистых гидроксидов непосредственно в одну стадию, без необходимости эксфолиации объемной кристаллической структуры [28]. Однако в большинстве случаев сначала получают 3D-структуру, которую затем эксфолируют на отдельные слои различными методами.

Наиболее распространенным методом эксфолиации является жидкофазная эксфолиация. Жидкофазная эксфолиация может быть реализована в одну стадию: порошок слоистого гидроксида диспергируют в подходящем растворителе и подвергают суспензию либо интенсивному механическому перемешиванию, либо воздействию ультразвуком (УЗ) [22], [24], [29]. При этом молекулы растворителя проникают в межслоевое пространство слоистого гидроксида и ослабляют взаимодействие между металл-гидроксидными слоями и интеркалированными анионами, что и приводит в конечном счете к расщеплению на отдельные нанолисты. Схематически этот процесс показан на рис. 4, а. Для эксфолиации, как правило, подходят такие растворители, как формамид, вода, тетрахлорметан, толуол, бутанол и другие спирты.

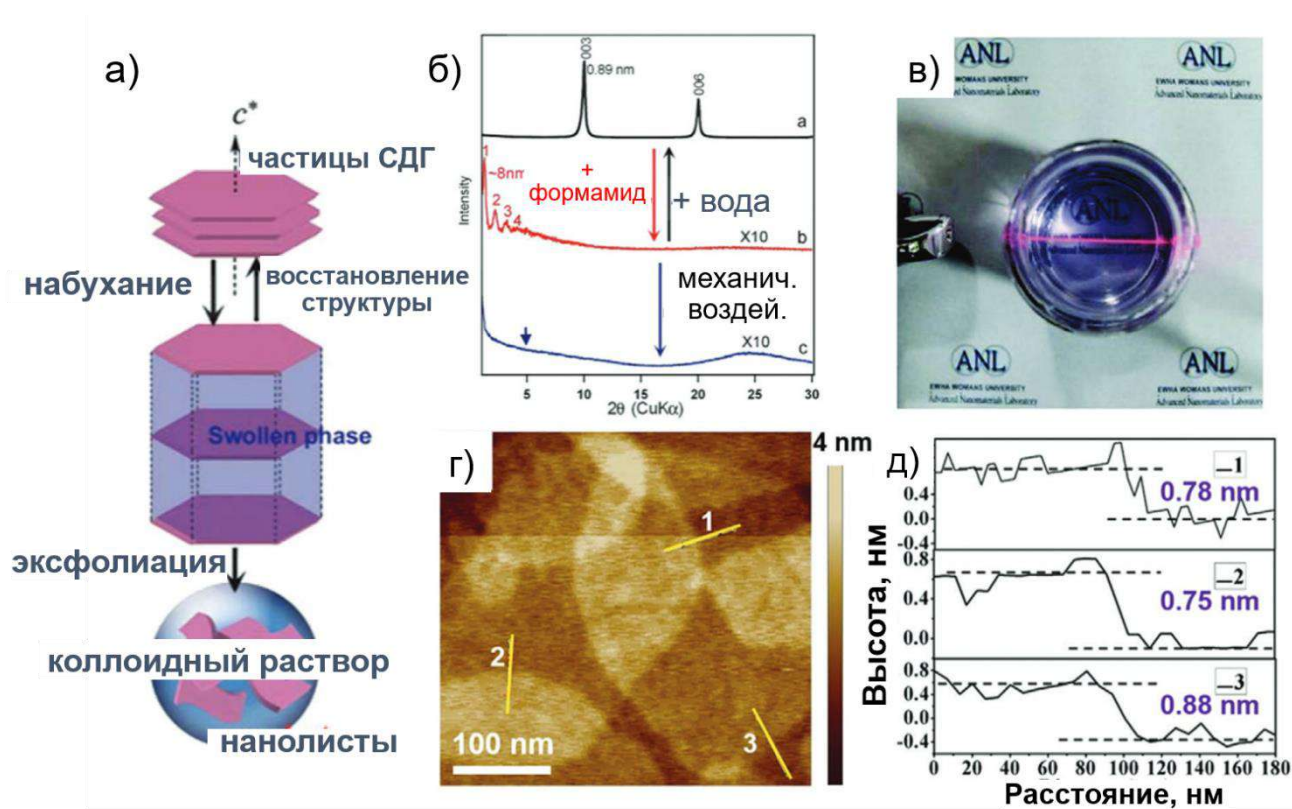


Рисунок 4. а) Предполагаемый механизм эксфолиации СДГ в формамиде; б) дифрактограммы: "а" – исходного СДГ-NO<sub>3</sub>, "б" – продукта его выдерживания в формамиде, "с" – коллоидных частиц, отделенных от суспензии центрифугированием; в) фотография эффекта Тиндаля в коллоидном растворе наноллистов ZnCr-СДГ; г) АСМ-изображение и д) соответствующие ему профили высот наноллистов NiAl-СДГ [22].

Более эффективным подходом, чем одностадийная жидкофазная эксфолиация, является двухстадийный метод, в ходе которого сначала интеркалируют в межслоевое пространство слоистого гидроксида какой-либо крупный органический анион, раздвигающий металл-гидроксидные слои, а затем дисперсию слоистого гидроксида подвергают УЗ-воздействию [22]–[24]. В качестве указанных анионов используют карбоксилаты, додецилсульфат, октилбензолсульфонат, додецилбензолсульфонат, лактат и некоторые аминокислоты. Дополнительно раздвинуть металл-гидроксидные слои в слоистом гидроксиде можно путем его высушивания в сверхкритическом растворителе, например, в  $\text{CO}_2$  [30].

Другим методом эксфолиации является обработка плазмой аргона или азота [22]. Обработке плазмой обычно подвергают порошки слоистых гидроксидов, поэтому нет необходимости в последующей сушке эксфолированных листов. Это является преимуществом метода плазменной обработки перед методом жидкофазной эксфолиации, поскольку высушивание суспензии может приводить к сборке расщепленных нанолистов обратно в трехмерную кристаллическую структуру.

В некоторых случаях эксфолиацию осуществляют путем интеркаляции мономеров в межслоевое пространство СДГ с последующей полимеризацией (рис. 5) [31]. Такой подход позволяет получать нанокомпозиты «полимер/СДГ» с равномерным распределением нанолистов СДГ в полимере. Подобные композиты обладают более высокими значениями механической прочности, термостабильности и стойкости к горению по сравнению с аналогичными характеристиками исходных полимеров [24].

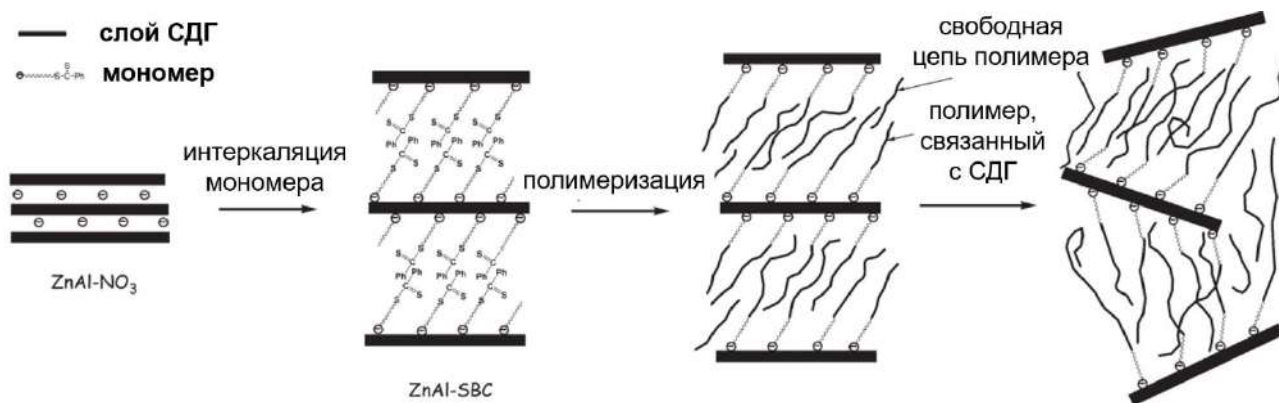


Рисунок 5. Схема получения нанокомпозита «полимер/СДГ» путем эксфолиации нанолистов СДГ через полимеризацию интеркалированных мономерных звеньев [31].

Для подтверждения расщепления слоистого гидроксида на нанолисты используют порошковую рентгеновскую дифракцию (см. рис. 4, б) и атомно-силовую микроскопию (АСМ, рис. 4, г–д). Косвенным признаком образования нанолистов в суспензии также может служить проявление эффекта Тиндаля (рис. 4, в).

Предполагается, что эксфолиация до двумерных слоев приводит к возникновению точечных дефектов (вакансий), которые могут влиять на электронную структуру поверхности материала и выступать в качестве электрокаталитически активных центров [22]. В ряде работ утверждается, что изменение указанных характеристик эксфолиированных слоистых гидроксидов позволит использовать их в качестве материалов электродов для устройств хранения и преобразования электроэнергии [22].

Отдельные наноллисты слоистых гидроксидов можно использовать в качестве наполнителей при создании электрореологических жидкостей, носителей катализаторов и компонентов миниатюрных сенсоров [24].

Эксфолиация – важный этап получения тонких пленок на основе слоистых гидроксидов. Суспензию эксфолиированных наноллистов используют для нанесения покрытий методами dip-coating или spin-coating [26]. Затем покрытие отжигают и получают тонкую пленку оксидов. Получение оксидных пленок данным методом обсуждается ниже (см. раздел 2.6.4). Кроме того, положительно заряженные наноллисты слоистых гидроксидов можно использовать при сборке новых многослойных структур, чередуя их с отрицательно заряженными слоями из наноллистов углеродных материалов, оксидов металлов (например,  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2^{0,52-}$  или  $\text{TaO}_3^-$ ) или наночастиц  $\text{SiO}_2$  [32], [33]. Чередование слоев из наноллистов СГ РЗЭ со слоями из наночастиц  $\text{SiO}_2$  позволяет получать люминесцентные тонкопленочные антибликовые и незапотевающие покрытия на стеклах [32].

## **2.2. Методы получения СГ РЗЭ**

Способы синтеза СГ РЗЭ подробно описаны в обзоре Япрынцева и соавт. [14], поэтому в этом разделе будут лишь кратко изложены основные синтетические подходы.

### **2.2.1. Осаждение сильными основаниями**

СГ РЗЭ получают осаждением из нейтральных или щелочных растворов, причем важно поддерживать pH среды на уровне 6,5–7,0, чтобы избежать формирования неслоистых тригидроксидов РЗЭ  $\text{RE}(\text{OH})_3$ . В качестве осадителей в подавляющем числе работы используют растворы NaOH, KOH или аммиака [14]. Типичная методика синтеза заключается в смешивании водных растворов хлорида или нитрата РЗЭ с хлоридом или нитратом щелочного металла. Хлориды / нитраты щелочных металлов необходимы для поддержания высокой концентрации анионов, которые будут встроены в межслоевое пространство СГ РЗЭ. Затем к полученной смеси при перемешивании добавляют разбавленный раствор основания. В

некоторых работах снижают температуру синтеза до 4 °С с целью получения более тонких наноллистов СГ РЗЭ благодаря снижению скорости роста частиц [34].

### 2.2.2. Гомогенное осаждение

Метод гомогенного осаждения СГ РЗЭ заключается в использовании гидролизующихся реагентов, таких как мочевины или гексаметиленetetрамин (ГМТА). В процессе медленного гидролиза таких реагентов образуются гидроксо-группы, формирующие необходимую для образования СГ РЗЭ слабощелочную среду [14]. В типичной методике синтеза методом гомогенного осаждения реакционная смесь состоит из раствора хлорида или нитрата РЗЭ, гидролизующегося реагента и соли, необходимой для задания высокой ионной силы интеркалируемых анионов. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником при постоянном перемешивании в течение ~1 ч [35]. Для предотвращения встраивания карбонат-анионов в межслоевое пространство синтезируемых СГ РЗЭ дополнительно применяют барботирование азотом.

### 2.2.3. Гидротермальная и гидротермально-микроволновая обработка

Сольвотермальную обработку используют для синтеза СГ РЗЭ с применением сильных оснований (KOH, RbOH или CsOH) [36] или с применением гомогенного осаждения при гидролизе ГМТА. При сольвотермальном синтезе в качестве неводного растворителя обычно используют этанол [36]. Однако гораздо более распространенным является гидротермальный синтез, при котором растворителем является вода. В пионерской работе Хашке 1974 года описан гидротермальный метод синтеза различных слоистых гидроксонитратов РЗЭ из смеси оксидов и нитратов РЗЭ при температуре 400–800 °С и давлении  $1200 \pm 30$  атм [37]. К преимуществам такого метода синтеза можно отнести отсутствие дополнительных реагентов, а главным недостатком является необходимость использования высоких температур и давлений.

В последующие годы было установлено, что для синтеза СГ РЗЭ достаточно и более мягких условий гидротермальной обработки. Так, СГ РЗЭ можно получать при 150–200 °С за 12–24 ч при добавлении в реакционную смесь сильных оснований [38]–[40]. Такой подход позволяет получать СГ РЗЭ с высокой степенью однородности размеров частиц ( $152 \pm 59$  нм) [40]. Гидротермальную обработку при гомогенном осаждении СГ РЗЭ с помощью ГМТА осуществляют при температурах 90–120 °С в течение 12 ч [41], [42].

В работах Япрынцева и соавт. было показано, что применение микроволнового нагрева в ходе гидротермальной обработки позволяет получать хорошо закристаллизованные СГ РЗЭ



за 30 минут при 140–180 °С [43]–[45]. Кроме того, этим методом можно получать твердые растворы слоистых гидроксохлоридов на основе трех катионов [46]. ГТМВ-обработка позволяет достигать высокой гомогенности, обеспечивает хорошее смешение реагентов и, как следствие, равномерное распределение катионов в составе продукта.

#### **2.2.4. Другие методы синтеза СГ РЗЭ**

Существуют и весьма экспрессные методы синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, когда нужный продукт можно получить за 10 минут термическим разложением шестиводного хлорида РЗЭ [28]. Разложение проводят в вакуумированной кварцевой трубе при 500 °С. Кроме экспрессности, еще одним преимуществом такого подхода является отсутствие необходимости использовать дополнительные реагенты (осадители, гидролизующие агенты и т.д.). В результате таким методом можно получить наноллисты слоистого гидроксохлорида толщиной около 2 нм.

Недавно был разработан одностадийный метод синтеза пленок СГ РЗЭ путем электроосаждения на ИТО [47]. 0,1 М раствор нитрата РЗЭ помещали в классическую трехэлектродную ячейку и подвергали электролизу при 40 °С в течение 10 минут при потенциале –1,15 В. Полученное таким образом покрытие СГ РЗЭ не имеет упорядоченной ориентации частиц, в отличие от покрытий, сформированных другими способами (см. раздел 2.6.4).

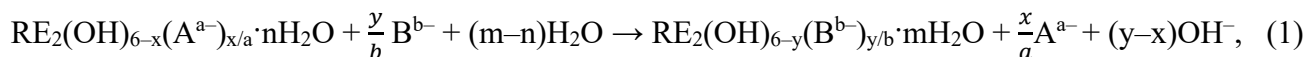
### **2.3. Модификация анионного состава СГ РЗЭ**

#### **2.3.1. Способы модификации**

Для получения слоистых гидроксидов, интеркалированных органическими анионами, используют несколько подходов, среди которых – метод анионного обмена, одностадийная интеркаляция анионов при соосаждении [12], [14] (в некоторых случаях в сочетании с УЗ-, микроволновой либо гидротермальной обработкой [48]), регидратация слоистых двойных оксидов в водном растворе, содержащем соответствующий анион, реструктуризация слоистых гидроксидов (обратимое расщепление до отдельных металл-гидроксидных слоев из-за взаимодействия неполярного растворителя с интеркалированным поверхностно-активным веществом (ПАВ) и последующая самосборка с захватом из раствора интеркалируемого соединения) [49], золь-гель синтез (гидролиз в присутствии лимонной кислоты и гликолей) [48], методы механического диспергирования и электрокоагуляции [50]. Ниже будут подробно рассмотрены первые два метода – анионного обмена и одностадийной интеркаляции при соосаждении – как наиболее распространенные.



В ходе синтеза методом анионного обмена происходит замена анионов, уже находящихся в межслоевом пространстве слоистого гидроксида (как правило, нитрат- или хлорид-анионов), на интеркалируемые органические анионы. Синтез данным методом проводят в две стадии: на первом этапе получают слоистые гидроксохлориды или слоистые гидроксонитраты описанными в разделе 2.2 способами. Нитраты и хлориды используют потому, что эти анионы легче других подвергаются обмену (см. раздел 2.1.3), а также вследствие доступности соответствующих прекурсоров. На втором этапе проводят анионообменную реакцию по следующей схеме (1) [14]:



где  $\text{A}^{a-}$  и  $\text{B}^{b-}$  – анионы, участвующие в ионном обмене. В ходе синтеза к раствору СГ РЗЭ добавляют растворы, содержащие соли требуемых анионов, при этом важно контролировать кислотность растворов, поскольку СГ существуют в узком диапазоне pH. Анионный обмен проводят как при комнатной, так и при повышенных температурах в зависимости от типа слоистого гидроксида и интеркалируемого аниона.

По данным Ли и соавт. [51], анионным обменом между слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ и NaOH можно получить слоистые тригидроксиды РЗЭ.

В процессе одностадийной интеркаляции органических анионов при соосаждении кристаллизация слоистых гидроксидов происходит в присутствии интеркалированного аниона. В целом, этот метод ничем не отличается от синтеза слоистых гидроксонитратов или слоистых гидроксохлоридов осаждением из нейтрального или щелочного растворов, кроме присутствия в реакционной смеси требуемого аниона. Осаждение проводят из растворов соответствующих солей при комнатной температуре либо с применением гидро- или сольвотермальной обработки реакционной смеси в условиях, при которых возможен гомогенный гидролиз осадителя. В качестве осадителей обычно используют NaOH, мочевины [12] и ГМТА. В роли растворителей могут выступать вода, органические жидкости либо смеси (формамида с водой, этиленгликоля с метанолом и др.). Состав растворителя влияет на морфологию, кристалличность, размер частиц и другие свойства продукта [12].

## 2.3.2. Практическое применение анионообменных свойств СГ РЗЭ

### 2.3.2.1. Сорбция

Анионообменные материалы, к которым относятся и слоистые гидроксиды, широко используются в качестве сорбентов. Ближайшие аналоги СГ РЗЭ, СДГ, считаются перспективными сорбентами для очистки воды [52]. Работ по изучению сорбционной способности СГ РЗЭ относительно мало. Однако уже на данный момент установлено, что

нанолисты слоистого гидроксохлорида иттрия обладают высокой сорбционной емкостью (до 957,1 мг/г) по отношению к анионам перфтороктановой кислоты, что в несколько раз выше сорбционной емкости MgAl-СДГ и активированного угля [28]. Изменение интенсивности люминесценции слоистого гидроксида европия в результате сорбции бихромат- и перманганат-анионов можно использовать для детектирования указанных анионов в растворе [53]. Аналогично, заметное тушение люминесценции 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфата, интеркалированного в слоистый гидроксид иттрия, в присутствии нитробензола, р-нитрофенола или р-нитротолуола делает модифицированные СГ РЗЭ удобными сенсорами на анионные формы нитроароматических соединений [54]. Слоистые тригидроксиды РЗЭ способны селективно сорбировать фосфат-анионы [55].

#### **2.3.2.2. СГ РЗЭ, модифицированные неорганическими анионами**

Модификация свойств СГ РЗЭ с помощью неорганических анионов гораздо менее распространена, чем модификация с помощью органических анионов. Один из немногих примеров применения неорганических анионов для изменения свойств СГ РЗЭ описан в недавно опубликованной работе Вана и соавт. [56]. Авторы интеркалировали в СГ РЗЭ дигидрофосфат-анионы и получили соединения, обладающие высокими значениями протонной проводимости – более  $10^{-2}$  См/см.

#### **2.3.2.3. СГ РЗЭ, модифицированные органическими анионами**

Гораздо более активно развивающимся направлением модификации слоистых гидроксидов (как СДГ, так и СГ РЗЭ) является интеркаляция в их межслоевое пространство органических анионов, поскольку такой подход значительно расширяет набор функциональных свойств получаемых слоистых гидроксидов. Так, интеркаляция анионов-сенситизаторов люминесценции приводит к существенному увеличению квантового выхода СГ РЗЭ [57], [58]. Интеркаляция лекарственных средств позволяет создавать новые материалы для тераностики [59]–[62]. Интеркаляцию органических анионов, способных к изменению геометрических размеров, можно использовать для создания материалов с управляемой структурой [63], [64]. Далее рассмотрим указанные направления модификации СГ более подробно.

#### *Сенсибилизация люминесценции*

Систематическое изучение влияния природы аниона на люминесценцию СГ РЗЭ было проведено в работе [57]. Было установлено, что нитрат-, иодид- и сульфид-анионы активно

поглощают свет именно в той области, в которой происходят электронные переходы в катионах  $Gd^{3+}$  ( $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ ), а также  $Tb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  ( $4f \rightarrow 5d$ ), из-за чего люминесценция соответствующих слоистых гидроксидов подавляется. Терефталат- и 2-нафтоат-анионы тоже активно поглощают свет, но их влияние на люминесценцию катионов РЗЭ в слоистом гидроксиде зависит от типа катиона: может происходить как фильтрация возбуждающего излучения (как в случае нитрат-, иодид- или сульфид-анионов), так и эффективный перенос энергии на катион РЗЭ, т.е. сенсбилизация его люминесценции.

Хорошо известно, что органические лиганды с ароматическими фрагментами сенсбилизуют люминесценцию катионов РЗЭ [65], поэтому интеркаляцию различных органических анионов активно используют для усиления люминесценции СГ РЗЭ [58], [66], [67]. Например, кумарин-3-карбоксилат, интеркалированный в слоистый гидроксид европия совместно с октансульфонатом, сенсбилизует люминесценцию катионов европия [58]. При этом, чем больше содержание кумарин-3-карбоксилата, тем ниже интенсивность люминесценции. Авторы объясняют данное наблюдение взаимодействием между молекулами кумарин-3-карбоксилата, в связи с чем необходимо довольно сильное (до 0,02:0,98) разбавление кумарин-3-карбоксилата октансульфонат-анионами.

Интеркалированный салицилат-анион сенсбилизует люминесценцию катионов  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в СГ РЗЭ, а также способен к собственной люминесценции в синей области спектра [66]. Сочетание интеркалированных салицилатом слоистого гидроксида тербия, легированного европием ( $LTbH:Eu$ ), слоистого гидроксида иттрия ( $LYH$ ) и слоистого гидроксида иттрия, легированного тербием ( $LYH:Tb$ ), позволило создать люминофор белого цвета (рис. 6). Возбуждение люминесценции всех трех слоистых гидроксидов происходит за счет поглощения света салицилат-анионом в результате перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ) на одной и той же длине волны – 365 нм. В слоистом гидроксиде  $LTbH:Eu$  реализуется перенос энергии от  $Tb^{3+}$  на  $Eu^{3+}$ .

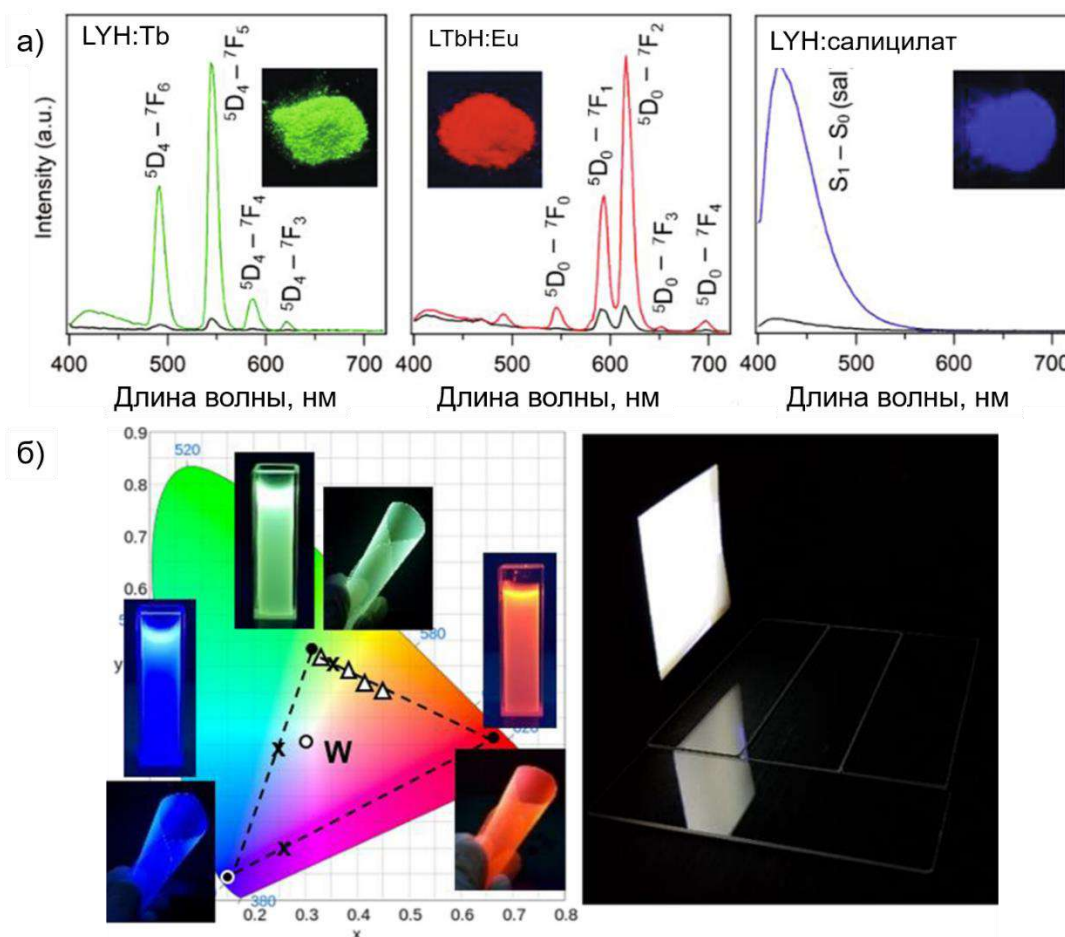


Рисунок 6. а) Спектры испускания люминесценции слоистых гидроксидов LYH:Tb, LTbH:Eu и LYH, интеркалированных салицилат-анионами, и б) люминофор белого цвета на их основе [66].

Интеркаляция в СГ РЗЭ органических анионов, сенсibiliзирующих люминесценцию РЗЭ, позволяет применять полученные интеркаляты в качестве сенсоров. Например, по изменению спектров люминесценции СГ РЗЭ можно детектировать присутствие в растворе дофамина [68], катионы  $Co^{2+}$  [69] и  $Cu^{2+}$  [70].

### *Контейнеры для лекарств*

СГ РЗЭ могут находить применение и в качестве наноконтейнеров для лекарств. Уже сейчас установлено, что в СГ РЗЭ можно интеркалировать биологически активные молекулы: аспирин [59], индометацин и диклофенак [71], напроксен [60], 5-аминолевулинат [72]. Интеркаляция позволяет улучшить термостабильность органических компонентов и одновременно усилить люминесценцию  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  за счет эффекта переноса энергии с органической молекулы на катионы РЗЭ. Использование люминесцентных катионов в указанных слоистых гидроксидах позволяет получать полифункциональные материалы для

тераностики: люминесценция обеспечивает биовизуализацию процесса доставки лекарства. Цитотоксичность полученных СГ РЗЭ оказалась достаточно низкой.

При создании материалов для направленной доставки лекарств важной характеристикой является скорость высвобождения лекарственного средства. Как правило, необходимо высвобождать лекарство небольшими дозами в течение длительного времени. В условиях, приближенных к среде организма человека (температура 37 °С, фосфатный буфер с pH 6,86), деинтеркаляция аспирина из СГ РЗЭ происходит в течение 36 ч [59], напроксена – в течение 200 мин. с постепенным замедлением [60]. По другим данным, продолжительность высвобождения 80–100% интеркалированных в слоистый гидроксид гадолиния нестероидных противовоспалительных средств – напроксена, диклофенака и ибупрофена, – при pH 7,4 составила 1,5 ч, 4 ч и 24 ч, соответственно [61].

Другим важным аспектом при создании наноконтейнеров является возможность направлять наноконтейнер с лекарством в требуемое место организма. Для слоистого гидроксида Gd-Eu, интеркалированного 5-аминолевулином, такая задача была решена путем его покрытия магнитной оболочкой из  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [72]. Полученные частицы композита  $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{СГ Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}@\text{5-аминолевулинат}$  можно перемещать за счет воздействия магнитного поля.

Еще одной новой областью применения СГ РЗЭ является создание материалов для фотодинамической терапии [62]. Например, в результате соинтеркаляции в слоистый гидроксид гадолиния 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксилата и комплекса 9-оксофенален-1-олата гадолиния был получен гибридный материал, способный генерировать синглетный кислород при облучении светом с длиной волны 460 нм (рис. 7). Полученный материал был протестирован на культуре раковых клеток HeLa.

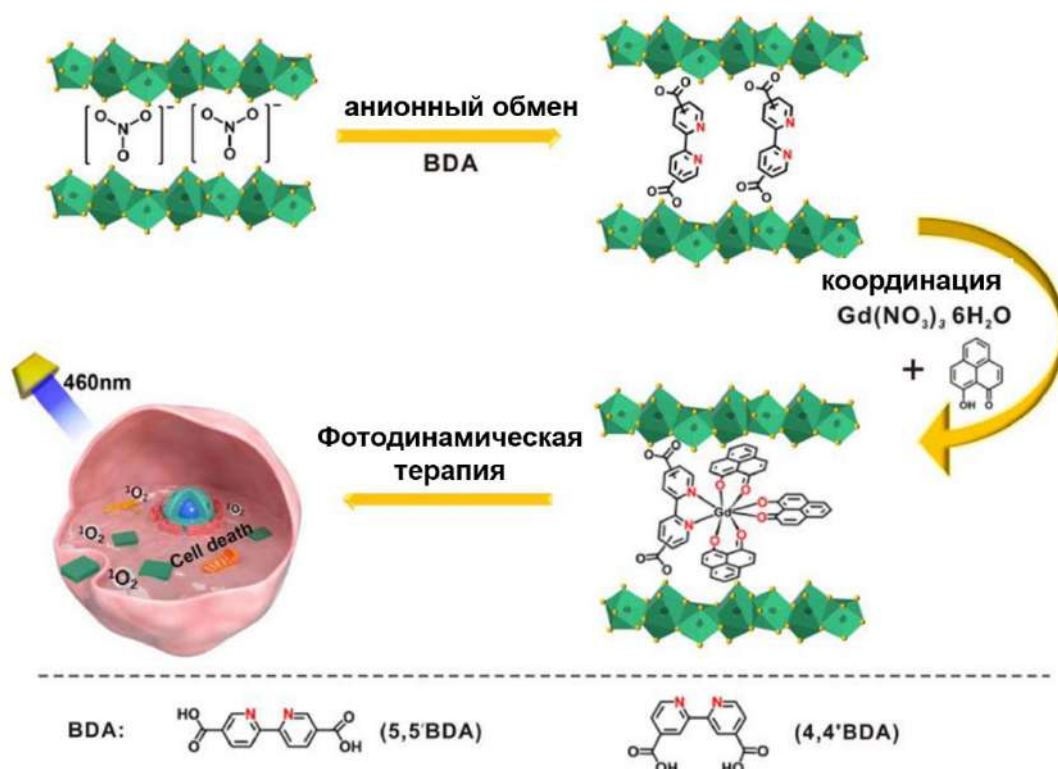


Рисунок 7. Схема синтеза и применения для фотодинамической терапии слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоксилатом и связанным с ним комплексом 9-оксофенален-1-олата гадолиния [62].

#### *Управление межслоевым расстоянием через воздействие на интеркалированные анионы*

Еще одним ярким направлением современного материаловедения является разработка управляемых микро- и наноактюаторов. Слоистые гидроксиды представляют собой перспективную матрицу для создания подобных материалов. В ряде работ продемонстрировано, что на основе СДГ можно создавать материалы с управляемой внешней воздействием кристаллической структурой. Например, в работе Абеллана и соавт. были получены  $\text{CoAl}$ -СДГ, интеркалированные 4-(4-анилинофенилазо)-бензосульфатом [63], в которых изменение межслоевого расстояния на  $\sim 1$  Å происходит при изменении температуры от 25 °С до 100 °С (рис. 8). Несмотря на то, что величина изменения межслоевого расстояния сравнительно невелика при значительном изменении величины температуры, данная работа показывает принципиальную возможность управления размером межслоевого пространства СГ путем изомеризации интеркалированных анионов.

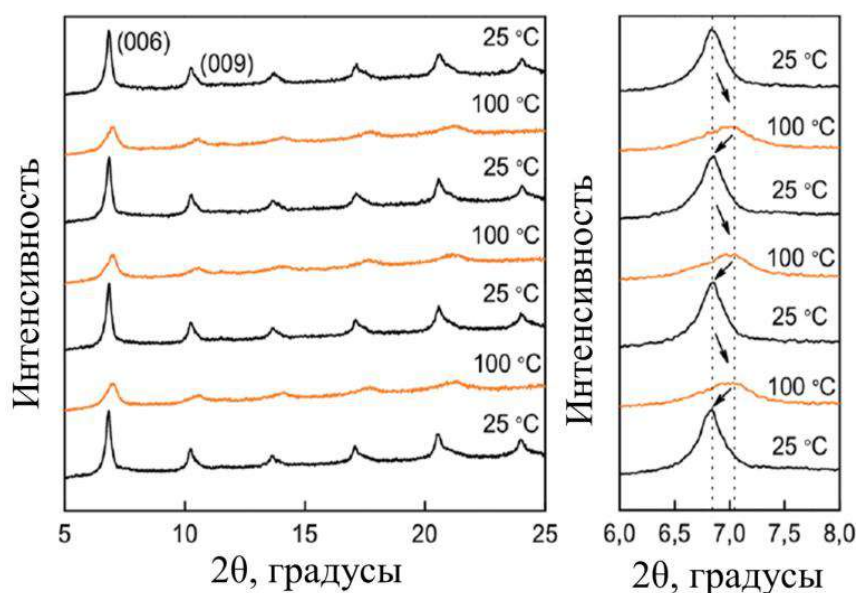


Рисунок 8. Изменение дифрактограмм CoAl-СДГ, интеркалированного производным фенилазобензоата, при нескольких циклах нагревания / охлаждения [63].

Слоистые гидроксиды обладают прозрачностью в видимом диапазоне и высокой фотохимической стабильностью [49]. Благодаря этим свойствам, слоистые гидроксиды являются удобной матрицей для фотоактивных анионов, изменяющих свою конформацию при облучении. Например, при УФ-облучении интеркалированного спиропираном слоистого гидроксида кобальта происходит изомеризация интеркалированного аниона, изменение магнитных характеристик и оптического спектра поглощения гибридного органо-неорганического материала (рис. 9, а–б) [73]. Отметим, что авторы не зафиксировали никаких различий на дифрактограммах слоистого гидроксида до и после УФ-облучения (рис. 9, в).

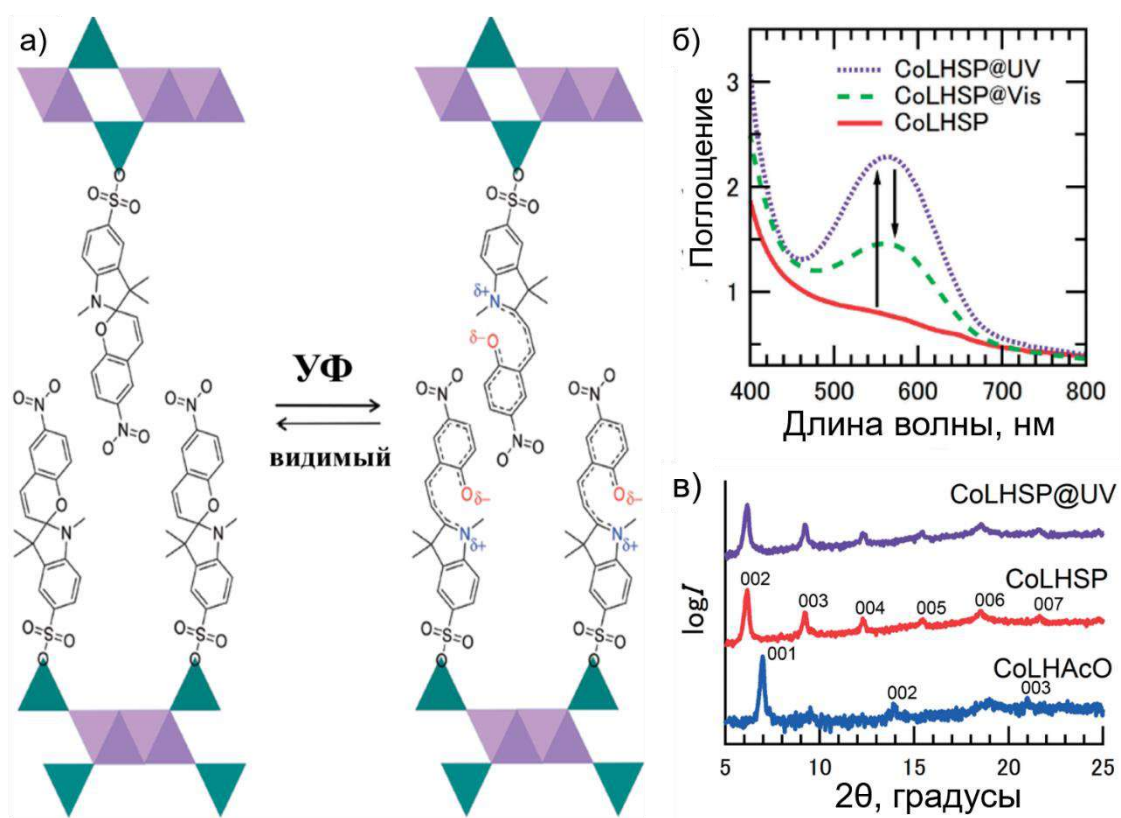


Рисунок 9. а) Схема фотоизомеризации спиропирана, интеркалированного в СГ кобальта; б) спектры поглощения и в) дифрактограммы образцов СГ кобальта, интеркалированного спиропираном, до (CoLHSP) и после (CoLHSP@UV) УФ-облучения [73].

Изомеризация фотоактивных органических анионов может происходить и с заметным изменением геометрических размеров молекулы. Можно предположить, что в таком случае изменение конформации интеркалированного аниона приведет к изменению межслоевого расстояния в слоистом гидроксиде. Нам удалось найти в литературе только одну работу, в которой описана реализация данного предположения [64], однако ряд других работ [74], [75], опубликованных ранее, заложили фундамент для его реализации [64].

Впервые идею интеркалировать в слоистый гидроксид производное фотоактивного фенилазобензола высказали и реализовали на практике Фуджита и соавт. [74]. Они интеркалировали 8-(пара-(фенилазо)-фенилокси)октанат в слоистый гидроксид меди. Несмотря на то, что фенилазобензол способен изменять конформацию под воздействием света, возможность изменения межплоскостного расстояния при облучении не изучали. Тем не менее, было показано, что изменение межплоскостного расстояния происходит за счет изменения количества слоев анионов (моно- или бислойная упаковка) между металл-гидроксидными слоями при замене растворителя (рис. 10). Кроме того, было зафиксировано изменение температурной зависимости магнитной восприимчивости при изменении структуры полученного слоистого гидроксида.



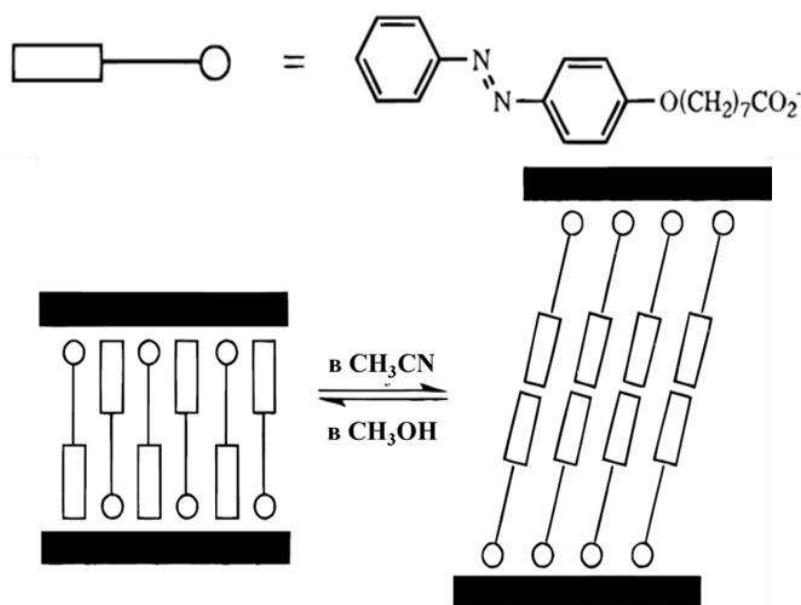


Рисунок 10. Схема изменения межплоскостного расстояния в слоистом гидроксиде меди при изменении упаковки интеркалированного 8-(пара-(фенилазо)-фенилоксиоктаната, инициируемое заменой растворителя [74].

Позже те же авторы опубликовали работу [75], в которой показали возможность изменения конформации интеркалированного аниона. Это было реализовано для слоистого гидроксида  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и других анионов), интеркалированного производным фенилазобензола – 8-((пара-(фенилазо)фенил)окси)октаноатом. Было показано, что при УФ-облучении (300–400 нм) происходит изменение спектра поглощения слоистого гидроксида меди, интеркалированного (пара-(фенилазо)фенил)окси-октаноатом, которое можно объяснить переходом транс-изомера интеркалированного аниона в цис-форму. При облучении цис-формы светом с длиной волны более 400 нм изменения в спектрах не наблюдали, то есть переход в цис-форму оказался необратимым. Интересно, что кроме этого аниона в состав слоистого гидроксида был также интеркалирован фенилазобензоат, но в этом случае наблюдались лишь незначительные изменения в спектре поглощения полученного интеркалята. Помимо этого, было установлено, что в случае фенилазобензоата коэффициент плотности упаковки (коэффициент молекулярной упаковки) составляет 0,62, то есть соответствует коэффициенту упаковки в молекулярном кристалле, и, значит, свободного пространства между металл-гидроксидными слоями может быть недостаточно для транс-/цис-перехода, который приводил бы к значительным изменениям в кристаллической структуре. В случае (пара-(фенилазо)фенил)окси-октаноата коэффициент упаковки составил 0,39, стерические затруднения не так значительны, поэтому оказалось возможно и изменение конформации интеркалированного аниона. К сожалению, изменений магнитных

характеристик при изменении конформации аниона, как и изменений в структуре самого слоистого гидроксида, зафиксировать не удалось.

Как упоминалось выше, изменение межслоевого расстояния под действием света было зафиксировано для CoAl-СДГ, интеркалированных фотопереключаемыми транс-фенилазобензоат-4,4'-дикарбоксилат-анионами [64]. В результате УФ-облучения и изменения конформации интеркалированного аниона наблюдали сжатие структуры СДГ вдоль оси *c* на  $\sim 2$  Å (рис. 11), что, в свою очередь, приводило к изменению магнитных свойств материала. Вернуть структуру в исходное состояние удавалось диспергированием СДГ в воде. Этот результат обусловлен тем, что переход из цис-формы в транс- происходит при протонировании фенилазобензоата в растворе.

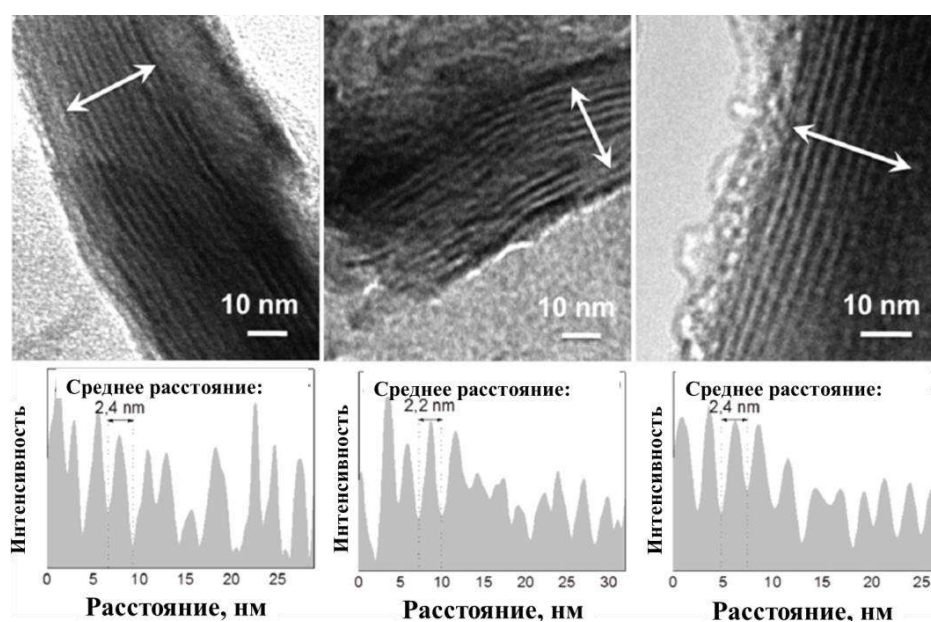


Рисунок 11. ПЭМ-изображения CoAl-СДГ, интеркалированного фенилазобензоат-4,4'-дикарбоксилат-анионами, до и после УФ-облучения [64].

В СГ РЗЭ тоже можно интеркалировать анионы, способные к фотоизомеризации, – в частности, циннамат-анион был интеркалирован в слоистый гидроксид иттрия [76]. Было показано, что в растворе хлорид-ионов выход циннамат-анионов из слоистого гидроксида происходит достаточно медленно, и спустя 10 суток более 85% интеркалированных анионов остаются в межслоевом пространстве слоистого гидроксида, что говорит о высокой стабильности полученного соединения в водной среде. При УФ-облучении в течение 6 ч слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, не было зафиксировано ни смещения полосы поглощения в синюю область спектра, характерного для перехода транс-формы циннамата в цис-форму, ни каких-либо изменений на дифрактограммах. Таким образом, изменение конформации интеркалированного аниона в межслоевом пространстве СГ РЗЭ не было реализовано.

В целом, встраивание различных органических анионов в слоистые гидроксиды позволяет создавать новые полифункциональные материалы, в том числе люминесцентные сенсоры, контейнеры для лекарственных средств и материалы с изменяемой кристаллической структурой. В то же время, многие концепции управления кристаллической структурой слоистых соединений, апробированные на СДГ, до сих пор не реализованы для СГ РЗЭ.

## 2.4. Модификация катионного состава СГ РЗЭ

### 2.4.1. Двух- и трехкатионные СГ РЗЭ

Модификация катионного состава СГ РЗЭ широко используется для создания контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [40], [77], магнитных материалов [78] и люминофоров [66], [79]–[81].

#### *Двух- и трехкатионные СГ РЗЭ для МРТ-контрастирования*

Слоистые гидроксиды иттрия-гадолиния могут найти применение в качестве контрастирующих агентов МРТ [77]. Были изучены составы слоистых гидроксидов с различным содержанием  $Gd^{3+}$ : 5 ат.%, 10 ат.%, 30 ат.% и 100 ат.%. Наиболее подходящими для МРТ-контрастирования магнитно-релаксационными характеристиками обладает слоистый гидроксид иттрия, легированный 10 ат.% гадолиния. Авторы объясняют наблюдаемый оптимум особенностями кристаллической структуры соединения такого состава: катионы  $Gd^{3+}$  оказываются разделены двумя катионами  $Y^{3+}$ , а во внешней координационной сфере катионов  $Gd^{3+}$  оказывается большое количество молекул воды (рис. 12), что положительно влияет на релаксационные характеристики.

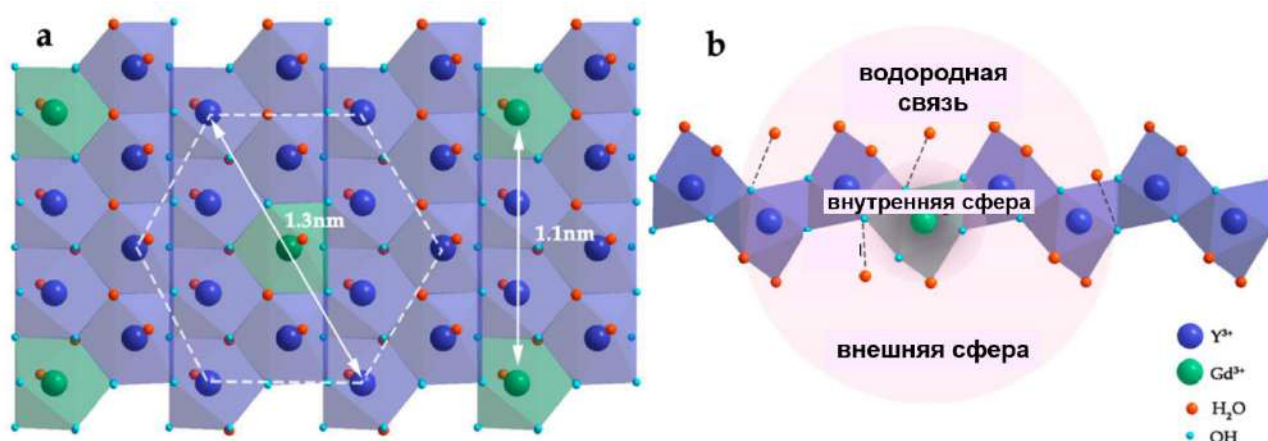


Рисунок 12. Схема кристаллической структуры СГ иттрия, легированного 10 ат.% гадолиния [77].

Слоистые гидроксиды тербия-гадолиния перспективны в качестве многофункциональных материалов для тераностики. Были исследованы составы двухкатионных слоистых гидроксидов с соотношениями Tb : Gd, равными 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3, и установлено, что наиболее интенсивной люминесценцией обладает слоистый гидроксид с соотношением Tb : Gd = 1 : 3 [40]. Кроме того, изучение магнитно-резонансных изображений показало, что слоистый гидроксид тербия-гадолиния с таким соотношением катионов проявляет перспективные контрастные свойства.

#### *Двухкатионные СГ РЗЭ для создания магнитных материалов*

Легирование слоистого гидроксида иттрия 4 ат.% диспрозия позволяет получать соединения со свойствами молекулярных магнетиков [78]. В таких СГ РЗЭ было установлено ферромагнитное взаимодействие между катионами диспрозия, расположенными как в одном металл-гидроксидном слое, так и в соседних металл-гидроксидных слоях. Ферромагнитное взаимодействие ослаблялось с увеличением разбавления катионов диспрозия в матрице иттрия, а также с увеличением межслоевого расстояния в результате интеркаляции 2,6-нафталин-дикарбоксилата.

#### *Люминофоры на основе двух- и трехкатионных СГ РЗЭ*

Катионный состав СГ РЗЭ можно изменять двумя принципиально разными способами: путем варьирования состава металл-гидроксидных слоев и путем интеркаляции в межслоевое пространство комплексов, содержащих катионы РЗЭ. Второй подход менее распространен, однако он позволяет получать необычные гибридные соединения.

Например, в работе [80] описан продукт интеркаляции в межслоевое пространство слоистого гидроксида европия-иттрия нейтрального комплекса триаквагексафторацетилацетоната иттрия. После эксфолиации наноллисты полученного СГ РЗЭ были дополнительно функционализированы триаквагексафторацетилацетонатом тербия. Из функционализированных наноллистов СГ РЗЭ был собран тонкопленочный температурный сенсор, спектр люминесценции которого изменялся при увеличении температуры от 77 до 360 К. Схожий подход к созданию люминесцентного термодатчика использовали в работе [82], где в межслоевое пространство слоистого гидроксида иттрия, легированного 0,4 ат.% европия, интеркалировали нейтральный комплекс гексафторацетилацетоната тербия (рис. 13). Цвет люминесценции полученного слоистого гидроксида менялся от зеленого до розового при увеличении температуры от 77 до 450 К.

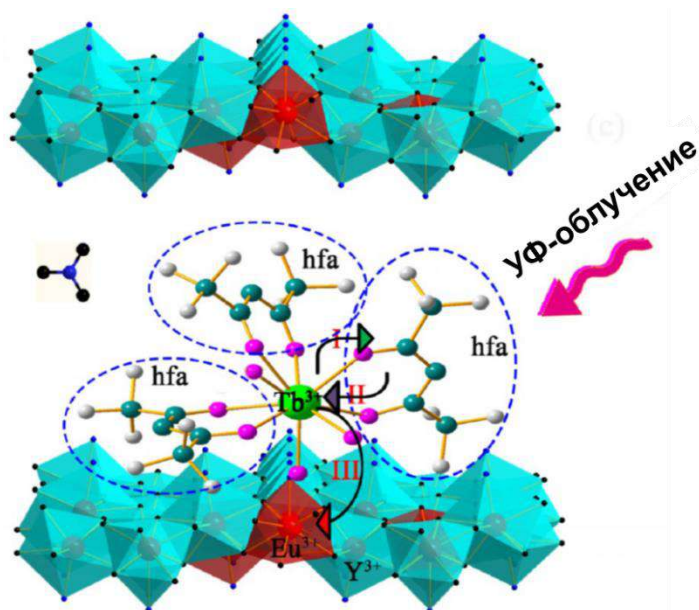


Рисунок 13. Схема переноса энергии в слоистом гидроксиде иттрия, легированном 0,4 ат.% европия и интеркалированном нейтральным комплексом гексафторацетилацетоната тербия [82].

Как было указано выше, более распространенным подходом к модификации катионного состава СГ РЗЭ с целью улучшения их люминесцентных свойств является варьирование состава металл-гидроксидных слоев [81]. Главным преимуществом этого подхода, по сравнению с интеркаляцией комплексов, является возможность одностадийного синтеза. В результате формируются многокатионные соединения СГ РЗЭ, которые, с точки зрения химии твердого тела, относятся к твердым растворам замещения, поскольку катионы РЗЭ в них занимают эквивалентные кристаллографические позиции.

Поскольку для европия характерен эффект концентрационного тушения люминесценции, широко применяется синтез слоистых гидроксидов на основе других катионов РЗЭ – например, иттрия [38], [41], гадолиния [83], [84] или лантана [85], [86], – легированных 5 ат.% европия. Полученные слоистые гидроксонитраты, гидроксохлориды и гидроксосульфаты отжигают при 400–800 °С до формирования оксидов и оксосульфатов РЗЭ [38], [83], [86]. Соотношение катионов РЗЭ в продуктах отжига остается таким же, какое было задано в исходном слоистом гидроксиде, поэтому концентрационное тушение люминесценции европия отсутствует. Кроме того, полученные оксиды и оксосульфаты не содержат гидроксо-групп, способствующих тушению люминесценции европия, поэтому продукты отжига обладают интенсивной люминесценцией.

Проводятся исследования смешанных СГ РЗЭ с варьированием содержания различных катионов. Например, в работе Вана и соавт. изучен ряд слоистых гидроксидов на основе иттрия-европия и иттрия-тербия [87]. Содержание тербия в слоистом гидроксиде

$(Y_{1-x}Tb_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  составляло 10, 30, 50, 60 или 80 ат.%; содержание европия в  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  – 10, 40, 50, 60 или 80 ат.%. Было установлено, что максимум интенсивности люминесценции для составов с тербием приходится на 50 ат.%, а для составов с европием – на 60 ат.% (рис. 14). В этой же работе авторы синтезировали тройной слоистый гидроксид состава  $(Y_{0,8}Eu_{0,1}Tb_{0,1})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ .

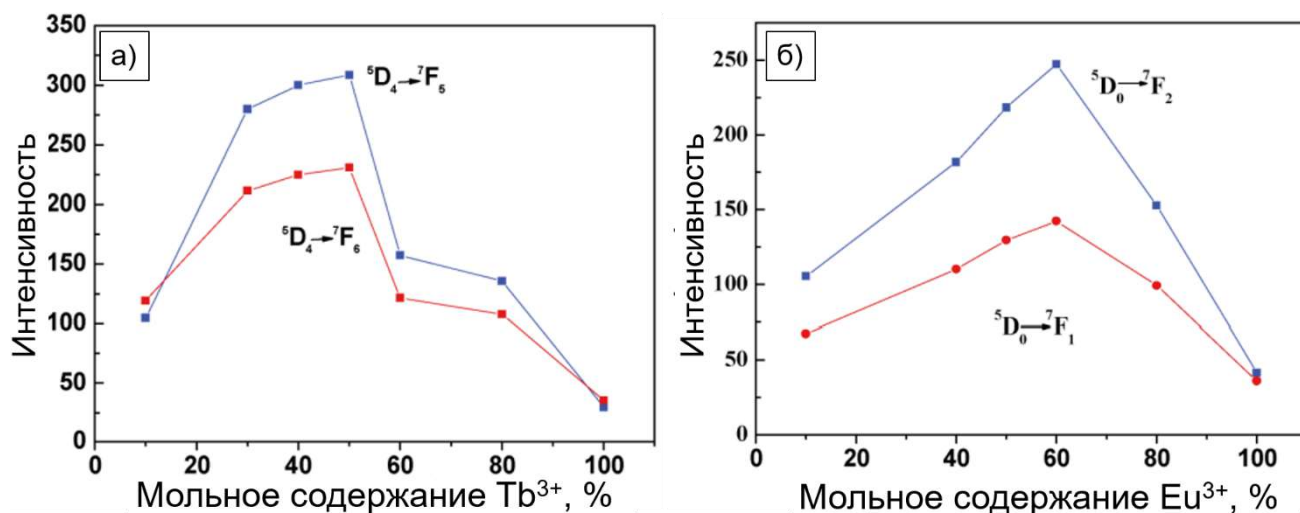


Рисунок 14. Интенсивность испускания люминесценции СГ РЗЭ  $(Y_{1-x}RE_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ , где RE = а) Tb и б) Eu, в зависимости от степени замещения x [87].

В некоторых работах в качестве неизлучающей матрицы для разбавления люминесцирующих катионов РЗЭ ( $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) используют слоистый гидроксид лютеция [70], [88]. В частности, как было упомянуто в разделе 2.3.2.3, слоистый гидроксид лютеция, легированный 25 ат.% тербия и интеркалированный додецилсульфонатом, может найти применение в качестве сенсора на катионы  $Cu^{2+}$  [70]. В работе Ю и соавт. были исследованы слоистые гидроксиды на основе лютеция, легированные 25 ат.% тербия, 25 ат.% европия или 5 ат.% церия(III) [88]. Полученные слоистые гидроксиды были эксфолиированы в бутаноле до нанолистов с образованием суспензии. При смешивании полученных суспензий в объемном соотношении СГ LuTb : СГ LuEu : СГ LuCe = 1 : 1 : 2 и при возбуждении одновременно на двух длинах волн (254 и 365 нм) была получена люминесценция белого цвета. Люминофоры белого цвета можно создавать и на основе других СГ РЗЭ – например, слоистого гидроксида иттрия, легированного 10 ат.% тербия, и слоистого гидроксида тербия, легированного 10 ат.% европия [66] (см. раздел 2.3.2.3).

Твердые растворы СГ РЗЭ состава  $Eu_xGd_{1-x}(OH)_{2,5}Cl_{0,5} \cdot 0,9H_2O$  и полученные их отжигом оксиды были изучены Сазаки и соавт. [89]. Для изученного ряда слоистых соединений было установлено соблюдение правила Вегарда: увеличение параметров элементарной ячейки с ростом степени замещения на катион с бóльшим радиусом (рис. 15).



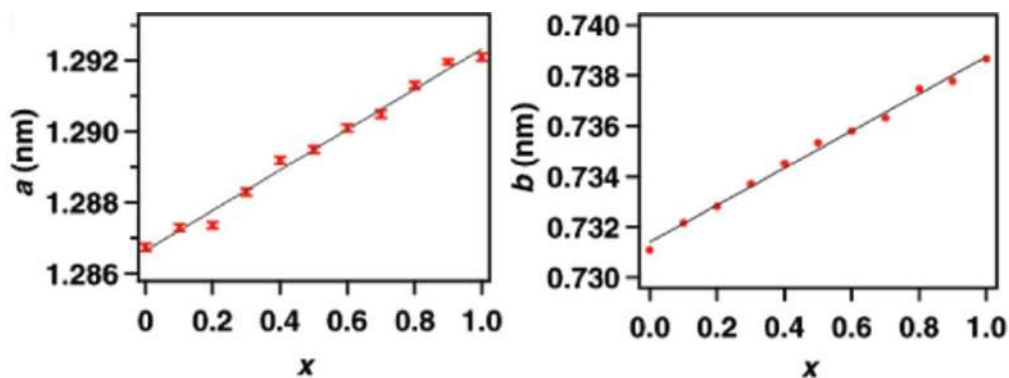


Рисунок 15. Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  в зависимости от содержания катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$  [89].

Фэн и соавт. изучили закономерности переноса энергии между катионами РЗЭ в двухкатионных СГ РЗЭ [79]. Авторы получили серию слоистых гидроксидов состава  $(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{OH})_5\text{A}$ , где  $x = 0; 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 0,95$ ;  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$  или  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ . Зависимость параметров элементарной ячейки от степени замещения  $\text{Eu}$  на  $\text{Tb}$  оказывается линейной (рис. 16, а), что соответствует правилу Вегарда. В то же время, интенсивность испускания люминесценции зависит от степени замещения нелинейно (рис. 16, б). Интеркаляция анионов с различной длиной углеводородной цепи позволила изучить влияние межплоскостного расстояния на процессы люминесценции. Было установлено, что эффективность переноса энергии снижается с увеличением расстояния между соседними металл-гидроксидными слоями. При небольших межплоскостных расстояниях – до  $27 \text{ \AA}$ , – происходит тушение люминесценции катионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . При увеличении межплоскостного расстояния до  $46 \text{ \AA}$  становится заметной эмиссия катионов  $\text{Tb}^{3+}$  и ослабляется концентрационное тушение люминесценции катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Эти наблюдения свидетельствуют о том, что перенос энергии между катионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а также между катионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  более эффективен, когда они находятся в соседних металл-гидроксидных слоях, чем когда они находятся в одном металл-гидроксидном слое, даже если при этом они являются ближайшими соседями.

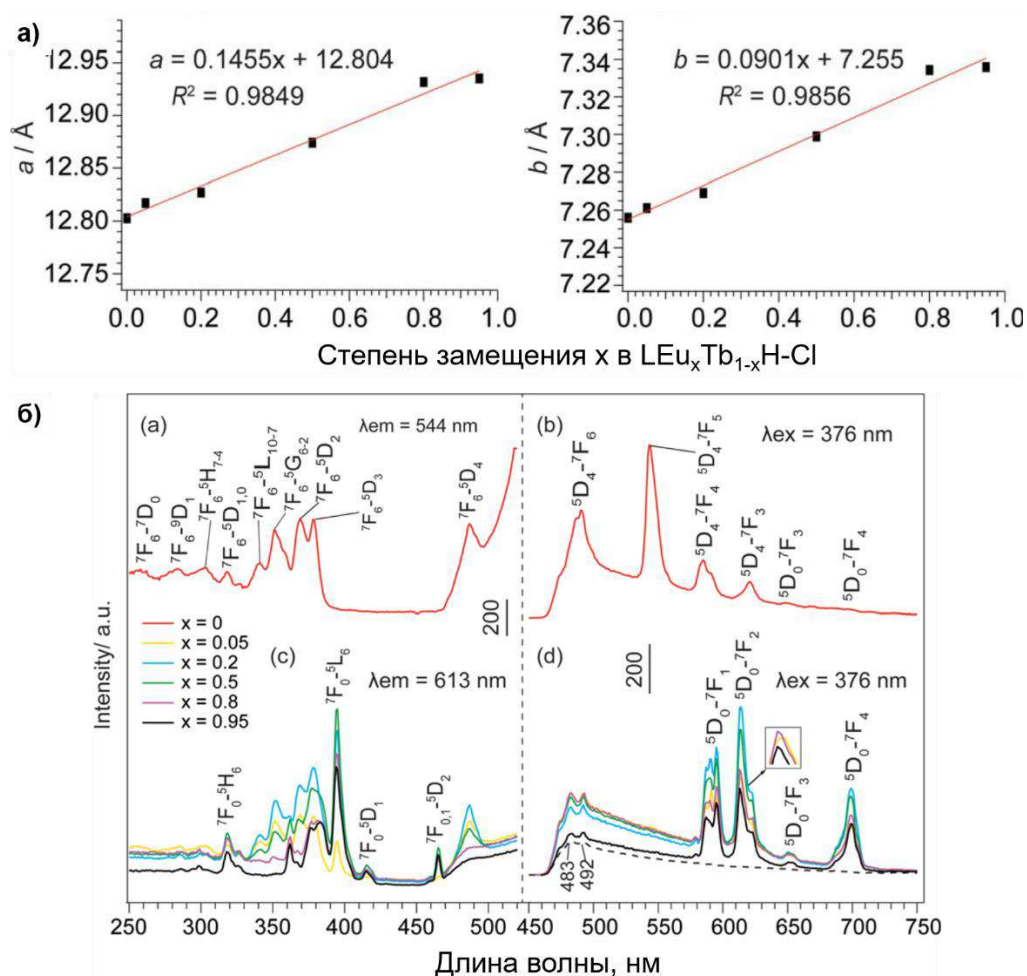


Рисунок 16. а) Зависимость параметров элементарной ячейки слоистых гидроксохлоридов европия-тербия от степени замещения  $x$ ; б) спектры возбуждения (а, с) и испускания (б, д) люминесценции слоистых гидроксонитратов тербия-европия для степени замещения  $x = 0$ – $0,95$  ( $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ ) [79].

Несмотря на то, что церий не образует индивидуального слоистого гидроксида [90], этот катион можно внедрить в состав металл-гидроксидных слоев слоистых гидроксидов на основе других катионов РЗЭ – например, на основе слоистого гидроксида лантана [85] или слоистого гидроксида иттрия [91], [92]. Легирование слоистого гидроксида иттрия катионами церия приводит к появлению люминесценции в голубой области спектра и к снижению среднего размера частиц от 680 нм до  $\sim 200$  нм [91]. Благодаря способности церия к изменению степени окисления с +3 на +4, полученный слоистый гидроксид можно использовать в качестве датчика на перманганат-анион.

Тройные системы твердых растворов на основе СГ РЗЭ менее исследованы, чем двухкатионные СГ РЗЭ. Одним из немногих примеров описанного в литературе трехкатионного СГ РЗЭ является  $(\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [93]. Однако авторы лишь использовали полученный СГ РЗЭ в качестве прекурсора для получения фторида



$\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02}\text{F}_3$ , обладающего ап-конверсионной люминесценцией, и не исследовали свойства исходного СГ РЗЭ.

Гораздо более подробно изучены твердые растворы на основе трехкатионных СГ РЗЭ состава  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x, y = 0; 0,1; 0,3; 0,7; 0,9; 1$ ) [46]. Авторы показали, что параметры  $a$  и  $b$  элементарной ячейки полученных твердых растворов линейно зависят от среднего радиуса катионов в соединении (рис. 17, а). Цвет люминесценции в ряду твердых растворов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_{0,9x}\text{Eu}_{0,1x})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})$  плавно изменяется от красного до зеленого (рис. 17, б).

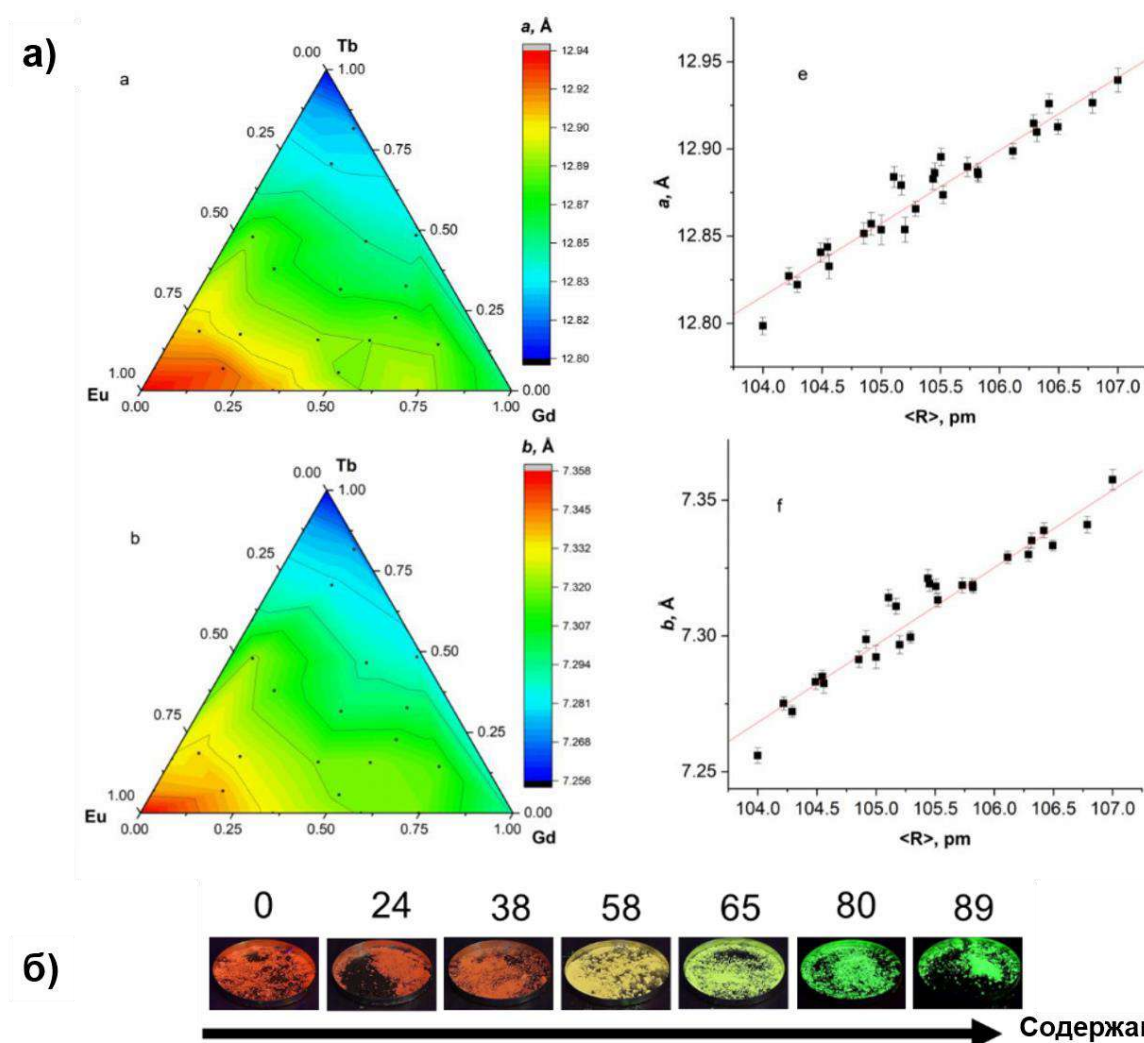


Рисунок 17. а) Зависимость параметров  $a$  и  $b$  элементарной ячейки от среднего радиуса катионов в твердых растворах состава  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; б) фотографии люминесцентных образцов твердых растворов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_{0,9x}\text{Eu}_{0,1x})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [46].

#### 2.4.2. Многокатионные СГ РЗЭ

Примеры СГ РЗЭ, включающие более 3 катионов РЗЭ, в литературе совершенно не описаны. Вместе с тем, в последние десятилетия возрастающий интерес исследователей

привлекают соединения, содержащие одновременно 5 и более катионов в эквивалентных кристаллографических позициях [94], [95]. В данной работе мы будем использовать для обозначения таких соединений термин «многокатионные». С точки зрения химии твердого тела, эти соединения относятся к многокомпонетным твердым растворам замещения [96]. К многокатионным следует относить, например, недавно выделенную группу соединений, называемых «высокоэнтропийными» [94], [95].

В случае присутствия в составе одного соединения нескольких катионов в эквивалентных позициях увеличивается конфигурационная энтропия  $\Delta S_{\text{config}}$  ( $x_i$  – молярная доля катиона в соединении,  $R$  – универсальная газовая постоянная), рассчитываемая согласно следующей формуле (2) [97], [98]:

$$\Delta S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^N [x_i \cdot \ln(x_i)] \quad (2)$$

При значении  $\Delta S_{\text{config}} > 1,5R$  соединение принято классифицировать как высокоэнтропийное [99]. Повышенная конфигурационная энтропия высокоэнтропийных соединений (по сравнению с  $\Delta S_{\text{config}}$  индивидуальных соединений) термодинамически стабилизирует однофазные твердые растворы за счет снижения свободной энергии Гиббса, что, в свою очередь, может приводить к повышению его термической [100] и электрохимической [101] стабильности.

Первое сообщение о синтезе высокоэнтропийных СДГ было опубликовано в 2020 г. [102]. Однако в указанной работе авторы смогли синтезировать только неоднородный продукт, что ставит под сомнение сам факт получения многокатионного соединения. В 2021–2022 гг. были опубликованы работы других коллективов, в которых многокатионные (высокоэнтропийные) СДГ описаны более надежно [103]–[106].

Благодаря близости катионных радиусов и схожести химических свойств, РЗЭ представляют собой удобную платформу для создания новых многокатионных соединений. Например, опубликован ряд работ по получению высокоэнтропийных оксидов РЗЭ [100], [107], [108]. Несмотря на перспективность РЗЭ как платформы для создания новых многокатионных соединений и материалов, в научной литературе не представлены сведения о синтезе и о физико-химических свойствах многокатионных (высокоэнтропийных) СГ РЗЭ.

## 2.5. Микроструктура частиц СГ РЗЭ

Для СГ РЗЭ характерна пластинчатая морфология частиц (рис. 18) [109]–[111]. Как правило, латеральный размер частиц составляет от одного до нескольких микрометров, толщина – от нескольких десятков до нескольких сотен нм.

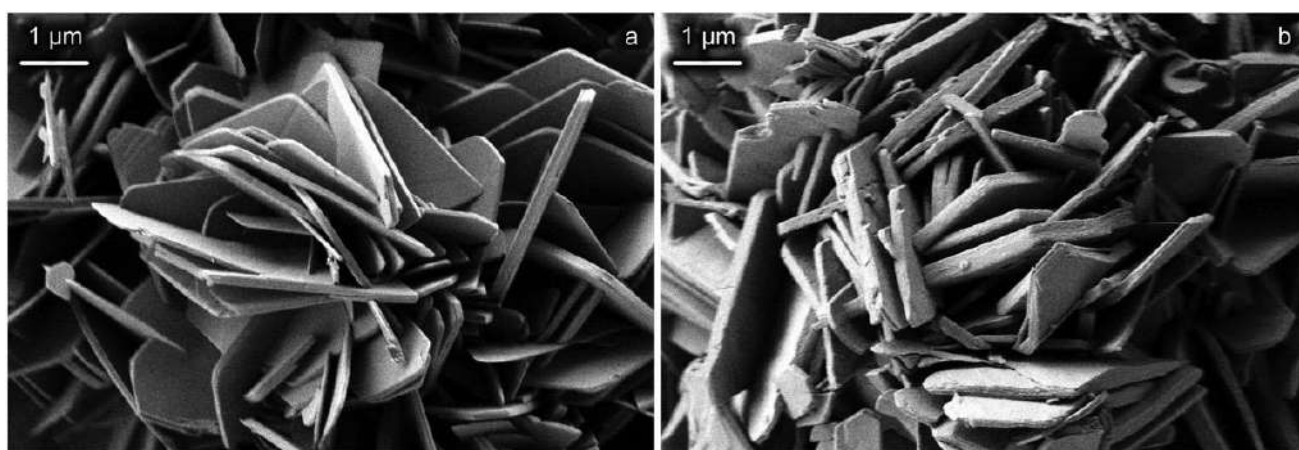


Рисунок 18. РЭМ-изображения пластинчатых частиц слоистого гидроксонитрата Y-Eu а) до и б) после анионного обмена с терефталат-анионом [109].

Часто наблюдается самосборка пластинчатых частиц в сферические агрегаты, причем в некоторых случаях такие агрегаты имеют внутренние полости (рис. 19) [17]. Механизм формирования подобных агрегатов на данный момент остается невыясненным.

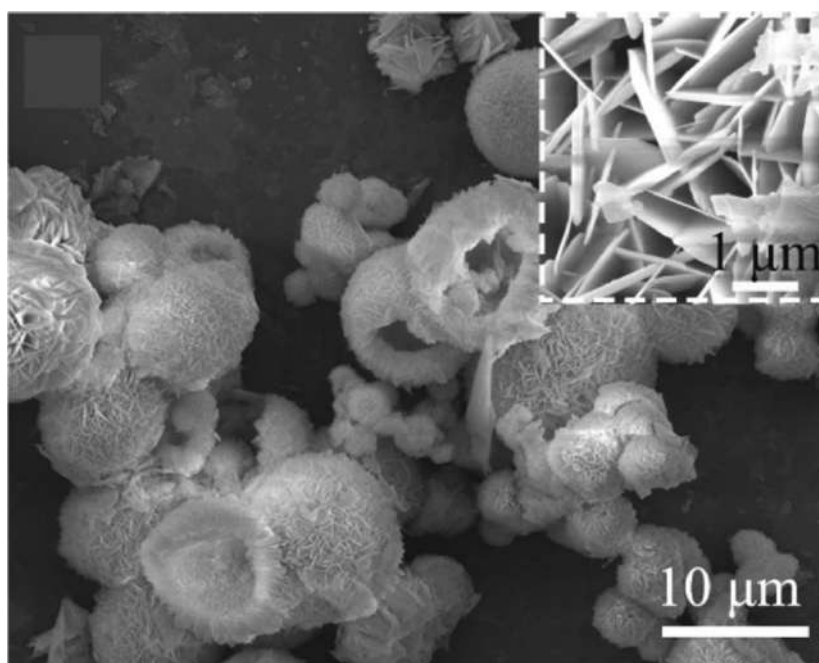


Рисунок 19. РЭМ-изображение полых сферических агрегатов слоистого  $\text{Gd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [17].

Интересные сведения о морфологии слоистых гидроксонитратов РЗЭ собраны в работе Хашке [37]. Хашке отмечает, что частицы  $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  и  $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеют морфологию пластинок, частицы  $\text{Yb}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в виде призматических полиэдров, а частицы  $\text{Sm}_2(\text{OH})_{5,4}(\text{NO}_3)_{0,6}$ ,  $\text{La}_2(\text{OH})_{5,1}(\text{NO}_3)_{0,9}$  и  $\text{Tb}_2(\text{OH})_{5,4}(\text{NO}_3)_{0,6}$  – в виде игл.

Частицы слоистого гидроксида лантана, интеркалированного анионами ацетата, пропионата или формиата, имеют морфологию нанонитей (рис. 20) [112]. Синтез этих соединений проводили в присутствии олеиламина при 160 °С в гидротермальных условиях.

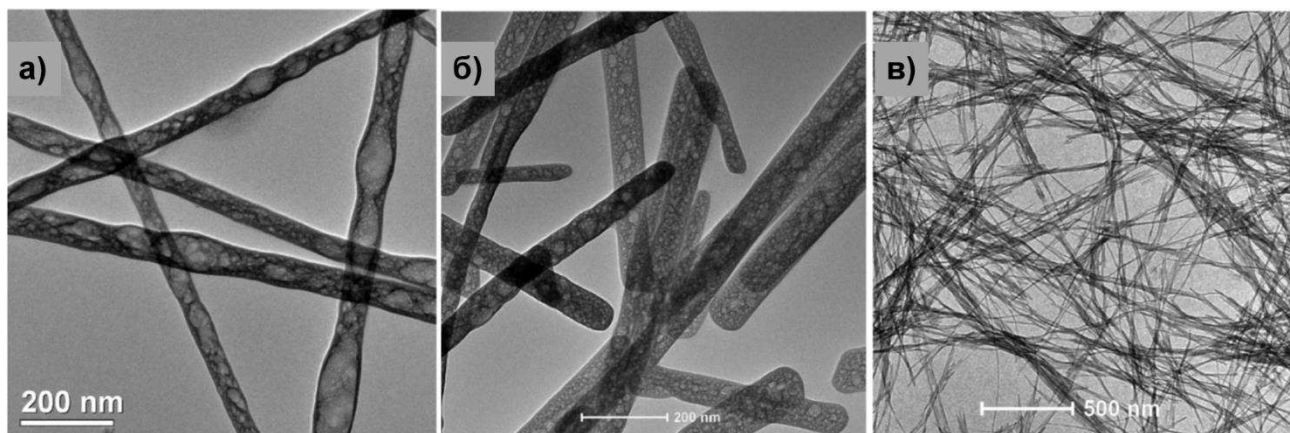


Рисунок 20. ПЭМ-изображения нанонитей а) слоистого гидроксоацетата лантана, б) слоистого гидроксоформиата лантана, в) слоистого гидроксопропионата лантана [112].

В работах, опубликованных под руководством Ма, сообщается о получении частиц СГ РЗЭ в виде наноконусов (рис. 21) [21], [113], [114]. Согласно описанию методики синтеза, наноконусы формируются в условиях гидротермальной обработки растворов нитратов РЗЭ, ГМТА и додецилсульфоната (ДДС) натрия при 140 °С за 4 ч. К сожалению, авторы этих работ не предлагают механизма формирования наночастиц такой необычной формы. В другой работе при схожих условиях синтеза (гидротермальная обработка растворов нитратов РЗЭ, ГМТА и ДДС натрия при 120 °С в течение 7 ч) были получены типичные пластинчатые частицы СГ РЗЭ [29]. Таким образом, условия сворачивания наноллистов СГ РЗЭ в наноконусы достоверно не известны.

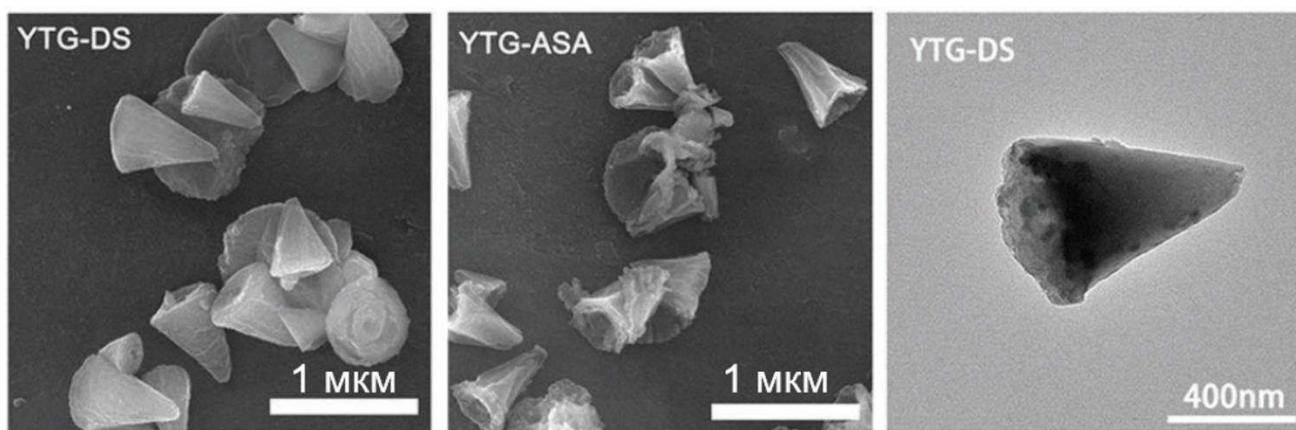


Рисунок 21. РЭМ- и ПЭМ-изображения наноконусов слоистого гидроксида Y-Tb-Gd, интеркалированного додецилсульфатом (DS) или ацетилсалицилатом (ASA) [114].

Чжу и соавт. проанализировали зависимость морфологии частиц СГ РЗЭ от условий синтеза [115]. Синтез проводили в гидротермальных условиях из растворов нитратов РЗЭ с добавлением  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и заданием начального рН с помощью раствора аммиака. При начальном рН раствора в диапазоне 6–8 и температуре синтеза 120 °С был получен слоистый гидроксонитрат иттрия-европия, частицы которого имеют типичную для СГ РЗЭ морфологию гексагональных пластинок. Повышение температуры гидротермальной обработки до 160–200 °С приводит к формированию фазы  $\text{RE}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{NO}_3$  с частицами в форме стержней и вискероов. Увеличение начального рН до 11–12 независимо от температуры гидротермальной обработки позволяет получать прямоугольные пластинчатые частицы предположительного состава  $\text{RE}(\text{OH})_{2,94}(\text{NO}_3)_{0,06} \cdot 0,74\text{H}_2\text{O}$ , а увеличение рН до 13 приводит к формированию стержней тригидроксидов РЗЭ. В целом, увеличение концентрации гидроксид-анионов в растворе прекурсоров закономерно приводит к формированию фаз с большим содержанием ОН-групп.

Морфология частиц слоистых гидроксосульфатов РЗЭ также зависит от начального рН реакционной смеси [110]. Пластинчатые частицы формируются в результате синтеза из раствора с начальным рН 9,0. При повышении начального рН реакционной смеси до 10,0 образуются частицы слоистого гидроксосульфата РЗЭ в виде призматических микроотержней. При разложении слоистых гидроксосульфатов РЗЭ до оксосульфидов при 700–1000 °С пластинчатая морфология частиц сохраняется, в то время как отжиг при 1200 °С приводит к спеканию и формированию частиц округлой формы. Морфология сохраняется и после отжига при 1200 °С слоистых гидроксосульфатов РЗЭ, частицы которых имеют форму микроотержней.

Янагисава и соавт. синтезировали частицы гидроксидов европия с различной морфологией (рис. 22, а) [116]. Исследователи подтвердили описанные во многих других работах закономерности: при рН стартовых растворов, близких к нейтральным (~7–9), формируется фаза слоистого гидроксонитрата европия, а при более высоких значениях рН (~9–12) – фаза тригидроксида европия. При этом, как правило, частицы СГ европия имели морфологию пластинок, а тригидроксида европия – наностержней. Однако при некоторых пограничных условиях синтеза (80 °С и рН 9,2 либо 220 °С и рН 7,6) были получены частицы слоистого гидроксонитрата европия с морфологией одномерных наночастиц, что менее характерно для СГ РЗЭ (рис. 22, б–в).



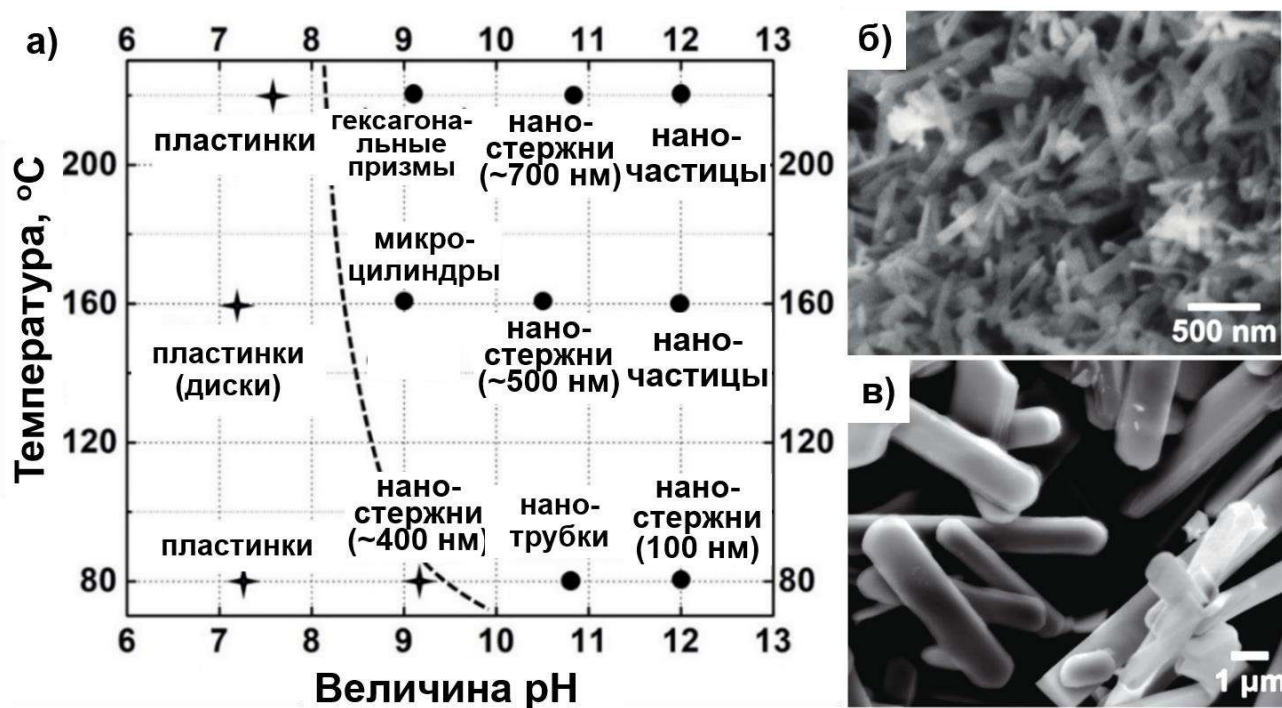


Рисунок 22. а) Морфология частиц гидроксосоединений европия в зависимости от температуры синтеза и pH стартового раствора; звездочками обозначена фаза  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кругами – фаза  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ; б), в) РЭМ-изображения наностержней слоистого гидроксонитрата европия, полученного при 80 °C и pH стартового раствора 9,2 (б) либо при 220 °C и pH 7,6 (в) [116].

В виде одномерных наночастиц кристаллизуются и СГ РЗЭ, интеркалированные ацетат-анионами [117]. Соответствующий синтез проводили в условиях гидротермальной обработки при 160 °C в течение 12 ч. Примечательно, что данные условия тоже являются граничными для формирования фаз слоистых гидроксидов и тригидроксидов: увеличение продолжительности синтеза до 18 ч приводит к формированию одномерных наночастиц  $\text{RE}(\text{OH})_3$ .

Известно, что при определенных синтетических условиях тригидроксиды РЗЭ образуют частицы с морфологией нанотрубок [118]–[120]. Однако на момент написания настоящего обзора не было опубликовано ни одной работы, в которой было бы описано получение нанотрубок СГ РЗЭ. Тем не менее, возможно получение нанотрубок на основе СДГ, легированных катионами РЗЭ, с использованием мицеллярного темплата [121]; по мнению авторов статьи, введение катионов РЗЭ в структуру СДГ приводит к образованию дефектов и искривлению металл-гидроксидных слоев, что позволяет сформировать нанотрубки из наноллистов СДГ.

## 2.6. Термическое разложение СГ РЗЭ

### 2.6.1. Общие закономерности и стадии

В работе Хашке [37] подробно исследовано термическое разложение слоистых гидроксонитратов РЗЭ до оксидов РЗЭ. Установлено, что разложение протекает в несколько стадий. Состав образующихся промежуточных продуктов зависит от состава исходных слоистых гидроксонитратов ( $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  либо  $\text{RE}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ), а также от катиона РЗЭ. При термическом разложении слоистых гидроксонитратов состава  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  образуются следующие промежуточные продукты: оксогидроксонитрат  $\text{RE}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$  для  $\text{RE} = \text{La-Nd}$ , оксонитрат  $\text{RE}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$  для  $\text{RE} = \text{Dy-Yb}$  (рис. 23, а). При разложении  $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  образуется еще один промежуточный продукт – оксогидроксонитрат  $\text{Yb}_2\text{O}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ . Слоистые гидроксонитраты состава  $\text{RE}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  разлагаются с образованием оксонитратов  $\text{REONO}_3$  и  $\text{RE}_3\text{O}_4\text{NO}_3$  для  $\text{RE} = \text{La-Gd}$  и оксонитрата  $\text{RE}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$  для  $\text{RE} = \text{Dy-Yb}$  (рис. 23, б). Температура полного разложения до оксида РЗЭ снижается с уменьшением радиуса катиона РЗЭ: так, оксид лантана можно получить из слоистых гидроксонитратов лантана при разложении при 700 °С, в то время как для получения оксида иттербия из слоистых гидроксонитратов иттербия достаточно 500 °С.

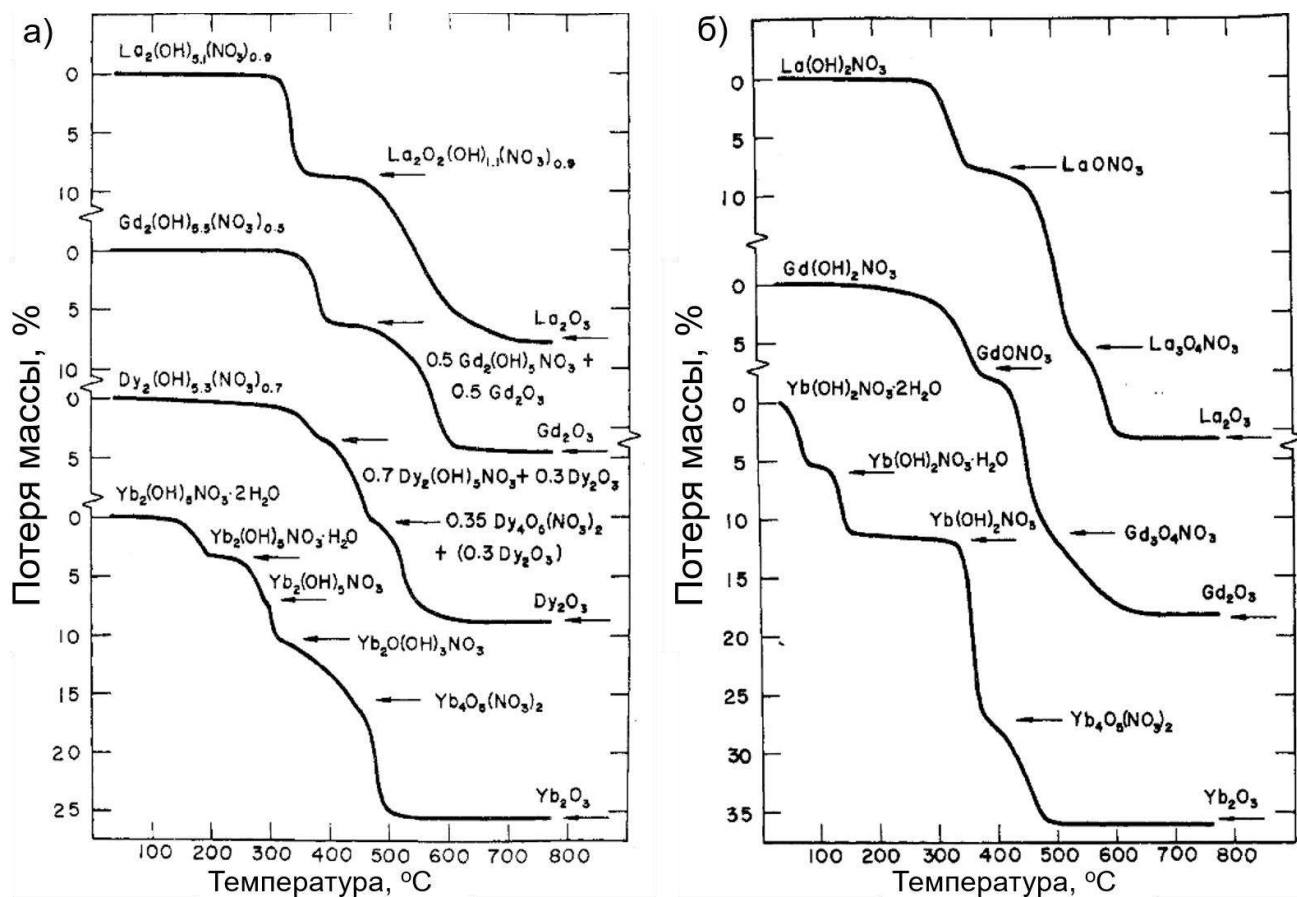


Рисунок 23. Результаты термического анализа слоистых гидроксонитратов РЗЭ составов а)  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$  и б)  $\text{RE}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  [37].

Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ протекает в четыре основных стадии (рис. 24) [122]. Из приведенных результатов термогравиметрического анализа следует, что температура полного разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ до оксидов (температура завершения последней стадии разложения) снижается с уменьшением радиуса катиона РЗЭ.

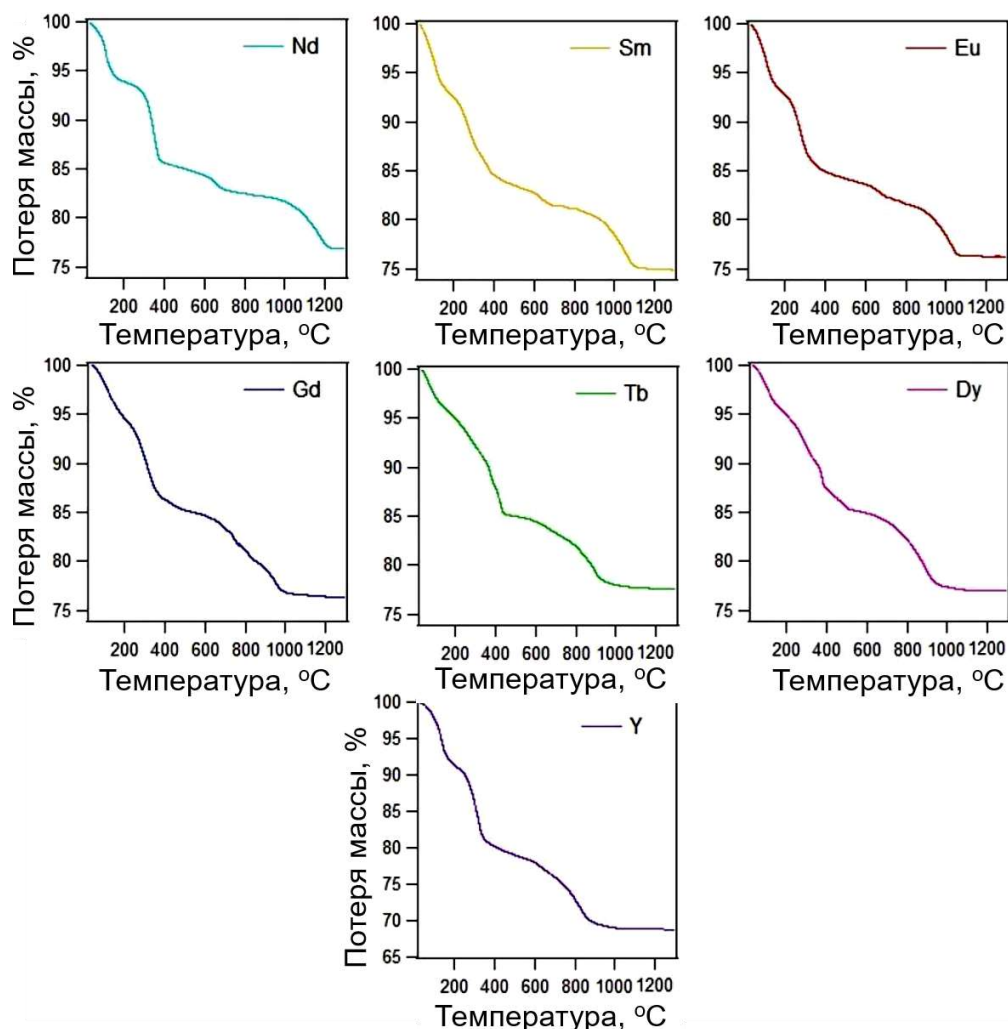


Рисунок 24. Результаты термического анализа слоистых гидроксохлоридов РЗЭ [122].

Авторы работы [123] изучали различия в термическом разложении слоистых гидроксонитратов и слоистых гидроксогалогенидов РЗЭ. Было установлено, что слоистый гидроксонитрат  $(Y_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  разлагается в три стадии. На первой стадии термического разложения (при температурах до 250 °C) происходит удаление адсорбированной и кристаллизационной воды. На второй стадии, продолжающейся до 375 °C, происходит отщепление двух гидроксогрупп и образование промежуточного продукта состава  $(Y_{0,95}Eu_{0,05})_2O(OH)NO_3$ . На третьей стадии, завершающейся около 540 °C, оксигидроксонитрат полностью разлагается до оксида  $(Y_{0,95}Eu_{0,05})_2O_3$ . Слоистые гидроксогалогениды РЗЭ разлагаются при более высоких температурах, чем слоистые гидроксонитраты РЗЭ, что



связано с более сильным взаимодействием галогенид-анионов с металл-гидроксидными слоями. С увеличением радиуса галогенид-аниона ( $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ) взаимодействие между анионами и металл-гидроксидными слоями ослабевает, что приводит к снижению конечной температуры разложения в ряду от слоистого гидроксофторида ( $\sim 1060^\circ\text{C}$ ) до слоистого гидроксоиодида РЗЭ ( $\sim 920^\circ\text{C}$ ).

Лиу и соавт. провели сравнение термического разложения слоистых гидроксонитратов РЗЭ и слоистых гидроксосульфатов РЗЭ [124]. Было установлено, что слоистые гидроксосульфаты разлагаются с образованием оксида РЗЭ при значительно более высокой температуре ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), чем слоистые гидроксонитраты ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). Интересно, что авторы данной работы считают, что промежуточным продуктом разложения слоистого гидроксонитрата иттрия является  $Y_2O_2(OH)NO_3$ , а не  $Y_2O(OH)NO_3$ , как предполагают авторы работы [123]. К сожалению, ни в одной из этих статей не приведены порошковые дифрактограммы промежуточных продуктов, а оценки составов промежуточных продуктов сделаны лишь на основании данных о потере массы в ходе термического анализа. Разложение слоистого гидроксосульфата иттрия происходит с образованием промежуточной моноклинной фазы оксосульфата иттрия  $Y_2O_2SO_4$  при температурах в диапазоне  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  [124].

Слоистые гидроксонитраты РЗЭ можно использовать в качестве прекурсоров для получения прозрачной оксидной керамики с магнитооптическими свойствами [125]. В работе [125] часть нитрат-анионов была предварительно заменена на сульфат-анионы, причем соотношение  $RE : SO_4^{2-}$  выбрано равным 0,03. К сожалению, авторы не поясняют цель такой частичной замены. Полученный продукт отжигали при  $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ , а затем спекали до образования керамики при  $1700^\circ\text{C}$ .

Слоистые гидрокарбонатосульфаты РЗЭ  $RE_2(OH)_2CO_3SO_4 \cdot nH_2O$  перспективны для получения люминофоров на основе оксосульфатов РЗЭ, поскольку соотношение  $RE : S$  в исходных слоистых гидроксидах соответствует этому же соотношению в целевых продуктах  $RE_2O_2SO_4$ , что позволяет проводить термическое разложение без выделения токсичных газов  $SO_x$  [18]. Термический анализ слоистых гидрокарбонатосульфатов РЗЭ показал, что температуры их разложения на последней стадии повышаются с увеличением радиуса катиона РЗЭ (рис. 25), аналогично температурам разложения слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов на последней стадии (см. рис. 23 и рис. 24 выше).

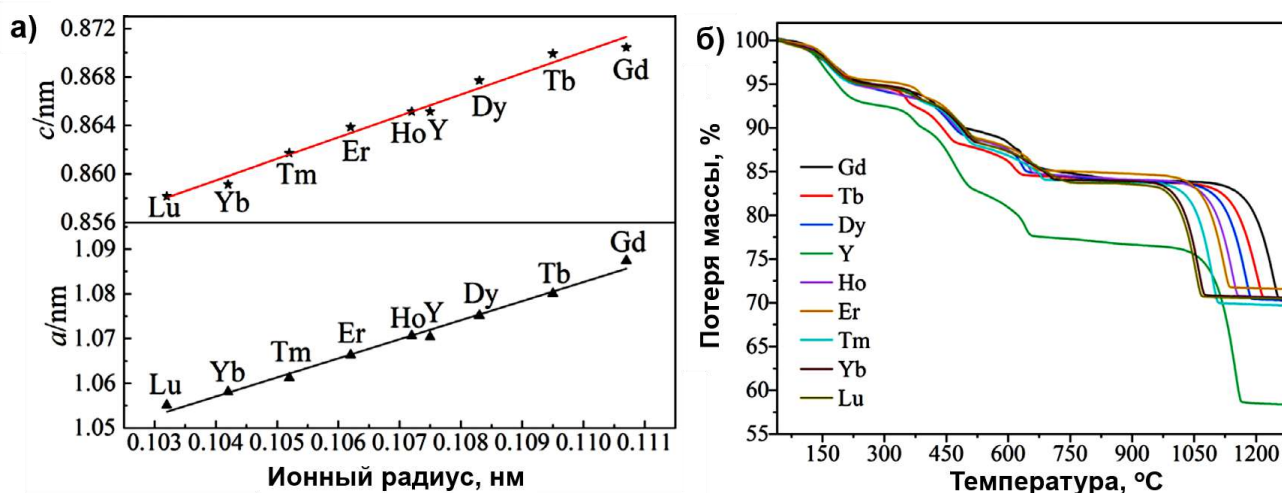


Рисунок 25. а) Зависимость параметров элементарной ячейки от радиуса катиона в слоистых гидроксокарбонатосульфатах РЗЭ; б) результаты термического анализа слоистых гидроксокарбонатосульфатов РЗЭ [18].

### 2.6.2. Регидратация продуктов отжига до слоистых гидроксидов

Некоторые гидроксосоединения (даусониты, слоистые гидроксиды) обладают способностью к регидратации: обратимой дегидратации и восстановлению кристаллической структуры после ее разрушения в результате отжига (рис. 26) [126]–[132]. О соединениях со структурой даусонита – основном карбонате аммония-алюминия [126] и высокоэнтропийном (многокатионном) даусоните [127] – известно, что после отжига до аморфного состояния их можно регидратировать в растворе карбоната аммония. Регидратации СГ РЗЭ посвящено всего две работы [131], [132]. О процессах дегидратации-регидратации СДГ в научной литературе представлено гораздо больше информации. Близость структуры СДГ и СГ РЗЭ позволяет обобщать некоторые их свойства, поэтому в обзор литературы по регидратации СГ РЗЭ были включены и работы, относящиеся к регидратации СДГ.

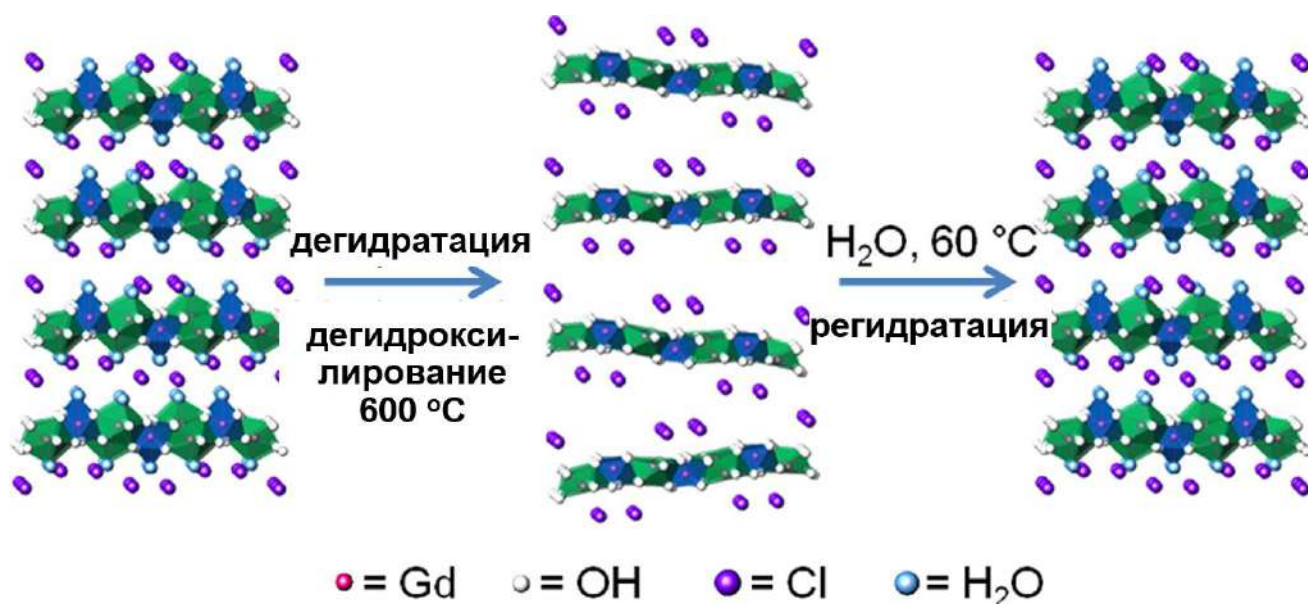


Рисунок 26. Схема разрушения и восстановления кристаллической структуры слоистого гидроксохлорида гадолиния при отжиге и регидратации, соответственно [131].

#### 2.6.2.1. Механизм регидратации слоистых гидроксидов

Термическое разложение СДГ при невысоких температурах (150–200 °С) протекает с образованием дегидратированной разупорядоченной слоистой структуры [129]. При этом обратный процесс – регидратация – происходит без образования каких-либо интермедиатов [129], [130].

СДГ способны к регидратации и в газовой, и в жидкой фазе [129], [133], [134]. В некоторых работах было проведено сопоставление регидратации СДГ в жидкой и в газовой фазах, но сделанные в этих работах выводы противоречат друг другу [135], [136]. Достаточно надежно установлено, что регидратация начинается уже через несколько минут выдерживания продуктов отжига на воздухе [129] или в водном растворе [130] даже при комнатной температуре. Например, для формирования хорошо закристаллизованных ZnAl-СДГ достаточно 30 минут регидратации смешанных оксидов, полученных при 400 °С, в дистиллированной воде [136]. Тем не менее, полностью процесс регидратации завершается только через 20–24 ч после ее начала [130]. С увеличением температуры отжига снижается скорость регидратации как в газовой, так и в жидкой фазе [129].

Интересной особенностью механизма регидратации СДГ является то, что при проведении этого процесса в жидкой фазе можно заменять одни катионы (например, Mg<sup>2+</sup>) в структуре СДГ на другие (например, Ni<sup>2+</sup>) [137]. Данный факт подтверждает протекание процесса регидратации через частичное растворение продуктов отжига слоистых гидроксидов.

Кроме того, регидратацию можно использовать для введения в состав слоистых гидроксидов ЯМР-активных изотопов, например,  $^{17}\text{O}$  [138] и  $^2\text{D}$  [130].

По данным Джина и соавт., механизм регидратации СДГ зависит от соотношения твердой и жидкой фаз [130]. Например, при диспергировании продуктов отжига СДГ в минимальном количестве жидкой фазы (например, при массовом отношении оксида к воде, равном 1:1) регидратация протекает по механизму, который авторы работы называют «ретро-топотактическим» (рис. 27). Механизм основан на твердофазном превращении, в процессе которого гидроксил-ионы воды взаимодействуют с активными центрами на поверхности оксидов без перехода катионов металлов в раствор. Такой механизм радикально отличается от механизма регидратации в присутствии большого количества жидкости, когда массовое отношение оксид:вода составляет как минимум 1:100, а процесс регидратации протекает через стадию частичного растворения продукта отжига в воде с последующей кристаллизацией слоистого гидроксида [130].

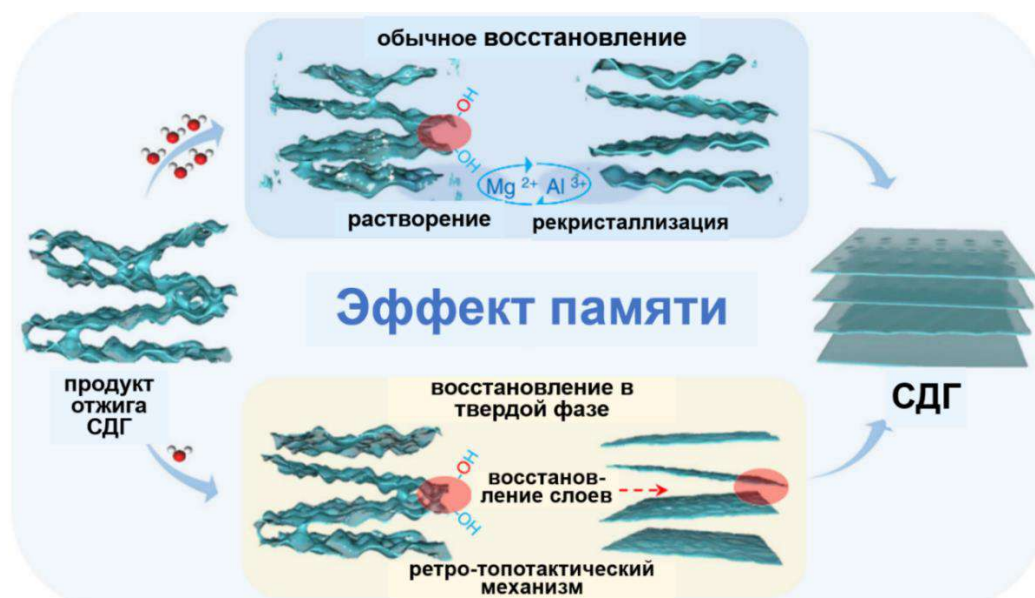


Рисунок 27. Схема двух различных механизмов регидратации СДГ в зависимости от количества жидкой фазы, контактирующей с продуктом отжига СДГ [130].

#### 2.6.2.2. Терминологические разночтения

Под «регидратацией» обычно понимают восстановление металл-гидроксидной структуры в результате взаимодействия продуктов термического разложения слоистых гидроксидов с водными растворами. Кроме термина «регидратация», в англоязычной литературе используют понятия «reconstruction» (~ «восстановление») или, гораздо чаще, «memory effect» («эффект памяти»), поскольку подразумевается, что слоистые гидроксиды восстанавливаются благодаря «памяти» продуктов термического разложения о

существовавшей в слоистом гидроксиде слоистой структуре [130]. Однако слоистые двойные гидроксиды могут быть также получены в водных растворах из смешанных оксидов переходных металлов независимо от предыстории получения оксидов [139], [140]. Критический анализ существующей литературы показывает, что процесс регидратации представляет собой химическую реакцию между основными или амфотерными оксидами, водой и растворенными анионами, то есть является, в действительности, прямым синтезом слоистых гидроксидов [128]. По этой причине далее в этой работе будет употребляться термин «регидратация».

### 2.6.2.3. Практическое применение регидратации СДГ

Процесс регидратации СДГ важен для их практического применения, поскольку в результате регидратации в слоистых гидроксидов образуются активные центры: вакансии, основные центры Брэнстеда и др. [135], [136], [141]. Точечные дефекты и активные центры играют значительную роль в процессах сорбции и катализа, а также в электрохимических процессах.

Роль основных центров Брэнстеда, образующихся в результате регидратации слоистых гидроксидов, проявляется в повышении каталитической активности регидратированных материалов [135], [136]. Так, было установлено, что регидратированные СДГ, в отличие от полученных обычными методами синтеза и от продуктов их отжига, способны катализировать реакцию альдольной конденсации [135]. Использование регидратированных СДГ в качестве электродных материалов позволяет достичь низких значений перенапряжения (вплоть до 87 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>) благодаря образованию в процессе регидратации катионных и анионных вакансий [141]. Отметим, однако, что в указанной работе отжиг проводили при невысокой температуре (250 °С), а регидратацию – при гидротермальной обработке (120 °С) в присутствии мочевины, то есть в условиях, близких к условиям обычного синтеза СДГ методом соосаждения, поэтому нельзя однозначно объяснить наблюдаемые изменения свойств материала эффектом регидратации.

В ряде работ предполагается, что регидратацию СДГ в водных растворах можно использовать для интеркаляции крупных органических анионов в межслоевое пространство СДГ. Однако в большинстве подобных работ на дифрактограммах продуктов отсутствует смещение рефлексов серии 00 $l$  в область малых углов  $2\theta$ . Вопреки выводам авторов, полученные дифрактограммы свидетельствуют об отсутствии интеркаляции крупных анионов в межслоевое пространство СДГ. Лишь в нескольких работах интеркаляция органических анионов в процессе регидратации подтверждена смещением рефлексов 00 $l$  на дифрактограмме [142], [143]. Интересно, что в одной из таких успешных работ объектом исследования был

ZnAl-СДГ, легированный катионами европия [142]. В ходе регидратации продуктов отжига данного СДГ была осуществлена интеркаляция бензол-1,3,5-трикарбоната. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, интеркаляция крупного аниона протекает по пути анионного обмена, поскольку через 1–10 минут после начала регидратации образуется СДГ с небольшим межслоевым расстоянием ( $\sim 9$  Å), соответствующий, по-видимому, СДГ с карбонат-анионами (рис. 28). Затем, 30 минут после начала регидратации, появляется продукт с межслоевым расстоянием  $\sim 13$  Å, отвечающий СДГ, интеркалированному бензол-1,3,5-трикарбонатом.

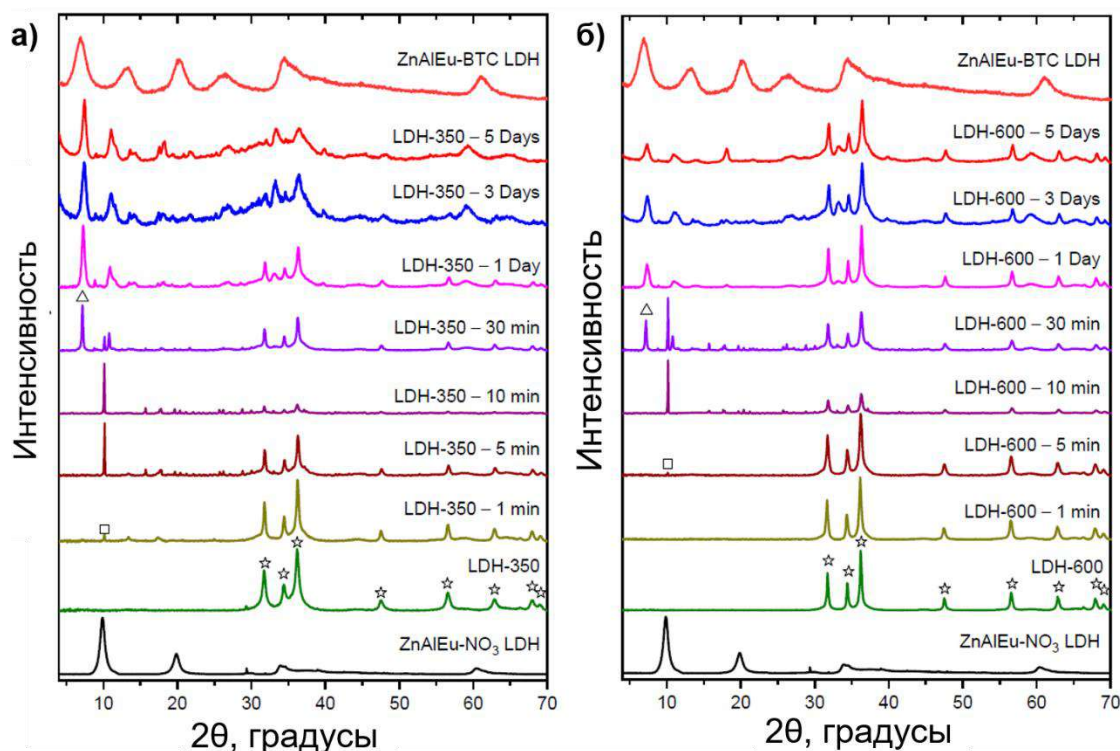


Рисунок 28. Дифрактограммы образцов ZnAlEu-СДГ, отожженных при а) 350 °С и б) 600 °С, после регидратации различной продолжительности в растворе бензол-1,3,5-трикарбоната (BTC) [142].

Важной характеристикой материалов в таких областях применения, как катализ и сорбция, является удельная площадь поверхности. В результате отжига СДГ до оксидов удельная площадь поверхности увеличивается от  $\sim 60$ – $90$  м<sup>2</sup>/г до  $\sim 210$ – $280$  м<sup>2</sup>/г [133], [135]. Литературные данные об образцах, регидратированных в жидкой фазе, противоречат друг другу. Так, в работе [133] показано, что в результате регидратации удельная площадь поверхности снизилась до  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г. В работе [135] было установлено, что удельная площадь поверхности увеличивается до 270 м<sup>2</sup>/г. Было показано, что способ регидратации влияет на величину удельной площади поверхности регидратированных СДГ: удельная площадь поверхности в 26 раз больше у СДГ, регидратированного в жидкой фазе, чем у СДГ,



регидратированного в газовой фазе [135]. Согласно другим данным, СДГ, полученные в результате регидратации, обладают меньшим средним диаметром пор и меньшим общим объемом пор, чем исходные СДГ [144]. СДГ, подвергавшийся отжигу при 500 °С в течение 2 ч, имеет площадь поверхности 240 м<sup>2</sup>/г [145].

#### 2.6.2.4. Регидратация СГ РЗЭ

Как было указано выше, у СГ РЗЭ, так же как и у СДГ, была обнаружена способность к регидратации в водных растворах, однако о регидратации СГ РЗЭ опубликовано всего две работы [131], [132]. Было установлено, что продукты термического разложения слоистого гидроксохлорида гадолиния способны к регидратации после отжигов при температурах не выше 600 °С, когда на дифрактограмме продуктов отжига еще сохраняются рефлексy слоистой фазы [131]. В отличие от слоистого гидроксохлорида гадолиния, слоистый гидроксохлорид самария способен к регидратации даже после отжига до полной потери слоистой структуры при 600–700 °С (рис. 29) [132]. Отметим, что после отжига при таких температурах в системе еще сохраняется оксохлорид самария, присутствие которого влияет на способность к восстановлению слоистой структуры [122]. Регидратация слоистых гидроксидов гадолиния и самария возможна в растворах 1 М хлорида натрия, 1 М нитрата натрия либо 0,1 М октансульфоната натрия при 60 °С [131], [132]. Слоистый гидроксид самария способен регидратироваться в этих же растворах и при комнатной температуре [132].

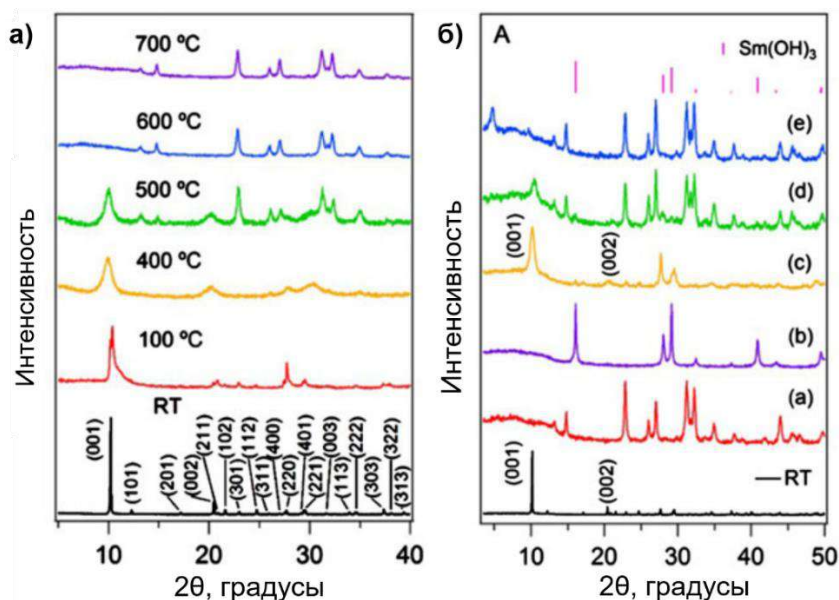


Рисунок 29. Дифрактограммы а) продуктов отжига слоистого гидроксида самария при 100–700 °С и б) продуктов регидратации при 25 °С после отжига слоистого гидроксида самария при 700 °С [132]. Регидратацию проводили в воде (б), 1 М растворе NaCl (с), 1 М растворе NaNO<sub>3</sub> (д) или 0,1 М растворе C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>Na (е).

В отличие от СДГ, слоистый гидроксохлорид самария в дистиллированной воде не регидратируется; вместо него образуется тригидроксид  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  [132]. Данный результат вполне согласуется с фактом образования тригидроксидов РЗЭ из оксохлоридов в водных растворах [122]. Однако в присутствии хлорида натрия равновесие в водном растворе сдвигается в сторону образования слоистых гидроксохлоридов РЗЭ [122], [146].

Отметим, что NiAl-СДГ, легированный самарием, не способен к регидратации в 0,05 М растворе  $\text{NaNO}_3$  после отжига даже при 400 °С, когда в результате отжига фаза СДГ полностью разлагается до смешанного оксида [147]. Маловероятно, что причина отсутствия способности к регидратации заключается в присутствии катионов самария, поскольку слоистый гидроксохлорид самария регидратируется в 1 М растворе  $\text{NaCl}$  даже после отжига при температурах значительно выше 400 °С [132]. Кроме того, ZnAl-СДГ и MgAl-СДГ, легированные европием, способны к регидратации даже после отжига при 600–1000 °С в 0,002–0,012 М растворах солей [142], [148]. Таким образом, литературные данные о способности многокатионных слоистых гидроксидов к регидратации представляются весьма противоречивыми.

#### **2.6.2.5. Факторы, влияющие на регидратацию слоистых гидроксидов**

На возможность восстановления слоистой структуры после отжига слоистых гидроксидов влияет ряд факторов. Наиболее изученным фактором как для СДГ [129], [144], [149], [150], так и для СГ РЗЭ [131], [132], является температура отжига. Было установлено, что более склонными к регидратации являются продукты низкотемпературного отжига [149]–[151]. Другим важным фактором, влияющим на возможность регидратации, является число циклов отжига-регидратации [136], [151]. Условия проведения регидратации (температура раствора, продолжительность взаимодействия с раствором) также влияют на эффективность восстановления кристаллической структуры слоистых гидроксидов [129], [132], [152], [153]. Однако совершенно неизученным остается влияние такого важного параметра, как продолжительность отжига, существенно влияющего на состав продуктов отжига, на возможность регидратации как СДГ, так и СГ РЗЭ.

При высоких температурах конечным продуктом термического разложения СГ РЗЭ являются оксиды РЗЭ. Оксиды РЗЭ относительно инертны в водных растворах, однако в присутствии  $\text{CO}_2$  способны образовывать различные оксо- и гидроксо-карбонаты [154]. Известно, что образование карбонатов и гидроксидов РЗЭ происходит и на поверхности оксидов РЗЭ при их хранении на воздухе в обычных условиях [155].



### 2.6.3. Отжиг СГ РЗЭ с целью получения люминофоров

СГ РЗЭ широко используются в качестве прекурсоров для синтеза люминофоров на основе оксидов и оксосульфатов РЗЭ [81], [89], [111], [115], [156]. Наиболее часто для получения оксидных люминофоров выбирают слоистые гидроксонитраты РЗЭ [111], [115], [156], но можно использовать и слоистые гидроксохлориды РЗЭ, подвергая их отжигу при 800 °С и выше [89].

Ву и соавт. провели сравнение термического разложения слоистых гидроксонитратов РЗЭ составов  $(Y_{0,95-x}Gd_xEu_{0,05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  ( $x = 0,25-0,95$ ) [156]. По результатам ТГА было установлено, что образец состава  $(Y_{0,7}Gd_{0,25}Eu_{0,05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  полностью разлагается до оксида при ~580 °С, а образец  $(Gd_{0,95}Eu_{0,05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  – при ~690 °С. Отжигом при 800–1200 °С были получены люминофоры состава  $(Y_{0,2}Gd_{0,75}Eu_{0,05})_2O_3$ . Интенсивность люминесценции, как и квантовый выход люминесценции таких люминофоров, возрастают с увеличением температуры отжига.

Прозрачную плотную керамику на основе оксидов РЗЭ можно получать прокаливанием СГ РЗЭ при высоких температурах (1000–1800 °С) [157]. Авторами работы [157] было показано, что для получения более плотной оксидной керамики предпочтительнее использовать слоистые гидроксосульфаты РЗЭ, чем слоистые гидроксонитраты РЗЭ.

При отжиге слоистых гидроксосульфатов РЗЭ можно получать люминофоры на основе оксосульфидов РЗЭ  $(La_{0,95}Eu_{0,05})_2O_2S$  [110]. К преимуществам получения оксосульфидных материалов из гидроксосульфатов авторы относят то, что прекурсор содержит атомы РЗЭ и серы в том же соотношении, что и целевой продукт – это позволяет экономить реагенты для сульфуризации, необходимые для традиционных методов синтеза подобных люминофоров. Нагревание проводят в токе  $H_2$ . В качестве промежуточного продукта при этом формируется  $RE_2O_2SO_4$ . Отжиг люминофоров при 1200 °С значительно повышает интенсивность полос люминесценции  $RE_2O_2S$  по сравнению с интенсивностью люминесценции продуктов отжига при более низких температурах (700–1000 °С).

Отжигом при 800 °С слоистых гидрокарбонатосульфатов РЗЭ  $RE_2(OH)_2CO_3SO_4 \cdot nH_2O$  можно получить оксосульфаты РЗЭ [18]. Полученные оксосульфаты предлагается использовать в качестве люминесцентных датчиков температуры. При изменении температуры изменяется соотношение интенсивностей полос в спектрах испускания люминесценции таких материалов, причем это изменение обратимо и воспроизводимо при циклировании (рис. 30). Чувствительность люминесцентных термодатчиков варьируется от 1,7%/К до 2,7%/К, а разрешение по температурной шкале достигает 0,15–0,23 К в зависимости от химического состава датчика.

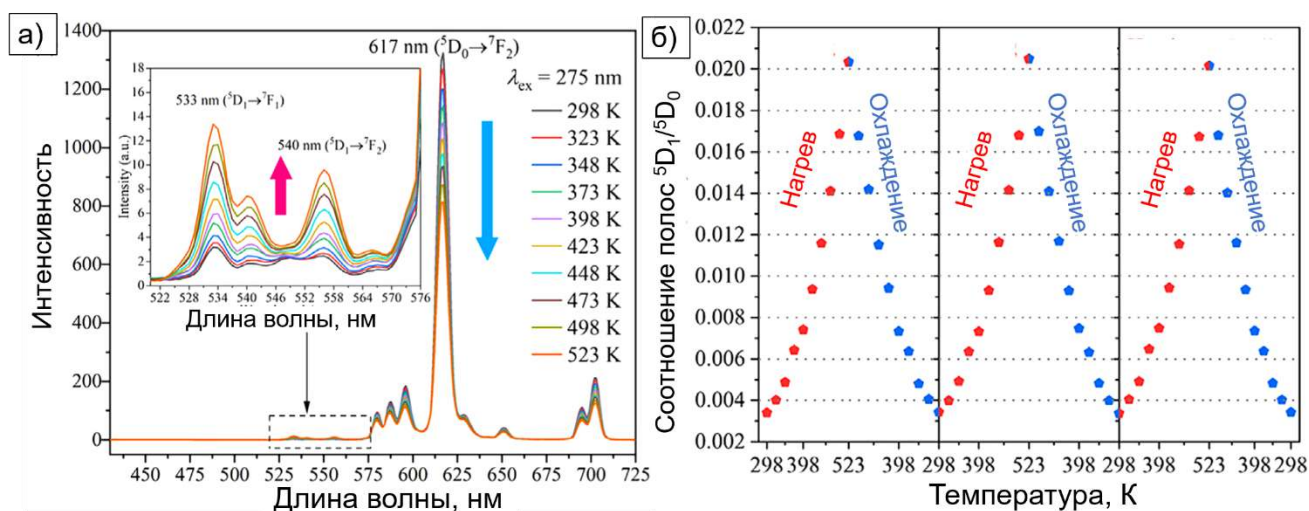


Рисунок 30. а) Температурно-зависимая эмиссия люминесценции оксосульфата  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4:0,05\text{Eu}$  и б) демонстрация обратимости работы температурного датчика на его основе [18].

#### 2.6.4. Отжиг СГ РЗЭ с целью получения покрытий и тонких пленок

Как обсуждалось выше в разделе 2.1.4, СГ РЗЭ можно эксфолиировать до наноллистов толщиной 1–3 нм для формирования тонких пленок на какой-либо подложке. Эксфолиацию СГ РЗЭ широко используют и для получения тонких пленок на основе оксидов РЗЭ. Так, при отжиге пленки из наноллистов СГ РЗЭ при 800 °С получают тонкие пленки оксидов РЗЭ, используемые в качестве люминофоров [26], [158], [159]. Для наиболее эффективной люминесценции состав люминофора подбирают экспериментально. Например, в работе [26] исследовали спектры люминесценции для СГ РЗЭ следующего диапазона составов: 5 ат.% европия, 90,25–95,00 ат.% иттрия и 0,00–4,75 ат.% гадолиния. Толщина пленки, нанесенной на кварцевую подложку, составила 55 нм. В работе [159] из эксфолиированных наноллистов СГ РЗЭ были получены пленки оксидов  $(\text{Y}_{0,975-x}\text{Gd}_x\text{Dy}_{0,025})_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,975$ ) толщиной около 12 нм, способные к люминесценции в желтой области спектра видимого излучения. Интенсивность люминесценции такой пленки зависит от концентрации катионов гадолиния, усиливающих люминесценцию катионов диспрозия.

Чередованием положительно заряженных слоев наноллистов СГ РЗЭ с какими-либо отрицательно заряженными слоями можно собирать сверхструктуры с высокой эффективностью люминесценции благодаря переносу энергии между слоями [33]. Такой подход был реализован для наноллистов слоистого гидроксида гадолиния, легированного тербием или европием, и слоев титаната  $\text{Ti}_{0,87}\text{O}_2^{0,52-}$  или танталата  $\text{TaO}_3^-$ . СГ РЗЭ предварительно эксфолиировали в формамиде с применением УЗ-обработки.

Получение ориентированных пленок из частиц СГ РЗЭ возможно и без эксфолиации частиц до наноллистов, поскольку эти частицы имеют исходно пластинчатую морфологию. Формирование слоя ориентированного покрытия подтверждается рентгеновскими дифрактограммами покрытий, на которых остаются только рефлексы, отвечающие направлению [001] [38], [83], [160]. Отжигом таких покрытий при 600–800 °С можно получить ориентированные по направлению [111] покрытия на основе оксидов РЗЭ (рис. 31) [38], [83].

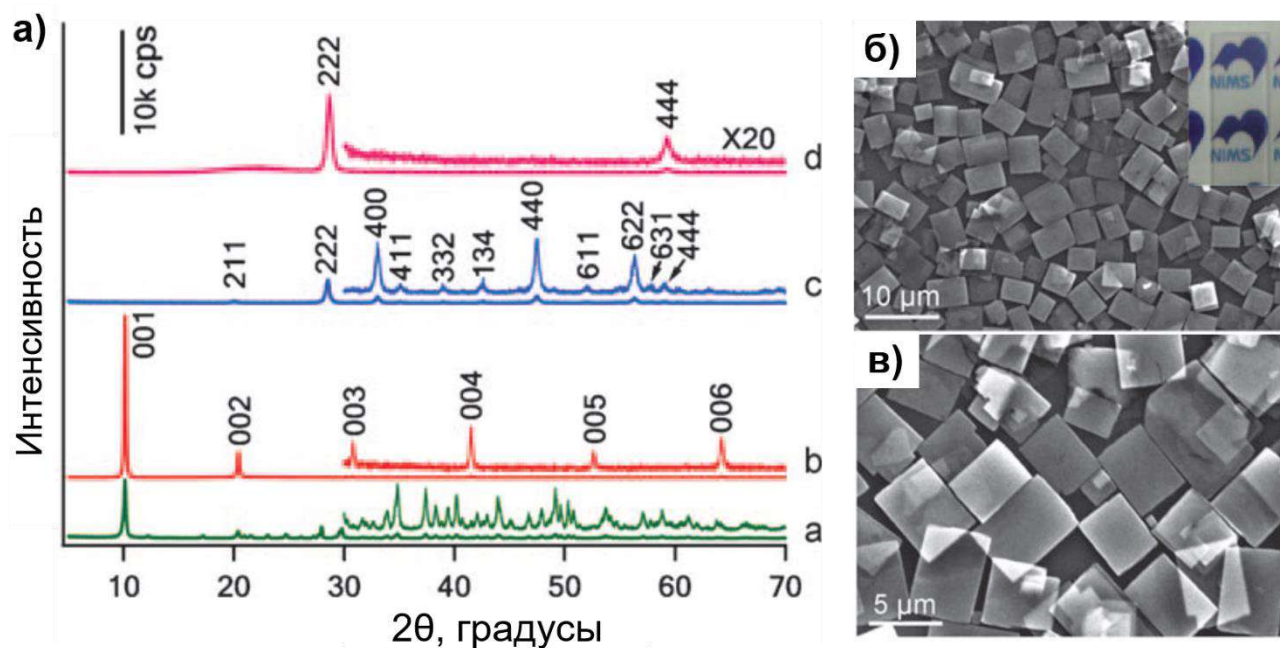


Рисунок 31. а) Дифрактограммы покрытий на основе  $\text{Gd}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  (а, б) и полученных их отжигом покрытий на основе  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (с, d); РЭМ-изображения б) покрытий на основе  $\text{Gd}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  и в) полученных их отжигом покрытий на основе оксидов РЗЭ [83].

Используя наноллисты слоистого гидроксида иттрия-европия, можно получить пленку Y-Eu-Al-граната в результате многоступенчатого процесса [161]. На первом этапе синтезируется слоистый гидроксонитрат иттрия, легированный 5 мол. % европия. Затем проводится анионный обмен с додецилсульфонатом натрия для увеличения межслоевого расстояния в слоистом гидроксиде. Полученный СГ РЗЭ эксфолируется в формамиде при интенсивном перемешивании в течение 7 суток. Эксфолиированные наноллисты слоистого гидроксида иттрия-европия наносятся методом spin-coating на пластинку аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На последнем этапе пластинка вместе с покрытием отжигается при 800–1500 °С. При 800–1000 °С были получены пленки на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры отжига до 1500 °С приводит к диффузии катионов  $\text{Al}^{3+}$  в слой оксида РЗЭ и формированию пленки граната  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

Интересный образец покрытия был получен авторами работы [162]. Им удалось вырастить на подложке пластинчатые частицы СГ РЗЭ, ориентированные вертикально (рис. 32). Благодаря такому расположению частиц, поверхность полученной пленки обладает высокой шероховатостью, пленка является супергидрофильной. Как было продемонстрировано в работе [162], полученные покрытия могут служить люминесцентными датчиками для детектирования  $\text{Cr(VI)}$  в растворах. Аналогичным образом можно получить и пленку другого слоистого гидроксида,  $\text{Gd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а её прокаливанием при  $800^\circ\text{C}$  – пленки оксосульфата и оксосульфида гадолиния с текстурированной поверхностью [17].

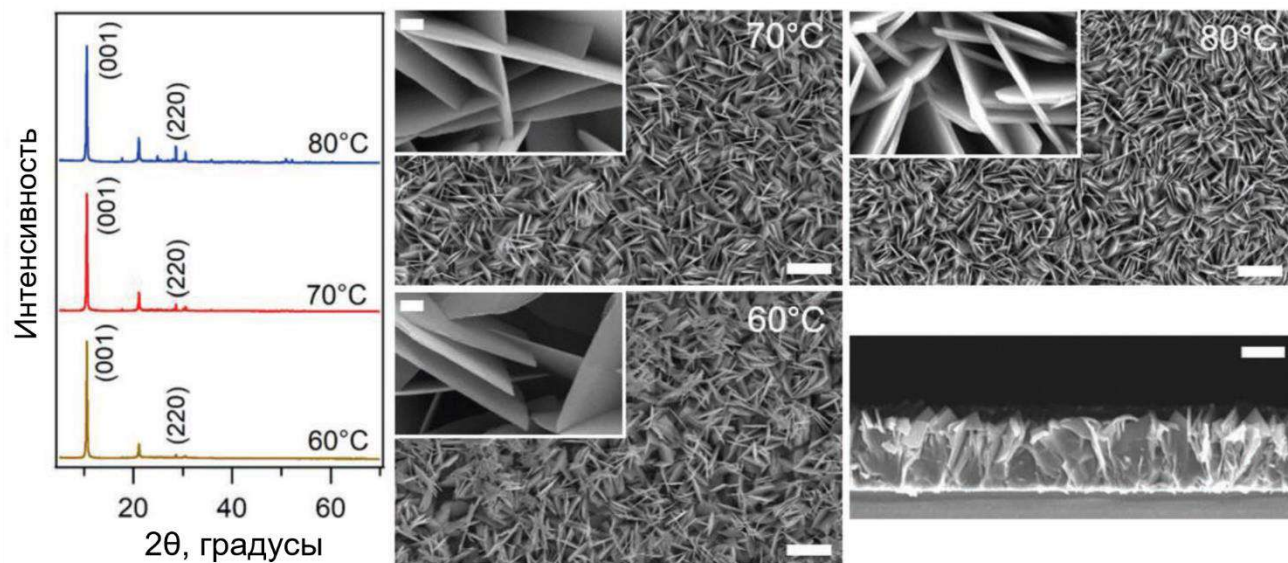


Рисунок 32. Вертикально расположенные на стекле частицы СГ РЗЭ [162].

Покрyтия из вертикально ориентированных частиц СГ РЗЭ можно получить и за одну стадию методом электроосаждения на никелевой сетке [163]. Аналогичным методом, в сочетании с отжигом полученного покрытия СГ РЗЭ, можно получить пленки из вертикально ориентированных нанопластинок оксидов РЗЭ на подложке из ИТО, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции.

#### 2.6.5. Получение оксидных частиц с заданной морфологией

Оксиды РЗЭ с заданной морфологией частиц удобно получать отжигом соединений РЗЭ, частицы которых уже обладают необходимой формой. Например, микро- и наносферы оксидов РЗЭ можно получить отжигом при  $600^\circ\text{C}$  аморфных гидрокарбонатов РЗЭ [164], [165]. Поскольку частицы тригидроксидов РЗЭ могут иметь морфологию наностержней или нанотрубок, их отжигом получают наностержни [166]–[171] и нанотрубки оксидов РЗЭ [118], [119], [172]–[174]. Для сохранения морфологии частиц исходных соединений необходимо выбирать не слишком высокие температуры отжига – как правило, около  $600$ – $900^\circ\text{C}$ .



При отжиге частиц СГ РЗЭ, имеющих морфологию пластинок, формируются оксиды РЗЭ, сохраняющие пластинчатую морфологию (рис. 33) [38], [83], [89], [111]. Прокаливанием эксфолиированных наноллистов СГ РЗЭ можно получать пластинчатые наночастицы оксидов РЗЭ толщиной около 6 нм [175].

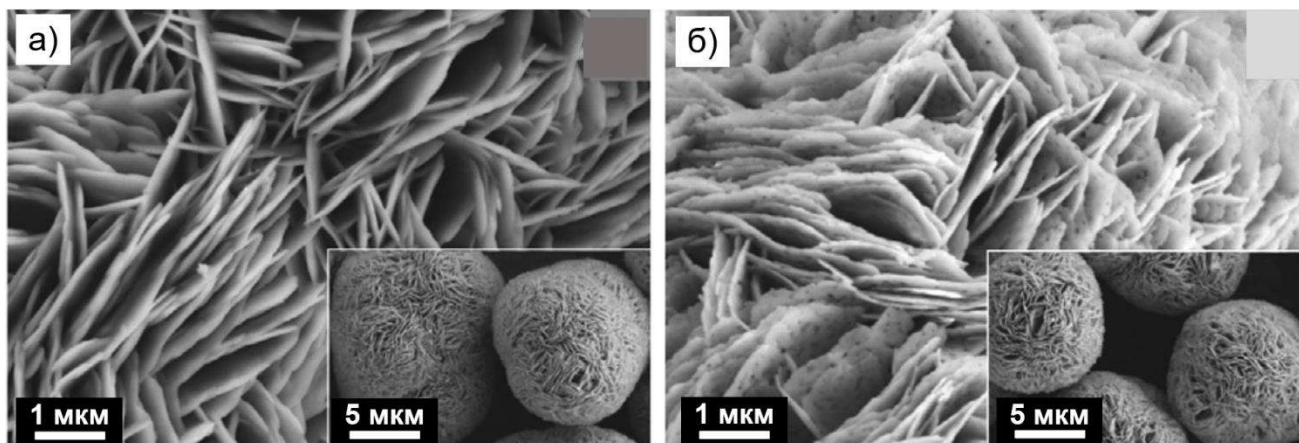


Рисунок 33. Пластинчатая морфология частиц (а) исходного слоистого гидроксонитрата РЗЭ и (б) оксида РЗЭ, полученного отжигом слоистого гидроксонитрата РЗЭ при 1000 °С [111].

Наноконусы слоистых гидроксонитратов РЗЭ также можно отжечь до оксидов РЗЭ с сохранением морфологии частиц при 600 °С [113].

В упомянутой выше работе Чжу и соавт. отжигом при 600 °С гидроксидов РЗЭ с разнообразной морфологией частиц (стержней, вискероов, гексагональных и прямоугольных пластинок) получали оксиды РЗЭ с сохраненной морфологией частиц-прекурсоров [115].

Необычную морфологию наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Sm_2O_3$  – в виде наносвитков (рис. 34) – можно получить в результате сольватермальной обработки ацетатов РЗЭ в присутствии ПАВ при 260 °С [176]. Интересно, что на промежуточных стадиях синтеза формируются частицы в виде наноллистов, края которых затем сворачиваются. Авторы данной работы не обсуждали механизм формирования наноллистов оксидов РЗЭ, но подробно исследовали их сворачивание в наносвитки и пришли к выводу, что сворачивание происходит из-за изменения поверхностного заряда при адсорбции молекул ПАВ на наноллистах. Удаление молекул ПАВ приводит к разворачиванию наносвитков обратно в наноллисты оксидов РЗЭ, причем авторы утверждают, что в результате такого процесса сворачивания-разворачивания происходит эксфолиация стопок наноллистов и формируются монослойные наночастицы. Использование полученных монослойных наноллистов оксидов РЗЭ в качестве разделительного слоя в литий-серном аккумуляторе позволило увеличить стабильность аккумулятора. Отметим, что наноллисты  $Gd_2O_3$  можно синтезировать и прокаливанием эксфолиированных наноллистов слоистого гидроксида гадолиния [175].

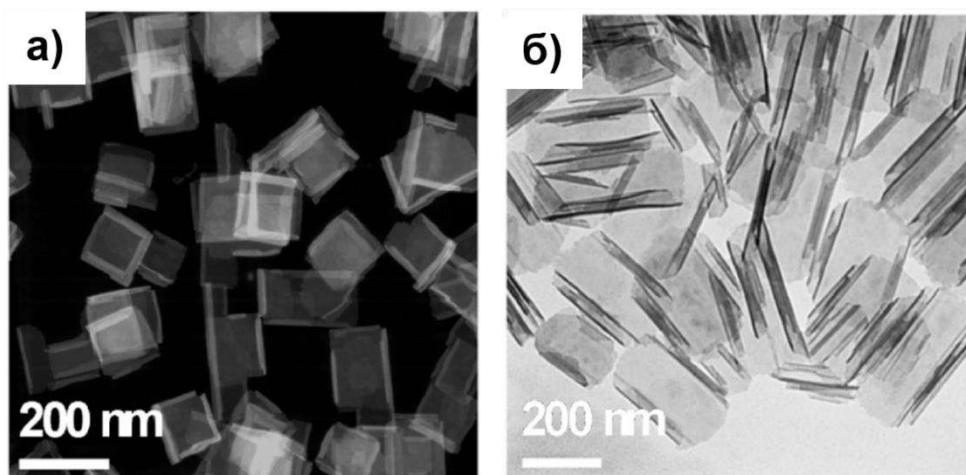


Рисунок 34. а) РЭМ-изображения наночастиц  $Gd_2O_3$  и б) ПЭМ-изображения наночастиц  $Sm_2O_3$  в виде наносвистков [176].

Таким образом, наночастицы оксидов РЗЭ с разнообразной морфологией – в виде пластинок, конусов, сфер, свитков, стержней, трубок, – можно получать отжигом наночастиц других соединений. Особенно удачными прекурсорами для получения оксидов являются гидроксосоединения РЗЭ, в частности, слоистые гидроксонитраты РЗЭ, поскольку они претерпевают разложение до чистых оксидов РЗЭ при относительно невысоких температурах, что позволяет сохранять морфологию частиц.

## 2.7. Заключение из обзора литературы

Слоистые гидроксиды РЗЭ – класс неорганических соединений, состоящих из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев и расположенных в межслоевом пространстве анионов. Способность СГ РЗЭ к анионному обмену в сочетании с возможностью изменения межплоскостного расстояния открывает широкие возможности функционализации этих соединений разнообразными органическими лигандами. Многообещающим выглядит применение СГ РЗЭ не только в таких традиционных областях, как катализ и сорбция, но и в относительно новых сферах, включая направленную доставку лекарств и создание супрамолекулярных переключателей. Несмотря на значительное количество работ по созданию фотоактивных материалов на основе слоистых гидроксидов, в том числе фотоинициируемых переключателей, добиться прорыва в этой области пока не удалось. Вместе с тем, нельзя отрицать и определенные достижения, например, продемонстрированную в одной из работ возможность изменять базальное расстояние в слоистых гидроксидах при УФ-воздействии. Отметим, что большая часть подобных исследований проводится на СДГ, хотя СГ РЗЭ обладают более значимыми с практической

точки зрения свойствами – люминесцентными, магнитными, каталитическими. Низкая цитотоксичность СГ РЗЭ делает возможным использование данных материалов в биомедицине.

Благодаря близости катионных радиусов и схожести химических свойств, РЗЭ представляют собой удобную платформу для создания новых многокатионных соединений. На данный момент опубликованы работы по получению высокоэнтропийных оксидов РЗЭ. В то же время, несмотря на перспективность СГ РЗЭ как платформы для создания новых многокатионных полифункциональных соединений, исследования возможности синтеза и физико-химических свойств многокатионных СГ РЗЭ еще не проводились. Варьирование катионного состава СГ РЗЭ позволит настраивать их люминесцентные и магнитные свойства для различных областей применения.

СГ РЗЭ являются удобными прекурсорами для получения оксидов РЗЭ с заданным катионным составом и наследуемой морфологией частиц. Для развития данного направления требуются дополнительные сведения о процессах термического разложения СГ РЗЭ. Отдельный интерес представляет процесс регидратации – взаимодействия продуктов термического разложения СГ РЗЭ с водными растворами, – в ходе которого возможно восстановление исходной слоистой структуры.

Таким образом, актуальными задачами на сегодняшний день являются подробное изучение структуры и свойств многокатионных СГ РЗЭ, исследование термического разложения и возможности регидратации индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, а также создание фотоактивных материалов на основе СГ РЗЭ.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Реагенты

В качестве исходных веществ использовали следующие реагенты: NaCl (ХЧ, Химмед), KNO<sub>3</sub> (Реахим, ХЧ), гексаметиленetetрамин (>99%, AlfaAesar), YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99,99%, Ланхит), Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), EuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (99,99%, Ланхит), Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), ErCl<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), YbCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), TbCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), SmCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,95%), Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), GdCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,99%), DyCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ланхит, 99,90%), Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ланхит, ХЧ), глицин (Sigma Aldrich, >99%), додецилсульфат натрия (99%, Sigma-Aldrich), транс-коричную кислоту (транс-C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, ≥99%), изопропанол (ОСЧ, Химмед) и дистиллированную воду.

Для перевода транс-формы циннамат-анионов в цис-форму раствор транс-циннамата калия облучали УФ-лампой (мощность 65 Вт, длина волны 312 нм). Полноту изомеризации контролировали по УФ-видимым спектрам поглощения растворов.

#### 3.2. Методы синтеза

Предварительно готовили растворы хлоридов и нитратов РЗЭ в дистиллированной воде. Затем концентрации полученных растворов хлоридов и нитратов РЗЭ определяли методом обратного комплексонометрического титрования. Результаты определения концентраций исходных растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации растворов хлоридов и нитратов РЗЭ.

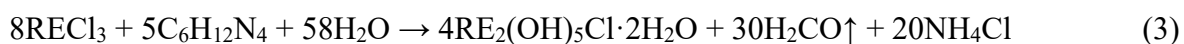
раствор хлорида	Gd <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>
конц., М	0,10	0,06	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12	0,11	0,10
раствор нитрата	Gd <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>
конц., М	0,08	0,10	0,14	0,10	0,10	0,11	0,12	0,10	0,09

#### *Индивидуальные слоистые гидроксхлориды РЗЭ*

Синтез слоистых гидроксхлоридов иттрия и европия проводили методом гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА). В деионизованной воде готовили 100 мл 4,5 М раствора NaCl (26,325 г) и 100 мл 0,64 М раствора ГМТА (9,009 г). Раствор



ГМТА приливали к раствору NaCl при перемешивании. К полученному раствору добавляли такое количество раствора хлорида РЗЭ, чтобы соотношение  $\text{РЗЭ}^{3+} : \text{NaCl} : \text{ГМТА}$  в реакционной смеси составляло 1 : 10 : 1,4. Реакционную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин для удаления растворенного  $\text{CO}_2$  [177]. Общий объем растворов доводили до 1,5 л деионизованной водой. Реакционную смесь нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании и температуре 90–95 °С в течение 40 мин. В указанных условиях происходит гидролиз ГМТА ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), инициирующий, в свою очередь, гидролиз соли РЗЭ с образованием слоистого гидроксида РЗЭ по схеме реакции 3 (RE – катион РЗЭ):



После окончания синтеза колбу охлаждали до комнатной температуры, белый осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (относительная центробежная сила (о.ц.с.) 40695g, 5 мин), промывали три раза дистиллированной водой с повторным центрифугированием (о.ц.с. 40695g, 5 мин) и высушивали в эксикаторе при 50 °С и влажности 75%. Выход продуктов составил ~70 мас. %. Образцы полученных слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия далее обозначены как LNEu и LNY, соответственно.

#### *Отжиг слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Отжиг слоистых гидроксохлоридов РЗЭ проводили в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-4 при температурах 100–1150 °С с изотермической выдержкой в течение 2 и 24 ч. Скорость нагрева до заданной температуры составляла 5 град/мин. После отжига образцы оставляли остывать в печи.

#### *Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами NaCl проводили следующим образом: 0,1 г продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия или европия суспендировали в 30 мл раствора NaCl, полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Продукт промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием (5 мин, о.ц.с. 40695g). Полученные порошки высушивали при 50 °С.

#### *Синтез многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ получали методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки.

Для каждого синтеза готовили 10,0 мл 1,00 М раствора хлорида натрия NaCl (0,585 г) и 8,5 мл 0,14 М раствора ГМТА (0,196 г) в деионизованной воде. В качестве основных

(фиксированных) катионов были выбраны катионы РЗЭ, имеющие близкие радиусы и наиболее часто используемые для синтеза индивидуальных СГ РЗЭ:  $\text{Eu}^{3+}$  (1,07 Å),  $\text{Gd}^{3+}$  (1,06 Å),  $\text{Y}^{3+}$  (1,015 Å) и  $\text{Er}^{3+}$  (1,00 Å) (радиусы приведены по Шеннону и Прюитту для координационного числа (КЧ) = 8 [178]). В качестве варьируемых были выбраны катионы из начала ( $\text{Nd}^{3+}$  (1,12 Å)), середины ( $\text{Sm}^{3+}$  (1,09 Å),  $\text{Tb}^{3+}$  (1,04 Å),  $\text{Dy}^{3+}$  (1,03 Å)) и конца ( $\text{Yb}^{3+}$  (0,98 Å)) ряда РЗЭ. Объемы растворов хлоридов РЗЭ рассчитывали так, чтобы мольные соотношения РЗЭ в каждом синтезе были равными, по 20 мол. % каждого РЗЭ. Концентрации используемых растворов были определены заранее методом обратного комплексонометрического титрования (см. табл. 1). К раствору хлорида натрия приливали при перемешивании раствор ГМТА, затем добавляли соответствующие объемы растворов хлоридов РЗЭ. Соотношение  $\text{РЗЭ}^{3+} : \text{NaCl} : \text{ГМТА}$  в реакционной смеси составляло 1 : 10 : 1,4.

Для ГТМВ-обработки суммарный объем реакционной смеси доводили до 30 мл деионизованной водой. Полученный раствор подвергали УЗ-обработке в течение 5 минут для удаления растворенного  $\text{CO}_2$ . ГТМВ-обработку растворов проводили в тefлоновых автоклавах при степени заполнения 30% в микроволновой печи Milestone Ethos UP. Растворы нагревали до 140 °C в течение 5 минут при мощности работы печи 1800 Вт и выдерживали при 140 °C 30 минут при мощности работы печи 900 Вт. После синтеза автоклавы оставляли остывать до комнатной температуры естественным путем. Полученные образцы были обозначены как HE\_RE\_MW, где RE обозначает варьируемый катион РЗЭ ( $\text{Nd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ). В качестве образцов сравнения по описанной методике ГТМВ-обработки были синтезированы индивидуальные слоистые гидроксохлориды европия ( $\text{Eu\_MW}$ ), тербия ( $\text{Tb\_MW}$ ) и эрбия ( $\text{Er\_MW}$ ), а также двухкатионные слоистые гидроксохлориды европия-эрбия ( $\text{EuEr}$ ) и европия-иттрия ( $\text{EuY}$ ), тройной слоистый гидроксохлорид эрбия-европия-гадолиния ( $\text{EuErGd}$ ), четырехкатионный слоистый гидроксохлорид иттрия-европия-эрбия-гадолиния ( $\text{YEuErGd}$ ) и пятикатионный слоистый гидроксохлорид европия-гадолиния-иттрия-самария-диспрозия ( $\text{EuGdYSmDy\_MW}$ ). Для получения двух-, трех- и четырех-катионных образцов использовали растворы хлоридов РЗЭ с равными мольными содержаниями катионов (по 50 мол. %, 33,3 мол. % и 25 мол.%, соответственно).

Полученные осадки отделяли центрифугированием (о.ц.с. 40695g, 5 минут), трижды промывали дистиллированной водой при центрифугировании (о.ц.с. 40695g, 5 минут) и высушивали в эксикаторе при 50 °C.

### *Синтез многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ*

Концентрации предварительно подготовленных растворов нитратов РЗЭ были определены методом обратного комплексометрического титрования (см. табл. 1). Для каждого синтеза готовили 10 мл 1,00 М раствора  $\text{KNO}_3$  (1,01 г) и 10 мл 0,14 М раствора ГМТА (0,196 г). Раствор ГМТА добавляли при перемешивании к раствору нитрата калия, затем добавляли растворы нитратов РЗЭ суммарным объемом 10 мл. В качестве основных (фиксированных) катионов были выбраны те же катионы РЗЭ, что и для синтеза слоистых гидроксохлоридов:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . В качестве варьируемых были выбраны  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Соотношение  $\text{РЗЭ}^{3+} : \text{KNO}_3 : \text{ГМТА}$  в реакционных смесях составляло 1 : 10 : 1,4. После пятиминутной УЗ-обработки реакционную смесь подвергали ГТМВ-обработке по методике, описанной выше для получения многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Полученные пятикатионные слоистые гидроксонитраты далее обозначены как  $\text{HELH}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-RE}$ , где RE – варьируемый катион РЗЭ:  $\text{Nd}^{3+} / \text{Sm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} / \text{Tb}^{3+} / \text{La}^{3+}$ .

В качестве образцов сравнения по аналогичной методике были получены индивидуальный слоистый гидроксонитрат европия (LH-Eu), четырехкатионный слоистый гидроксонитрат иттрия-европия-эрбия-гадолиния (LH-(Y, Eu, Gd, Er)) и семикатионный слоистый гидроксонитрат иттрия-европия-эрбия-гадолиния-неодима-самария-тербия (HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Nd, Sm, Tb). Для синтеза LH-Eu использовали 10 мл 0,1 М раствора  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , для синтеза LH-(Y, Eu, Gd, Er) – по 2,5 мл соответствующих растворов нитратов РЗЭ и для синтеза HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Nd, Sm, Tb – по 1,4 мл соответствующих нитратов РЗЭ.

### *Отжиг многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ*

Для получения многокатионных оксидов РЗЭ слоистые гидроксонитраты  $\text{HELH}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-RE}$  подвергали высокотемпературному отжигу. Порошок многокатионного СГ РЗЭ наносили тонким слоем на алундовую пластину, которую вносили в муфельную печь, предварительно нагретую до 900 °С. Образец выдерживали при этой температуре в течение 30 минут, затем пластину с образцом вынимали из печи и давали остыть на воздухе. Полученные высокоэнтропийные оксиды РЗЭ далее обозначены как  $\text{HEO}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-RE}$ , где RE – варьируемый катион РЗЭ:  $\text{Nd}^{3+} / \text{Sm}^{3+} / \text{Yb}^{3+} / \text{Tb}^{3+} / \text{La}^{3+}$ .

### *Получение слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ*

На первом этапе оксиды РЗЭ получали отжигом соответствующих нитратов РЗЭ (европия, самария, иттрия, гадолиния, эрбия) при 900 °С в течение 3 ч. Фазовый состав полученных оксидов подтверждали методом порошковой рентгеновской дифракции.

На втором этапе готовили 30 мл раствора глицина с концентрацией 0,2 М (0,45 г). Навеску оксида РЗЭ массой 0,1–1,0 г суспендировали в растворе глицина. Соотношение «глицин : оксид РЗЭ» составляло 2,1 : 1 – 21 : 1. Полученную суспензию выдерживали при 60–120 °С в течение 24 ч в стеклянном автоклаве при постоянном перемешивании. Полученные осадки отделяли центрифугированием (о.ц.с. 40695g, 5 минут), трижды промывали дистиллированной водой при центрифугировании (о.ц.с. 40695g, 5 минут) и высушивали при 50 °С. Полученные образцы обозначены далее как RE-gly, где RE обозначает соответствующий РЗЭ: Eu / Sm / Y / Gd / Er.

### *Получение одномерных наночастиц на основе гидроксоглицинатов РЗЭ*

Оксиды РЗЭ получали разложением соответствующих нитратов РЗЭ при 900 °С в течение 3 ч. Навеску оксида РЗЭ ( $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ) массой 0,1 г добавляли к 1,0 М раствору глицина (0,75 г, 10 мл). Соотношение «глицин : оксид РЗЭ» составляло 35 : 1. Полученную суспензию выдерживали при 60 °С в стеклянном автоклаве в течение 24 ч без перемешивания. Продукт отделяли от маточного раствора центрифугированием (о.ц.с. 40695g, 5 мин), промывали три раза дистиллированной водой с повторным центрифугированием (о.ц.с. 40695g, 5 мин) и высушивали в эксикаторе при 50 °С и влажности 75%. Полученные порошки были обозначены как GLY-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где RE = Y / Eu / Ho / Sm / Gd / Er.

### *Интеркаляция циннамат-анионов в СГ РЗЭ методом анионного обмена*

Интеркаляцию методом анионного обмена осуществляли в две стадии. На первой стадии получали слоистый гидроксонитрат иттрия по следующей методике. Навеску KNO<sub>3</sub> массой 26,37 г растворяли в 300 мл дистиллированной воды; 5,23 г ГМТА растворяли в 250 мл дистиллированной воды и приливали к раствору нитрата калия. Полученную смесь приливали к раствору 10,00 г нитрата иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в 700 мл дистиллированной воды (мольное соотношение  $Y(NO_3)_3$  : ГМТА : KNO<sub>3</sub> = 1 : 1,43 : 10). Общий объем раствора доводили до 2 л дистиллированной водой. Раствор прекурсоров переливали в круглодонную колбу и грели с обратным холодильником при интенсивном перемешивании при 90 °С в течение 40 мин. В ходе синтеза наблюдали образование суспензии белого цвета. После охлаждения суспензии отделяли на стеклянном пористом фильтре (ПОР4), осадок промывали дистиллированной

водой и высушивали в эксикаторе при 50 °С и относительной влажности 75%. Полученный слоистый гидроксонитрат иттрия был обозначен как «LYH-NO<sub>3</sub>».

На второй стадии осуществляли анионный обмен между синтезированным слоистым гидроксонитратом иттрия и раствором циннамата калия. Поскольку СГ РЗЭ устойчивы лишь в узком диапазоне pH (около 5,5–7,5), pH раствора коричной кислоты был доведен до значений 6,8–7,0 прикапыванием разбавленного водного раствора гидроксида калия. К полученному раствору добавляли навеску (0,05–0,10 г) слоистого гидроксонитрата иттрия так, чтобы мольное соотношение «Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O : циннамат анион» было равно 1 : 3. Суспензию переносили в тefлоновый автоклав (степень заполнения составляла 50%) и подвергали гидротермальной (ГТ) обработке при 120–160 °С в течение 24 ч. Для сравнения проводили анионный обмен при 25 °С в течение 24 ч при постоянном перемешивании. Полученные осадки отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре (ПОР4), промывали дистиллированной водой и высушивали в эксикаторе при 50 °С. Полученные слоистые гидроксиды иттрия, интеркалированные транс- и цис-формами циннамат-анионов, обозначены как «LYH+транс» и «LYH+цис», соответственно.

Интеркаляцию циннамат-аниона в пятикатионный слоистый гидроксонитрат HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm проводили методом анионного обмена по аналогичной методике при гидротермальной обработке при 120 °С. Продукт анионного обмена обозначен как HELH\_cin.

#### *Интеркаляция циннамат-анионов в СГ РЗЭ методом гомогенного гидролиза*

Предварительно подготовленный раствор циннамата калия (pH ~6,8–7,0) добавляли к раствору 0,1 М нитрата иттрия при перемешивании так, что мольное соотношение Y<sup>3+</sup> : циннамат-анион было равным 1 : 1,5. При смешивании растворов наблюдали образование белого осадка циннамата иттрия. Осадок отфильтровали на стеклянном пористом фильтре (ПОР4), промыли дистиллированной водой, высушили при 50 °С и исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции. Затем полученный циннамат иттрия суспендировали в 45 мл дистиллированной воды и к суспензии добавили раствор ГМТА (0,2 г в 5 мл дистиллированной воды). Реакционную смесь подвергали гидротермальной обработке при 120 °С в тefлоновом автоклаве (степень заполнения составляла 50%). Продукт фильтровали на стеклянном пористом фильтре (ПОР4), промывали дистиллированной водой и высушивали в эксикаторе при 50 °С.

### 3.3. Методы анализа

#### *Обратное комплексонометрическое титрование*

Предварительно был приготовлен аммонийный буфер с pH 10: 50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 425 мл 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 575 мл дистиллированной воды. В плоскодонную колбу поместили 100 мл 0,005 М раствора этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), затем добавили 2 мл аммонийного буфера с pH 10 и ~30–50 мг гомогенной смеси 1 г арсеназо I и 100 г  $\text{NaCl}$  при перемешивании. Полученный раствор использовали либо как контрольный (раствор 1), либо для приготовления раствора 2. Раствор 2 был получен путем добавления 2,5 мл раствора нитрата РЗЭ к раствору 1. Раствор 1 титровали один раз для каждой серии, а образцы раствора 2 (с соответствующим нитратом РЗЭ) титровали по три раза каждый, используя автоматический титратор Solarus Hirschmann с раствором 0,025 М  $\text{MgSO}_4$ . Затем значения титров растворов  $\text{MgSO}_4$  для каждого раствора нитрата РЗЭ усредняли и определяли концентрацию  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$  по следующей формуле:

$$C(\text{RE}(\text{NO}_3)_3) = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot C(\text{MgSO}_4)]}{V_3} = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot 0.025 \text{ M}]}{2.5 \text{ ml}} = 0.01 \cdot (V_1 - V_2), \quad (4)$$

где  $V_1$  – объем раствора  $\text{MgSO}_4$ , использованного при контрольном титровании раствора 1 в мл;  $V_2$  – средний объем раствора  $\text{MgSO}_4$ , израсходованный при титровании раствора 2 с  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$  (в мл);  $V_3$  – объем исходного раствора  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ , который был равен 2,5 мл.

#### *Рентгенофазовый и структурный анализ*

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом рентгеновском дифрактометре Наоуан DX-2700BH ( $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ -излучение,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления 0,5–1,0 с/точку. Параметры элементарной ячейки уточняли методом Ле Бейля с помощью программы TOPAS 4.2.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шеррера:

$$D = \frac{180K\lambda}{\pi\beta\cos\theta}, \quad (5)$$

где  $D$  – размер ОКР,  $K$  – форм-фактор,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – ширина на полувысоте рефлекса,  $\theta$  – положение рефлекса.

Порошковая рентгеновская дифрактограмма нового слоистого оксогидроксиглицината РЗЭ была зарегистрирована<sup>2</sup> на Курчатовском источнике синхротронного излучения (станция Белок/РСА) [179]. Для измерений использовали излучение с длиной волны  $0,7500 \text{ \AA}$ . Дифрактограмма была накоплена на 2D-детекторе Rayonix SX165 в геометрии съемки Дебая-

<sup>2</sup> Измерение образца выполнено к.х.н. Куликовой Е.С. (Курчатовский центр синхротронного излучения).

Шеррера (на просвет) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $2,00$  до  $50,00^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$ . Время накопления полной дифрактограммы составило 10 мин. Полученная двумерная дифрактограмма была проинтегрирована для получения стандартного вида зависимости интенсивности от угла рассеяния с использованием ПО Dionis [180].

Порошковая дифрактограмма была проиндексирована в предположении простой моноклинной элементарной ячейки в ПО Toras 5.0 [181], [182]. Систематические погасания позволили предположить пр. гр.  $P2_1/a$ , которая и была подтверждена в результате успешного определения и уточнения структуры<sup>3</sup> в ПО Olex2 1.5 [183]. Результаты определения структуры были использованы в качестве отправной точки для расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП) [184]–[189]. Результаты оптимизации структуры в рамках ТФП далее использовали для уточнения структуры по методу Ритвельда [190].

Для отрисовки фрагментов структур использовали ПО Vesta версии 3.5.8.

#### *Электронная спектроскопия поглощения*

Электронные спектры поглощения регистрировали при помощи спектрофотометра СФ-2000 ОКБ «Спектр» в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм с шагом по длине волны 0,02 нм. Аликвоты образцов разбавляли до приемлемой величины поглощения.

#### *Люминесцентная спектроскопия*

Спектры люминесценции записывали на спектрометре Confotech NR500 (SOL Instruments) при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

#### *Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье*

ИК-спектры порошков записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-08 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с использованием алмазной приставки в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Спектры накапливали в течение 1 мин со спектральным разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ .

#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Спектры комбинационного рассеяния (КР-) записывали с помощью спектрометра с конфокальным оптическим микроскопом Confotec NR500 (SOL Instruments) с использованием объектива с увеличением  $\times 20$  (числовая апертура  $NA = 0,45$ ) при мощности лазера  $\sim 2$  мВт.

---

<sup>3</sup> Структура определена и оптимизирована в рамках ТФП Буйкиным П.А. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН).

Для возбуждения применяли лазеры с длинами волн 532, 633 или 785 нм. Спектральное разрешение составляло  $\sim 2,1 \text{ см}^{-1}$ . Диаметр пятна лазера на образце (область генерации сигнала) составлял около 1,4–2,1 мкм.

#### *Растровая электронная микроскопия*

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на микроскопе Tescan Amber GMH. Изображения накапливали с помощью детектора вторичных электронов Эверхарда–Торнли при увеличениях  $\times 10\,000$  и  $\times 100\,000$  и ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием EDS-детектора Ultim MAX (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ с предварительной калибровкой по кобальтовому стандарту. Составы образцов анализировали как в отдельных точках, так и в режиме картирования. Результаты РСМА обрабатывали в программе AZtec 5.0. РСМА-картирование в режиме просвечивающей растровой микроскопии (ПРЭМ) проводилось при ускоряющем напряжении 30 кВ; ПРЭМ-изображения были получены в режиме светлого поля при 30 кВ.

#### *Просвечивающая электронная микроскопия<sup>4</sup>*

Исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были проведены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 UHR при ускоряющем напряжении 200 кВ. Взвесь мелкодисперсного порошка образца в этаноле была нанесена на медную сеточку с формвар/углеродным покрытием (Ted Pella, Inc.). Микрофотографии ПЭМ были сделаны с помощью 11-мегапиксельной ПЗС камеры Olympus Quemesa в диапазоне увеличений от  $\times 20\,000$  до  $\times 1\,500\,000$ .

#### *Термический анализ<sup>5</sup>*

Термогравиметрический анализ (ТГА), совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), проводили на термоанализаторе TA Instruments SDT Q600 в корундовых тиглях. Навеска образца составляла 10–30 мг. Нагрев до 1000 °С либо до 1200 °С осуществляли со скоростью 10 град/мин либо 20 град/мин, соответственно, в токе сухого воздуха (250 мл/мин).

---

<sup>4</sup> Исследование методом ПЭМ выполнены к.х.н. Чередниченко К.А. (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).

<sup>5</sup> ТГА выполнен к.х.н. Симоненко Н.П. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН).



### *Термический анализ с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов<sup>6</sup>*

Термический анализ с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов (ТА МС) осуществляли с использованием термоанализатора STA 449 F3 Jupiter, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aëolos Quadro (NETZSCH, Германия). Масса образца составляла 4–10 мг. Скорость нагрева до 1000 °С составляла 10 °С/мин в токе воздуха (50 мл/мин). Изменение веса образца регистрировалось с разрешением 0,1 мкг. Масс-спектры продуктов разложения регистрировались для образцов во всем исследуемом диапазоне температур. Термограммы и масс-спектры анализировались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus®.

### *Элементный (CHNS) анализ<sup>7</sup>*

Содержание углерода, азота и водорода в образцах определяли на анализаторе EuroVector EA3000 при нагреве до 900 °С.

### *Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)<sup>8</sup>*

Слоистые гидроксонитраты и оксиды РЗЭ растворяли в 2 мас.% HNO<sub>3</sub> до концентрации редкоземельных элементов ~10 мг/мл. Растворы прекурсоров (нитратов РЗЭ) также разбавляли до ~0,025 М. Измерения проводили на оптическом спектрометре Thermo Scientific iCAP XR с индуктивно связанной плазмой. Относительное стандартное отклонение концентраций РЗЭ, определенных этим методом, не превышало 1–2%.

### *Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения<sup>9</sup>*

Протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (ПТСРСП) была получена на лабораторном спектрометре LomonosovXAS. Спектрометр оснащен источником рентгеновского излучения с серебряным анодом, обеспечивающим тормозное излучение в диапазоне энергий 4–20 кэВ, а также кремний-дрейфовым детектором Amptek X-123. Для регистрации Eu L<sub>3</sub>-края поглощения использовали диапазон энергий от 6.960 кэВ до 7.500 кэВ с шагом 1 эВ. Время накопления составляло 10 с/точку. При моделировании ПТСРСП Eu в структуре слоистого оксогидроксоглицината расстояние до всех ближайших атомов кислорода

<sup>6</sup> ТА МС проведен к.х.н. Шаталовой Т.Б. (ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова).

<sup>7</sup> Элементный анализ проведен к.х.н. Фатюшиной Е.В. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН).

<sup>8</sup> Измерения методом АЭС-ИСП выполнены к.х.н. Петровой К.В. и к.х.н. Коротковой Н.А. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН).

<sup>9</sup> Измерение и моделирование тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения слоистого оксогидроксоглицината европия выполнено Новичковым Д.А. (ХФ МГУ имени М.В. Ломоносова).

было усреднено, а координационное число варьировали до получения наилучшего соответствия с экспериментальными данными. R-фактор лучшей полученной модели составил 0,15.

#### *Низкотемпературная адсорбция азота<sup>10</sup>*

Низкотемпературные изотермы адсорбции-десорбции азота были получены с помощью сорбтометра QuantaChrome Nova 1200e в диапазоне относительных давлений ( $p/p_0$ ) 0,01–0,99. Перед изменением образцы подвергали дегазации в вакууме в течение 16 ч при 120 °С. Удельная площадь поверхности образцов была оценена по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

### **3.4. Методики проведения экспериментов**

#### *УФ-облучение СГ РЗЭ, интеркалированных циннамат-анионами*

УФ-облучение порошков слоистого гидроксонитрата иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, осуществляли в течение 48 ч с использованием лампы мощность 12 Вт на длине волны 312 нм.

УФ-облучение суспензий слоистых гидроксонитратов РЗЭ (~0,4 г в 50 мл изопропанола) осуществляли с использованием лампы мощность 12 Вт на длине волны 312 нм при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени (45 мин, 1,5 ч, 4 ч, 7 ч, 24 ч, 28 ч, 31 ч, 48 ч и 52,5 ч) отбирали аликвоты суспензии по 5 мл. Отобранные суспензии высушивали при 50 °С для последующего изучения порошков методом рентгеновской дифракции. Объем суспензии, подвергаемой УФ-облучению, поддерживали постоянным путем добавления небольших порций изопропанола.

#### *Определение механических характеристик наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ*

Исследование механических характеристик наностержней<sup>11</sup> осуществляли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Bruker BioScope Catalyst в тесте на изгиб подвешенного нанообъекта, как описано в работах [191]–[193]. Для проведения тестов на изгиб наностержни наносили на кремниевую калибровочную решетку NT-MDT TGZ3. Измерения проводили в режиме PeakForce QNM, позволяющем одновременно получать информацию о высоте

<sup>10</sup> Измерения методом низкотемпературной адсорбции азота выполнены Копицей Г.П. (НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ).

<sup>11</sup> Измерения механических характеристик наностержней гидроксоглицината европия были выполнены к.х.н. Халисовым М.М. (Институт физиологии имени И.П. Павлова РАН).

рельефа и локальных механических свойствах исследуемой поверхности. АСМ-исследование проводили кантилеверами Bruker SNL-C, коэффициент жесткости которых предварительно калибровали посредством анализа спектра тепловых шумов [194]. Используемый для вычисления модуля Юнга наностержней сигнал деформации, полученный в АСМ-эксперименте, корректировали для учета вклада от проскальзывания острия зонда на наклонных участках образца [195], [196]. Обработку профилей скорректированной деформации наностержней осуществляли по моделям изгиба консоли с различными условиями закрепления [193].

## 4. Результаты и их обсуждение

### 4.1. Многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ<sup>12</sup>

Как было указано в разделе 2.4.2 обзора литературы, до настоящей работы в научной литературе полностью отсутствовали сведения о СГ РЗЭ, содержащих более 3 различных катионов РЗЭ. Вместе с тем, в настоящее время возрастающий интерес исследователей привлекают высокоэнтропийные соединения, содержащие 5 и более катионов-металлов в эквивалентных кристаллографических позициях. Для восполнения указанного пробела в настоящей работе был синтезирован ряд новых многокатионных СГ РЗЭ и проведен систематический анализ их физико-химических свойств. Под «многокатионными» в данной работе будут подразумеваться соединения на основе 3 и более катионов РЗЭ.

На первом этапе работы был разработан способ синтеза многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Согласно разделу 2.2.3 обзора литературы, ГТМВ-обработка является наиболее экспрессным и универсальным методом синтеза СГ РЗЭ. Кроме того, в условиях ГТМВ-обработки достигается высокая гомогенность распределения реагентов по реакционному объему, что особенно важно при синтезе твердых растворов замещения, к которым относятся и целевые многокатионные СГ РЗЭ.

#### 4.1.1. Синтез и физико-химические свойства многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ

##### *Результаты порошковой рентгеновской дифракции*

В данной работе проводили ГТМВ-обработку серии растворов, содержащих нитраты РЗЭ. В каждом синтезе использовали четыре фиксированных нитрата РЗЭ:  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а также один из следующих нитратов РЗЭ (пятый, варьируемый):  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Дифрактограммы соединений, полученных в результате ГТМВ-синтеза, показаны на рис. 35. Все дифрактограммы содержат рефлексы серии  $00l$ , характерные для СГ РЗЭ, при этом анализ дифрактограмм позволяет утверждать, что кристаллические решетки образцов относятся к моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1$ ), свойственной слоистым гидроксонитратам РЗЭ [16], [197]. На дифрактограммах образцов  $\text{HELH}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-Tb}$  и  $\text{HELH}(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er})\text{-Yb}$  рефлексы  $002$  имеют плечо, соответствующее примеси высокогидратной фазы (с высоким содержанием кристаллизационной воды), что характерно

<sup>12</sup> 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%).

для соединений СГ РЗЭ [14]. Дифрактограммы образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La, HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm, HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb содержат гало в области  $10\text{--}15^\circ$  углов  $2\theta$ , которое предположительно соответствует примеси аморфной фазы. Для сравнения на рис. 35 показаны дифрактограммы слоистых гидроксонитратов с четырьмя (LH-(Y,Eu,Gd,Er)) и семью (HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb) катионами РЗЭ.

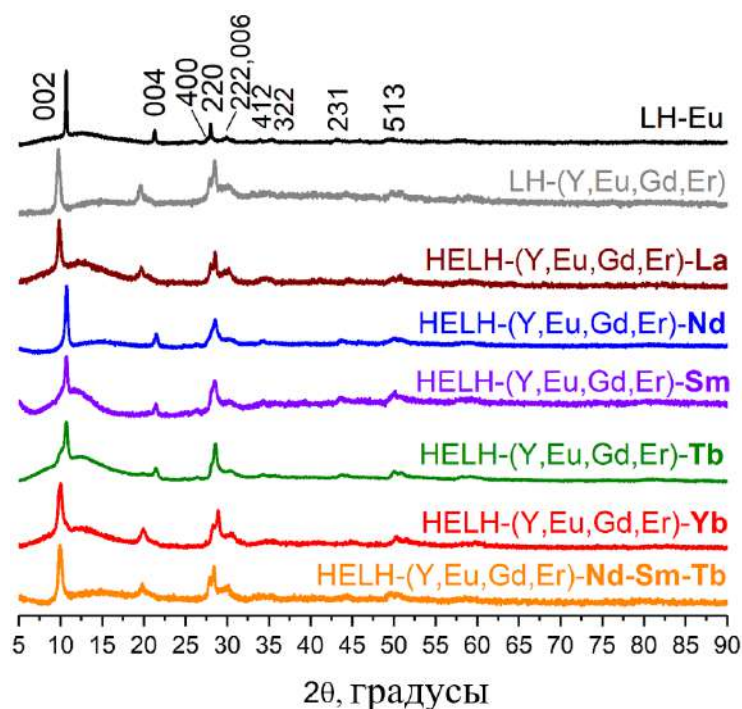


Рисунок 35. Порошковые дифрактограммы слоистых гидроксонитратов РЗЭ, содержащих катионы  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  /  $\text{Yb}^{3+}$  /  $\text{Tb}^{3+}$  /  $\text{La}^{3+}$  /  $\text{Sm}^{3+}$ . Для сравнения приведена дифрактограмма индивидуального слоистого гидроксонитрата европия (LH-Eu).

Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ) всех синтезированных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ, полученные в результате уточнения структур по методу Ле Бейля, приведены на рис. 36. Практически для всех образцов параметры элементарной ячейки увеличиваются с ростом среднего радиуса катиона РЗЭ в образце, то есть подчиняются эмпирическому правилу Вегарда для твердых растворов замещения. Это наблюдение показывает, что выбранный способ синтеза позволяет получать многокатионные твердые растворы замещения СГ РЗЭ в широком диапазоне катионных составов. Тем не менее, строгой линейной зависимости параметров элементарной ячейки от среднего радиуса катионов на данных образцах обнаружить не удалось. Это связано, вероятно, со сложностями уточнения параметров элементарной ячейки данной группы соединений, поскольку в их структуре нитрат-анионы расположены неупорядоченно. Из-за этого кристаллическая структура слоистых гидроксонитратов РЗЭ до сих пор не определена [16], хотя известно, что они кристаллизуются в моноклинной сингонии и относятся к пр. гр.  $P2_1$ . Напротив, слоистые

гидроксохлориды РЗЭ кристаллизуются в пр. гр.  $P2_12_12$ , относящейся к ромбической сингонии, а хлорид-анионы в их структуре имеют строго определенные позиции, что позволяет уточнить параметры элементарной ячейки слоистых гидроксохлоридов РЗЭ с высокой точностью. Результаты уточнения параметров полученных в рамках данной работы многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ приведены в разделе 4.2.3.

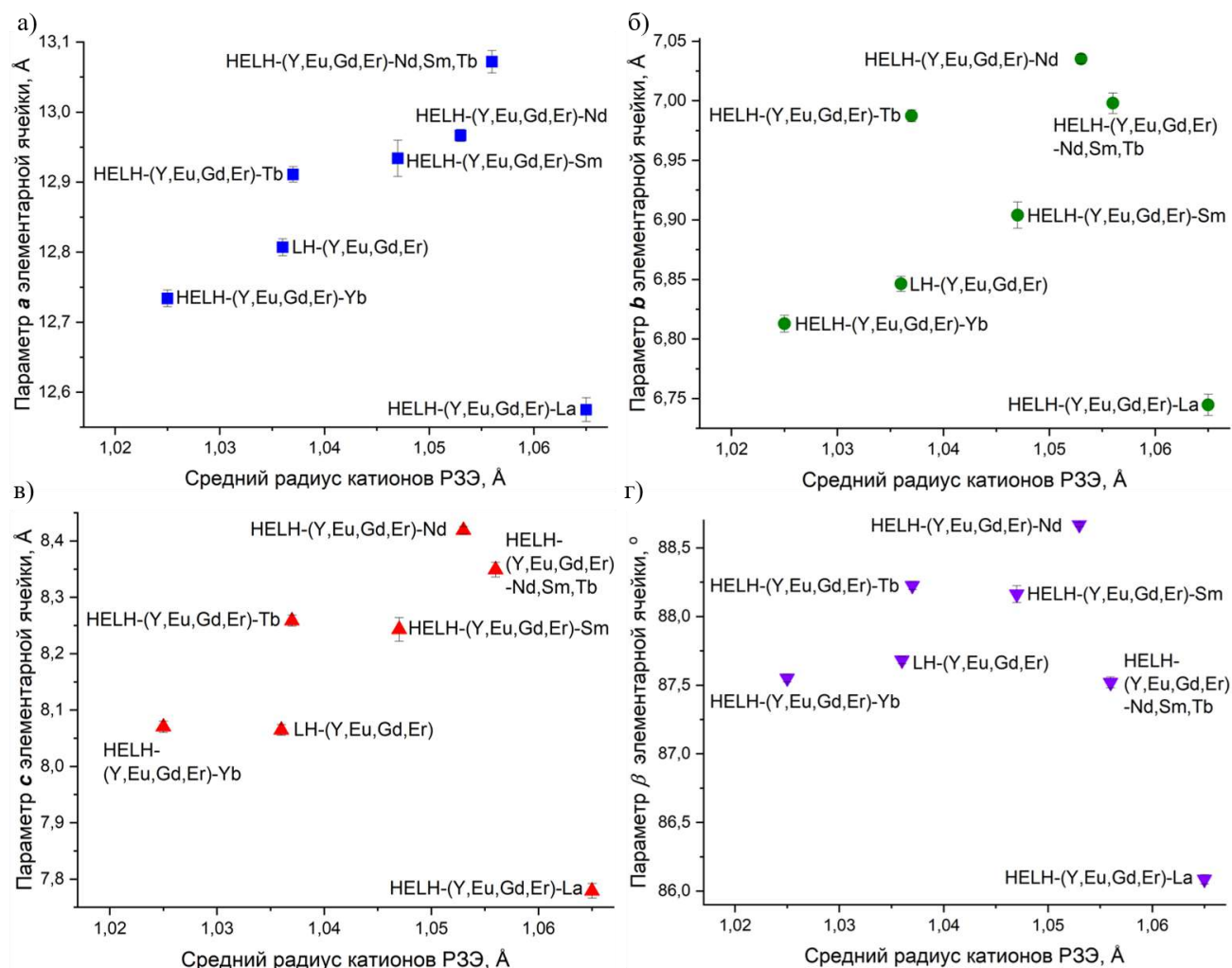


Рисунок 36. Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ) многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ в зависимости от среднего радиуса входящих в их состав катионов РЗЭ.

Отметим, что параметры элементарной ячейки образца HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La заметно выделяются из общей зависимости (рис. 36), что может быть связано с образованием примеси аморфного карбоната лантана и соответствующим изменением стехиометрии кристаллической фазы. Образование примесной фазы в составе  $La^{3+}$ -содержащего многокатионного слоистого гидроксонитрата РЗЭ может быть обусловлено слишком большим радиусом этого катиона: относительная разница между средним ионным радиусом и ионным радиусом варьируемого катиона в случае HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La составляет около 11%, тогда как для остальных

образцов эта величина составляет от 0,3% до 6,4% (табл. 2,  $\Delta r_{\text{var}}$ ). Разница между максимальным и минимальным радиусом относительно среднего радиуса также заметно больше для образца HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La (~17%), чем для остальных образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (7–11%, табл. 2,  $\Delta r_{\text{max-min}}$ ). Аналогичный результат был получен Бонне и соавт. при исследовании высокоэнтропийных (многокатионных) оксидов на основе циркония [198]. Отметим, что близкие радиусы катионов РЗЭ далеко не всегда обеспечивают однофазность получаемых высокоэнтропийных оксидов [199].

Таблица 2. Относительная разница между радиусом варьируемого катиона и средним радиусом катиона в соединении:  $\Delta r_{\text{var}} = (|R_{\text{var}} - R_{\text{av.}}|/R_{\text{av.}}) \cdot 100\%$ ; между максимальным и минимальным радиусами относительного среднего:  $\Delta r_{\text{max-min}} = (|R_{\text{max}} - R_{\text{min}}|/R_{\text{av.}}) \cdot 100\%$ . Расчеты выполнены с использованием значений радиусов катионов по Шеннону и Прюитту для КЧ = 8 [178].

Образец	$R_{\text{av.}}, \text{\AA}$	$\Delta r_{\text{var}}, \%$	$\Delta r_{\text{max-min}}, \%$
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La	1,065	10,8	16,9
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	1,053	6,4	11,4
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	1,047	4,1	8,6
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	1,037	0,3	6,8
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	1,025	4,4	8,8
LH-(Y,Eu,Gd,Er)	1,036	—	6,8
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb	1,056	—	11,4

#### *Распределение РЗЭ по данным РСМА-картирования*

На рис. 37 представлены результаты элементного картирования многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, полученные методом РСМА. Из полученных данных следует, что распределение всех РЗЭ в образцах достаточно равномерно и сегрегации на отдельные фазы не наблюдается, за исключением образца, содержащего  $\text{La}^{3+}$  (HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La), что согласуется с вышеприведенным выводом о неоднородности этого образца по данным порошковой рентгеновской дифракции. Яркие пятна на картах распределения La указывают на сегрегацию фаз в образце HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La.



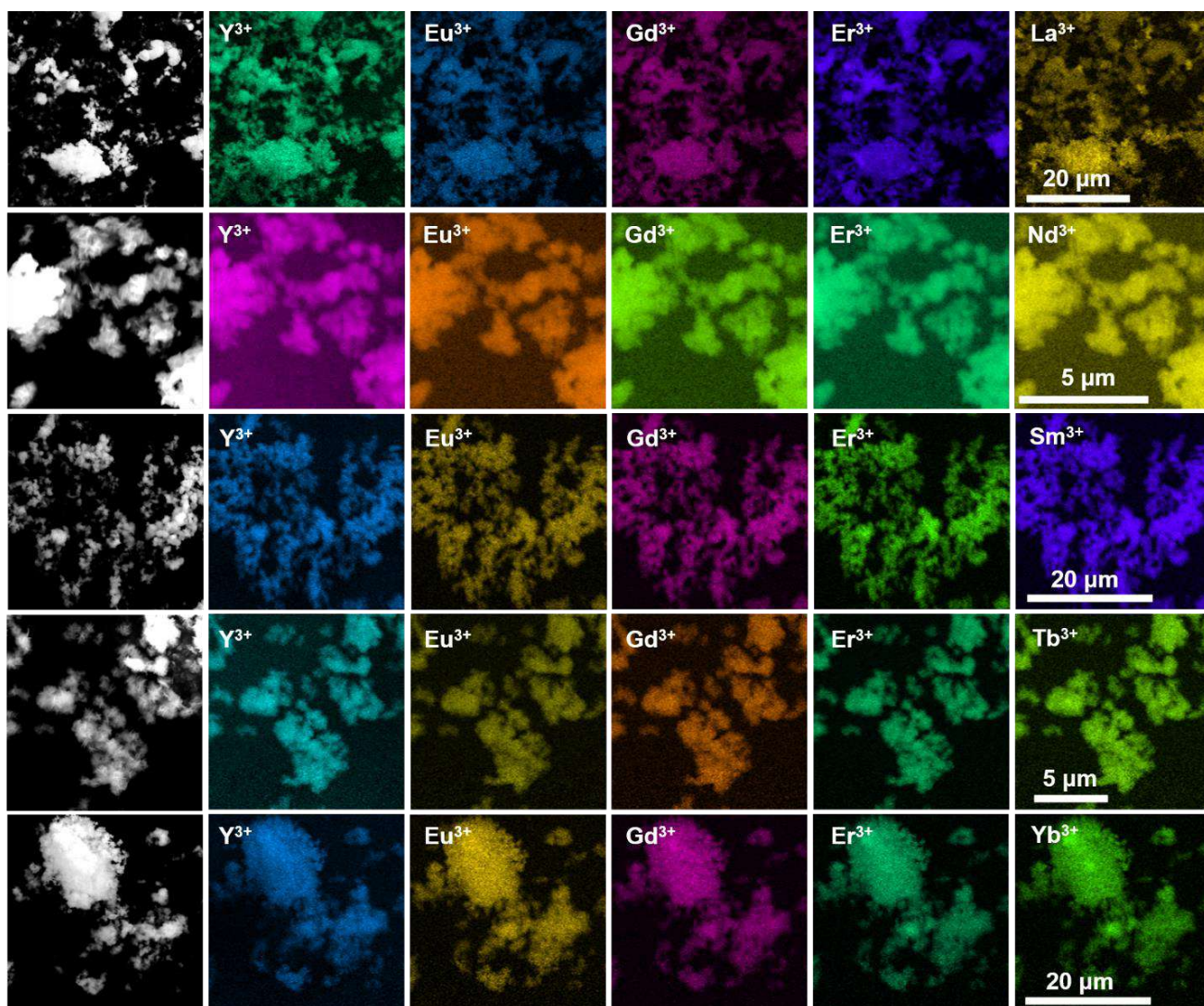


Рисунок 37. PCMA-картирование образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb. Распределение элементов в каждом образце приведено по строкам.

Для анализа распределения катионов с более высоким разрешением было проведено PCMA-картирование в режиме ПРЭМ (рис. 38). Как и ожидалось, элементные карты показывают, что катионы РЗЭ в образце HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La распределены гораздо менее равномерно, чем в образцах других полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ.



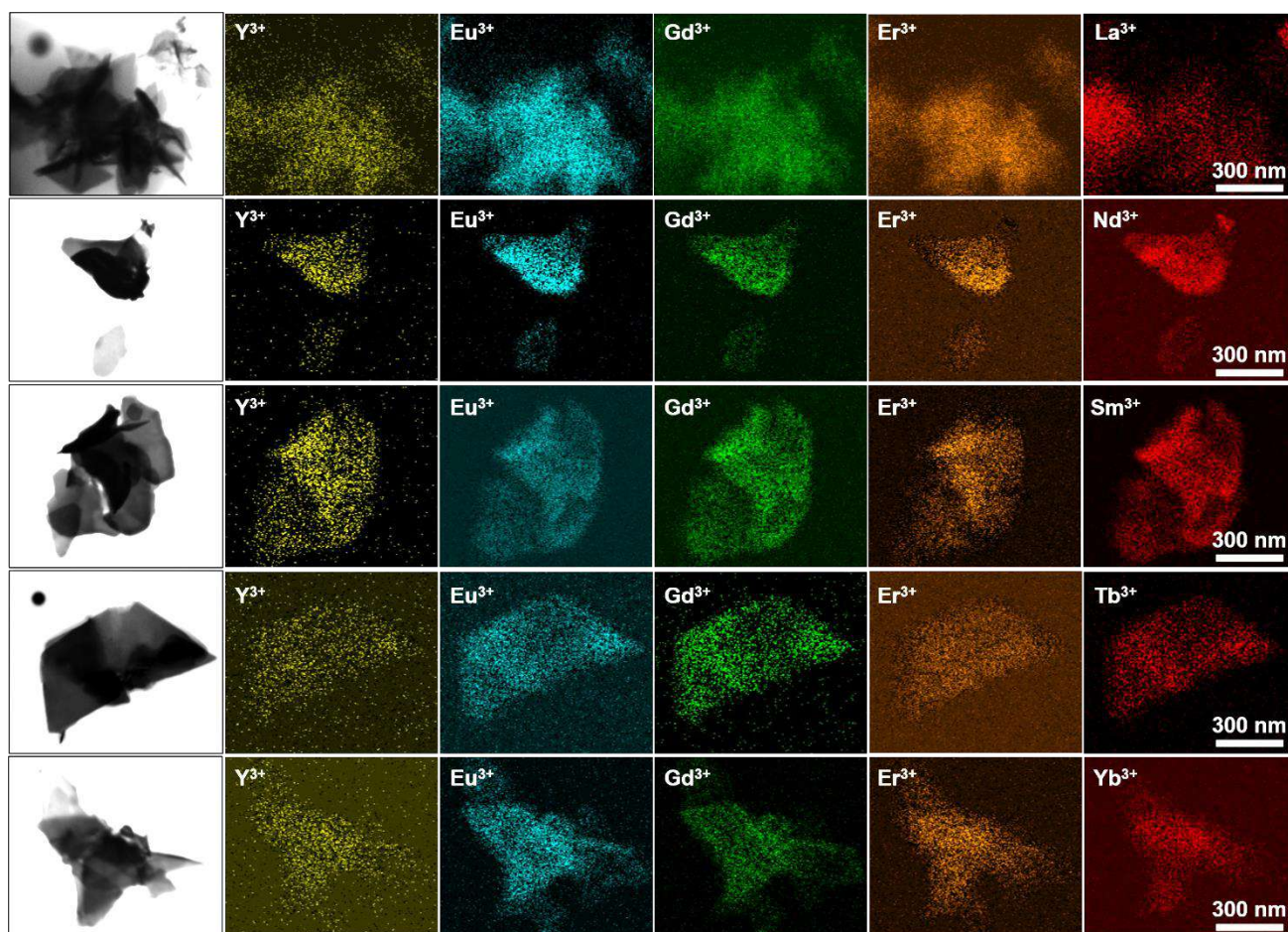


Рисунок 38. PCMA-картирование в ПРЭМ-режиме образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb. Распределение элементов в каждом образце приведено по строкам.

#### *Химический состав многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ*

Результаты термического анализа образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE приведены на рис. 39. Во всех случаях наблюдаются три основных стадии разложения слоистых гидроксонитратов, что согласуется с литературными данными о разложении индивидуальных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (см. раздел 2.6.1 обзора литературы). Первая стадия (до  $\sim 200$  °C) связана с удалением кристаллизационной воды, составляющей 4,0–5,5% от общей массы образцов. Вторая и третья стадии разложения, происходящие в диапазонах 200–350 °C и 350–900 °C, соответствуют постепенному удалению гидроксо- и нитратных групп [200]–[202]. Разложение всех полученных образцов слоистых гидроксонитратов РЗЭ заканчивается при  $\sim 800$ –900 °C. Отметим, что, согласно полученным данным, термическая стабильность полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ сопоставима с термической стабильностью индивидуального слоистого гидроксонитрата европия.

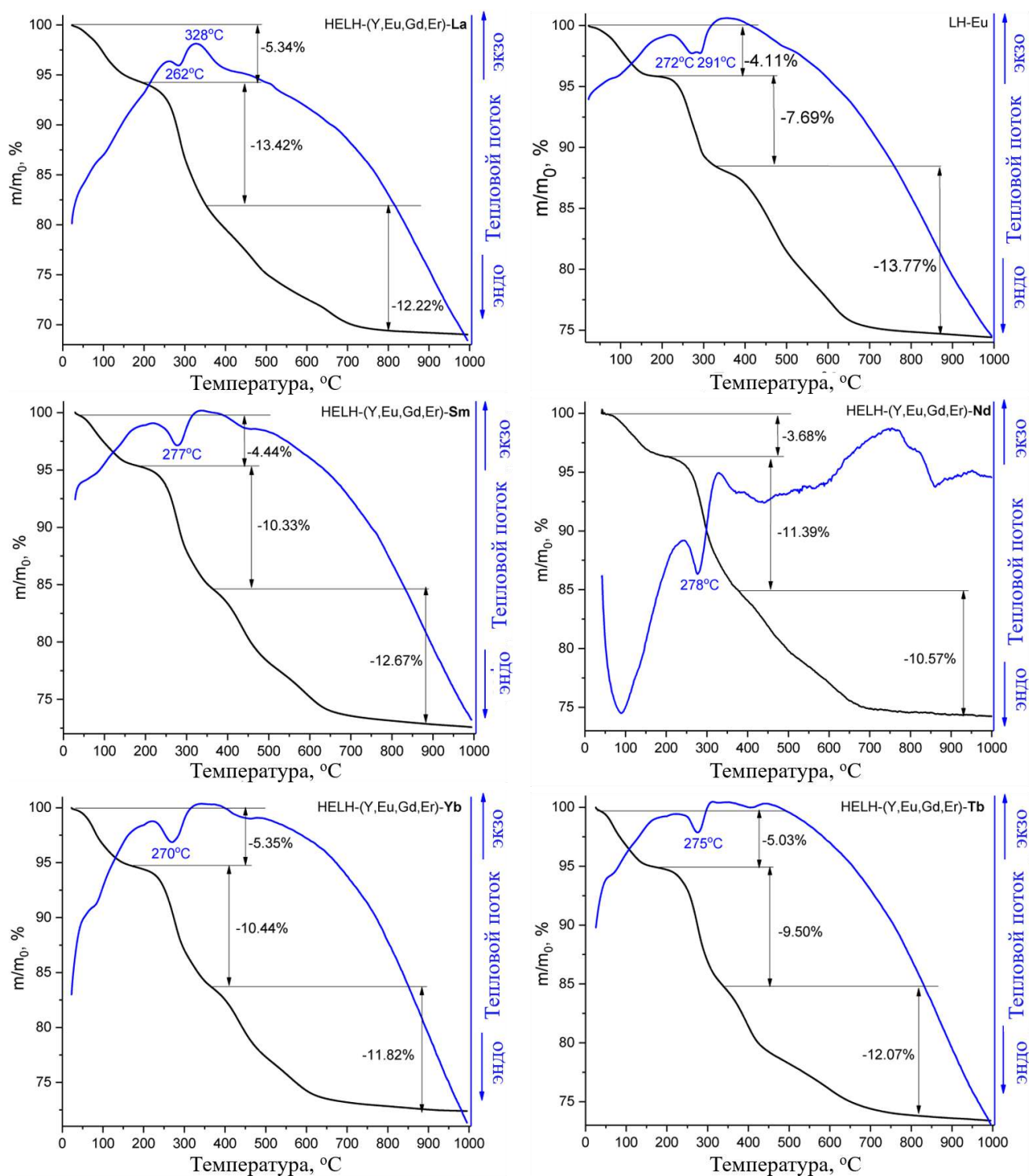


Рисунок 39. Результаты ТГА многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb. Для сравнения приведены данные ТГА для индивидуального слоистого гидроксонитрата европия (LH-Eu).

Термический анализ в сочетании с масс-спектрометрией выделяющихся газов (ТГА-МС) подтвердил, что первая стадия разложения образца HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd (до ~200 °C) соответствует удалению физически адсорбированной воды (рис. 40, а). Вторая стадия, протекающая при 200–400 °C, соответствует удалению химически связанной воды и нитрат-

иона, что сопровождается выделением NO ( $m/z = 30$ ) и NO<sub>2</sub> ( $m/z = 46$ ) (рис. 40, б). При температуре выше 400 °С наблюдалось разложение нитратов и карбонатов, сопровождающееся выделением NO, NO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ). Карбонат-анион может присутствовать как в межслоевом пространстве слоистого гидроксонитрата HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd [43], так и в виде примеси аморфных карбонатов РЗЭ [203]–[206]. Полученные в рамках данной диссертации результаты ТГА-МС подтверждают ранее опубликованные данные о химическом составе слоистых гидроксонитратов РЗЭ и об их термоллизе [43], [200], [207]–[210].

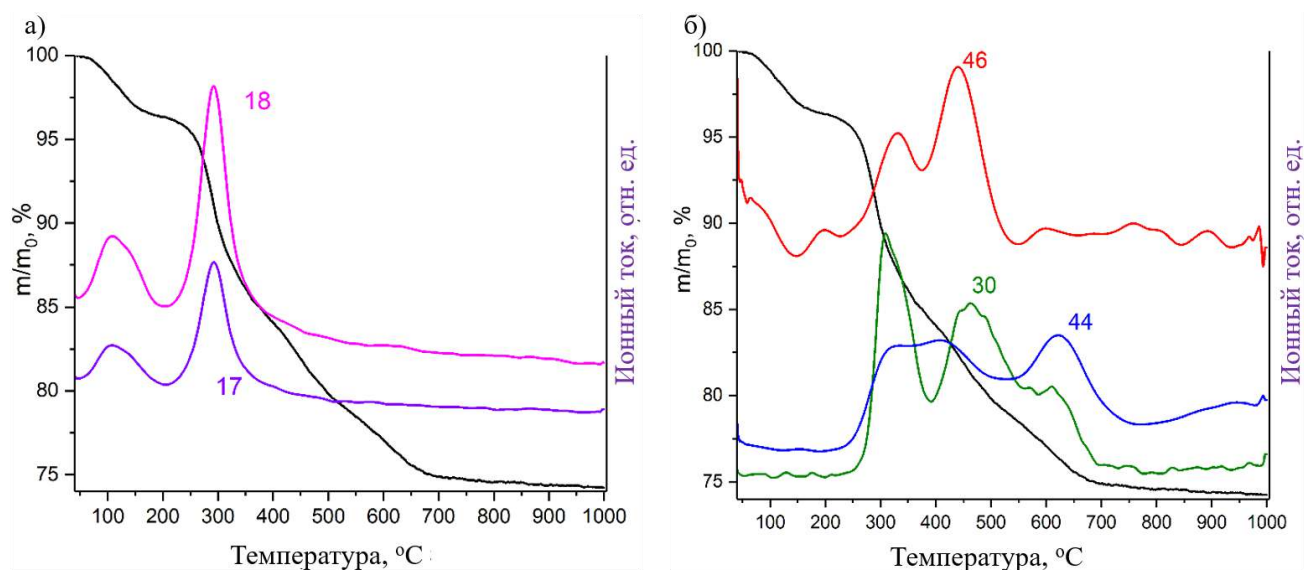


Рисунок 40. Результаты ТГА-МС образца HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd; значения  $m/z$  соответствуют а) OH ( $m/z = 17$ ), H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) и б) NO<sub>2</sub> ( $m/z = 46$ ), NO ( $m/z = 30$ ), CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ).

На основании данных АЭС-ИСП (табл. 3) были рассчитаны молярные массы многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (табл. П1, Приложение). Согласно результатам ТГА (табл. П2, Приложение), для всех полученных образцов слоистых гидроксонитратов РЗЭ, за исключением La-содержащего образца, общая потеря массы отличается от рассчитанной не более чем на 1,0–1,5%, т.е. находится в пределах погрешности метода ТГА.

Таблица 3. Содержание катионов РЗЭ (по данным АЭС-ИСП) в образцах многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE и многокатионных оксидов РЗЭ HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb.

Варьируемый катион RE <sup>3+</sup>	Образец	Содержание RE <sup>3+</sup> (в мол.% от общего содержания катионов RE <sup>3+</sup> )								
		Общие катионы RE <sup>3+</sup> для всех образцов				Варьируемый катион RE <sup>3+</sup>				
		Y <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
La <sup>3+</sup>	HELH	20,8	21,9	16,1	27,6	13,6				
	HEO	20,9	21,7	16,1	27,7	13,6				
Nd <sup>3+</sup>	HELH	19,5	20,3	14,8	25,8		19,6			
	HEO	19,4	20,1	14,8	25,4		20,4			
Sm <sup>3+</sup>	HELH	19,7	20,4	14,7	26,5			18,6		
	HEO	20,1	20,3	14,4	26,9			18,4		
Tb <sup>3+</sup>	HELH	19,7	20,1	14,8	27,3				18,0	
	HEO	20,0	20,2	14,6	27,3				17,9	
Yb <sup>3+</sup>	HELH	19,2	19,4	14,1	26,2					21,1
	HEO	19,3	19,3	14,1	26,1					21,1
—	LH-4	27,3	26,8	18,8	27,1					
Nd <sup>3+</sup> Sm <sup>3+</sup> Tb <sup>3+</sup>	HELH-7	16,0	16,3	11,2	15,0		13,6	14,9	13,0	

Как упоминалось выше, при синтезе СГ РЗЭ карбонат-анионы могут либо находиться в межслоевом пространстве в качестве противоионов [43], [200], [207], [209], либо образовывать примесь отдельной фазы аморфных карбонатов РЗЭ [203]–[206]. ИК-спектры полученных слоистых гидроксонитратов 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 (рис. 41). В ИК-спектрах есть полосы, соответствующие колебаниям нитратных групп, гидроксо-групп и связей РЗЭ-О. Пик при  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $\nu_3$  колебательной моде некоординированной нитратной группы ( $D_{3h}$ ) в межслоевом пространстве. Широкая полоса при  $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям группы О-Н ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ); полоса при  $\sim 1610\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям ( $\nu_2$ ) Н-О-Н. Широкая и низкоинтенсивная полоса при  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $\nu_2$  колебаниям карбонатной группы ( $C_{2v}$ ), координированной РЗЭ-катионами [35], [43], [211]–[213].



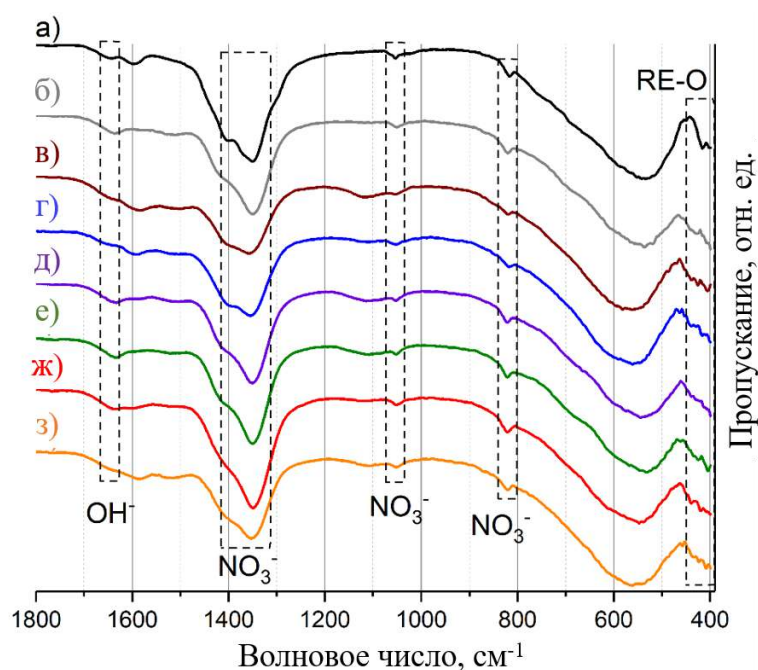


Рисунок 41. ИК-спектры слоистых гидроксонитратов РЗЭ а) LH-Eu, б) LH-(Y,Eu,Gd,Er); HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = в) La, г) Nd, д) Sm, е) Tb, ж) Yb; з) HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb. Полосы поглощения соотнесены с литературными данными [35], [211]–[214].

На присутствие аморфной фазы в образцах указывает гало на дифрактограммах (см. рис. 35). Для оценки содержания аморфной фазы в образцах использовали следующие предположения: (1) химический состав СГ РЗЭ хорошо соответствует формуле  $RE_2(OH)_5X \cdot nH_2O$  (где X – однозарядный анион) [90], [197]; (2) в межслоевом пространстве слоистого гидроксида один карбонат-анион замещает два нитрат-аниона; (3) общее содержание карбонатов в образцах обусловлено либо межслоевыми карбонатами, либо отдельной фазой аморфных карбонатов РЗЭ. На основании данных ТГА и CHN-анализа (табл. П2 и П3, Приложение) был оценен вклад различных видов карбонатов в химический состав слоистых гидроксидов (табл. 4 и рис. 42).

Таблица 4. Химический состав высокоэнтропийных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE по данным ТГА (содержание кристаллизационной воды) и CHN-анализа (содержание нитрата и карбоната).

Эмпирическая формула слоистого гидроксонитрата РЗЭ	Содержание кристаллизационной воды, $n$	Содержание анионов в межслоевом пространстве	
		Нитрат, $x$	Карбонат, $(1-x)/2$
$Eu_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	1,07	1,00	0,00

$(Y, Eu, Gd, Er, La)_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	1,34	1,00	0,00
$(Y, Eu, Gd, Er, Nd)_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	0,92	$\geq 0,74$	$\leq 0,13$
$(Y, Eu, Gd, Er, Sm)_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	1,11	$\geq 0,83$	$\leq 0,09$
$(Y, Eu, Gd, Er, Tb)_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	1,28	$\geq 0,66$	$\leq 0,17$
$(Y, Eu, Gd, Er, Yb)_2(OH)_5(NO_3)_x(CO_3)_{(1-x)/2} \cdot nH_2O$	1,37	$\geq 0,88$	$\leq 0,06$

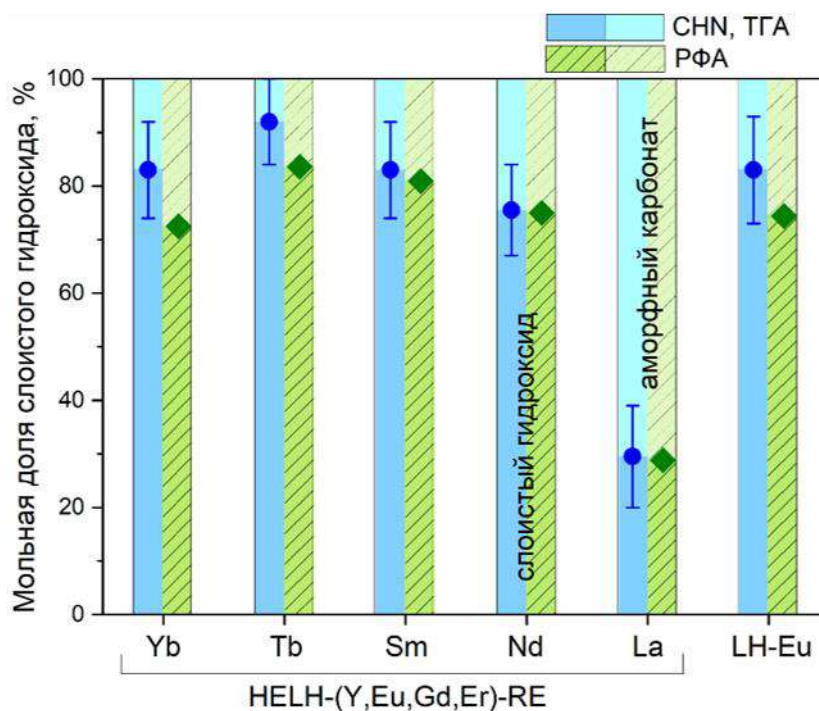


Рисунок 42. Состав образцов слоистых гидроксонитратов HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-RE и LH-Eu исходя из ТГА, CHN-анализа и РФА.

Содержание присутствующих в образцах аморфных карбонат-содержащих фаз было независимо оценено по данным РФА (рис. 35) путем расчета соотношения интенсивностей гало и дифракционных рефлексов на дифрактограммах слоистых гидроксидов с помощью программы Fityk [215]. Результаты проведенных по данным РФА вычислений обобщены в табл. П4 (см. Приложение) и, совместно с оценками на основании данных ТГА и CHN-анализа, приведены на рис. 42. Хорошее совпадение результатов определения содержания аморфных карбонатов РЗЭ по данным независимых методов указывает на достоверность оценок.

Согласно результатам ТГА, CHN-анализа и РФА, образец HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-La содержал около 70 мол.% аморфного карбоната. Содержание аморфной фазы в других синтезированных многокатионных твердых растворах слоистых гидроксонитратов РЗЭ было значительно ниже (8–25 мол.%).

Таким образом, совокупность данных ТГА, ТГА-МС, CHN-анализа, РФА и ИК-спектроскопии подтверждает формирование кристаллических слоистых гидроксонитратов РЗЭ с незначительными примесями аморфных карбонатов РЗЭ.

#### *Морфология частиц многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ*

По данным РЭМ, частицы всех полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ представляют собой тонкие пластинки, собранные в агрегаты микронного размера (рис. 43). Размеры частиц многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (0,5–1 мкм) оказались заметно меньше, чем размеры частиц индивидуального слоистого гидроксонитрата европия (3–5 мкм). Толщина пластинок всех полученных слоистых гидроксонитратов составляла около 30–50 нм. Четырех- и семикатионные слоистые гидроксонитраты имели такой же размер частиц, как и пятикатионные слоистые гидроксонитраты (Приложение, рис. П1). Морфология частиц типична для слоистых гидроксидов, полученных высокотемпературным гидролизом в присутствии ГМТА [43], [109], [216].

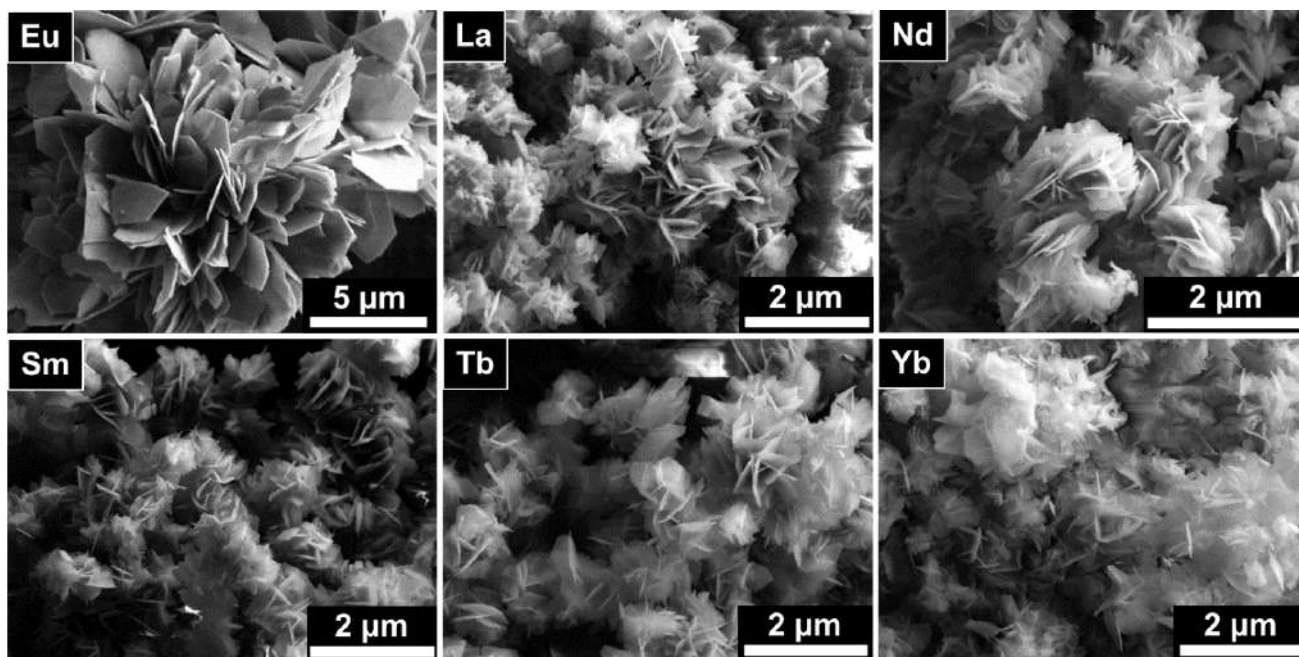


Рисунок 43. РЭМ-изображения слоистых гидроксонитратов РЗЭ: индивидуального LN-Eu (“Eu”) и пятикатионных HELN-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb.

Учитывая близость произведений растворимости (ПР) гидроксидов РЗЭ [217], различие в размерах частиц индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ весьма примечательно. С термодинамической точки зрения можно предположить, что для многокатионных слоистых гидроксидов вклад конфигурационной энтропии должен увеличивать абсолютное значение свободной энергии Гиббса образования гидроксида и, таким образом, увеличивать его

значение рПР. Из основных положений теории зародышеобразования и роста кристаллов [218] следует, что при осаждении твердой фазы с более высоким рПР должны быть достигнуты более высокие значения пересыщения, которые, в свою очередь, способствуют появлению большего числа зародышей и меньшей скорости роста кристаллов, что приводит к образованию частиц меньшего размера. С учетом этих соображений, были проведены два коротких (по 5 минут) ГТМВ-синтеза многокатионного слоистого гидроксонитрата HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb и индивидуального слоистого гидроксонитрата тербия LH-Tb (соответствующие дифрактограммы приведены в Приложении на рис. П2). Полученные в результате такого синтеза частицы многокатионного слоистого гидроксонитрата оказались заметно меньше частиц индивидуального слоистого гидроксонитрата (рис. 44), что предположительно указывает на подавление роста частиц и облегчение процессов зародышеобразования в ходе образования многокатионного соединения.

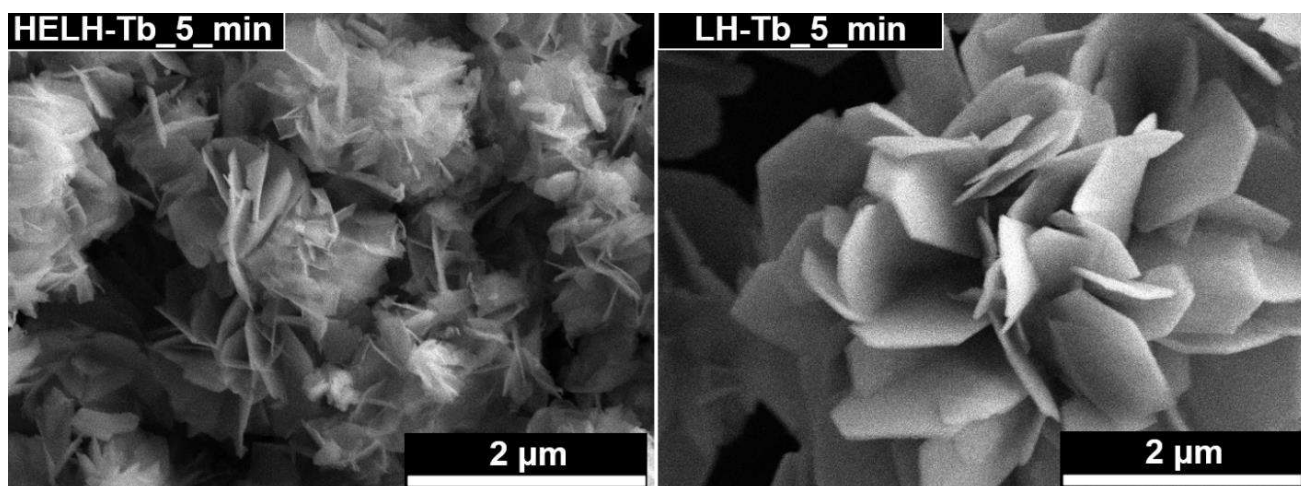


Рисунок 44. РЭМ-изображения многокатионного (HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb) и индивидуального (LH-Tb) слоистых гидроксонитратов РЗЭ, синтезированных в условиях ГТМВ-обработки в течение 5 минут.

#### 4.1.2. Многокатионные оксиды РЗЭ, полученные из многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ

Как обсуждалось в разделе 2.6.5 обзора литературы, слоистые гидроксонитраты РЗЭ являются удобными прекурсорами для получения оксидов РЗЭ с заданным катионным составом. В рамках данной работы мы решили продемонстрировать возможность получения многокатионных оксидов РЗЭ с контролируемым катионным составом и заданной морфологией частиц путем отжига впервые полученных многокатионных твердых растворов слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Для предотвращения сегрегации многокатионных оксидов с образованием нескольких фаз различного химического состава в процессе отжига [199] порошки многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ вносили в предварительно



нагретую печь и после выдержки в течение 30 минут закаливали на воздух. Температура отжига в 900 °С была выбрана с целью минимизировать диффузию катионов РЗЭ, исходя из оценки температуры Таммана ( $T_T$ ) для оксидов РЗЭ:  $T_T \approx \frac{1}{2}T_{пл} = 1280\text{--}1360\text{ К} = 1010\text{--}1090\text{ °С}$  (температуры плавления  $T_{пл}$  выбранных оксидов РЗЭ находятся в диапазоне  $2290 \div 2450\text{ °С}$ , т.е.  $2560 \div 2720\text{ К}$ ) [219]. Отметим, что температура плавления высокоэнтропийного оксида  $(La, Sm, Dy, Er, Nd)_2O_3$  была оценена в  $2456 \pm 12\text{ °С}$  [100], т.е. для этого высокоэнтропийного оксида  $T_T \approx 1090\text{ °С}$ . Таким образом, выбранная температура отжига была значительно ниже температур, при которых диффузия катионов РЗЭ в оксидах становится заметной, и в то же время она была выше температуры полного разложения слоистых гидроксонитратов РЗЭ до оксидов (см. результаты ТГА на рис. 39).

### *Результаты порошковой рентгеновской дифракции*

Порошковые дифрактограммы полученных многокатионных оксидов РЗЭ приведены на рис. 45. Уширение дифракционных максимумов на дифрактограммах многокатионных оксидов по сравнению с дифракционными максимумов  $Eu_2O_3$ , синтезированного аналогичным методом, возможно, связано с микронапряжениями, возникающими из-за искажений кристаллической решетки в многокатионных соединениях [103]. Все полученные многокатионные оксиды кристаллизуются в пр. гр.  $Ia\bar{3}$  (для  $Eu_2O_3$  карточка PDF №34-0392). 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, а образец НЕО-(Y, Eu, Gd, Er)-La содержал примесь гексагональной фазы оксида лантана (PDF №05-0602, см. врезку на рис. 45). Можно предположить, что фаза  $La_2O_3$  образовалась из примесной фазы аморфного карбоната лантана, которая присутствовала в образце до отжига (см. выше). На дифрактограммах всех полученных оксидов РЗЭ наблюдаются низкоинтенсивные гало при  $10\text{--}15^\circ 2\theta$ , которые относятся, по всей вероятности, к аморфным карбонат-содержащим фазам РЗЭ. Эти фазы могут образовываться из оксидов РЗЭ при взаимодействии с атмосферным  $CO_2$  [155]. Присутствие в образцах оксидов карбонатных примесей подтверждается полосами колебаний  $CO_3^{2-}$  в соответствующих ИК-спектрах (Приложение, рис. ПЗ) [155], [220], [221].

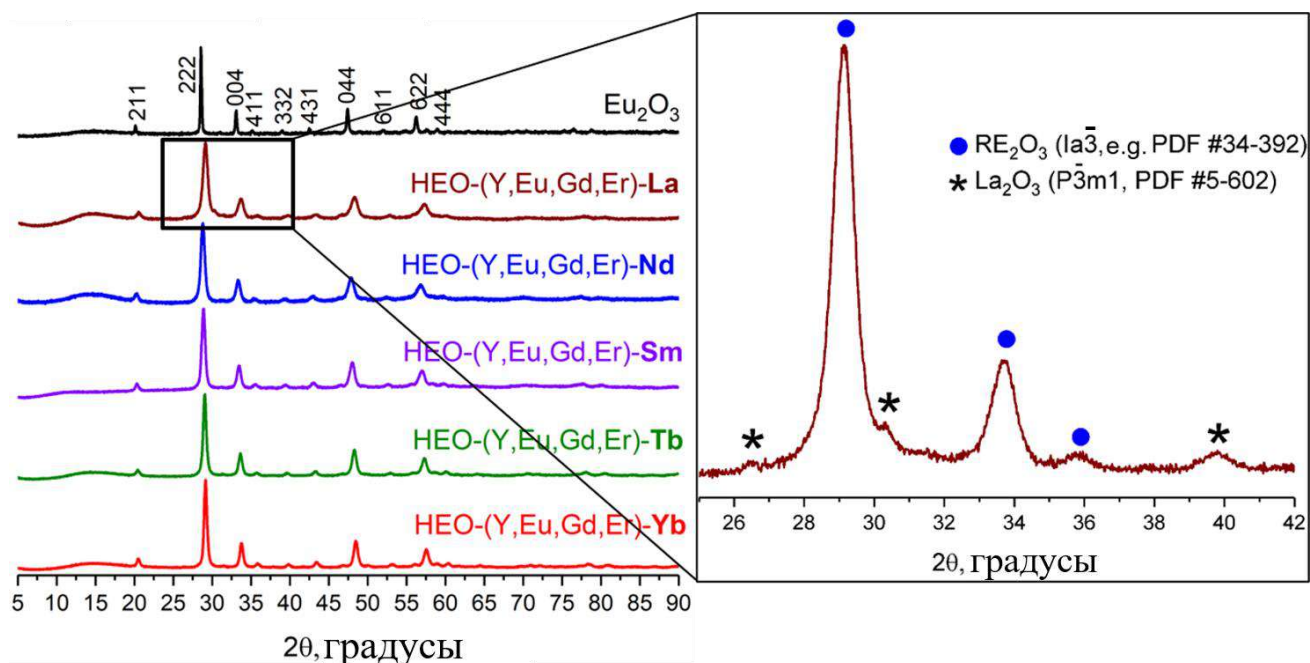


Рисунок 45. Порошковые дифрактограммы многокатионных оксидов РЗЭ, содержащих катионы  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Er^{3+}$  и один варьируемый катион ( $Nd^{3+} / Yb^{3+} / Tb^{3+} / La^{3+} / Sm^{3+}$ ).

Полнопрофильный анализ кристаллической структуры с помощью программы TOPAS позволил построить график зависимости параметра кубической элементарной ячейки полученных многокатионных оксидов РЗЭ от среднего радиуса катиона в их составе (рис. 46). График был построен с использованием ионных радиусов катионов РЗЭ по Шеннону и Прюитту для КЧ = 6 [178]. Из графика следует, что параметр элементарной ячейки  $a$  полученных оксидов линейно зависит от среднего радиуса катиона, то есть для полученных многокатионных оксидов РЗЭ выполняется эмпирическое правило Вегарда. Для образца НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-La значение параметра  $a$  выпадает из общей тенденции, что связано с образованием примеси гексагональной фазы  $La_2O_3$ .

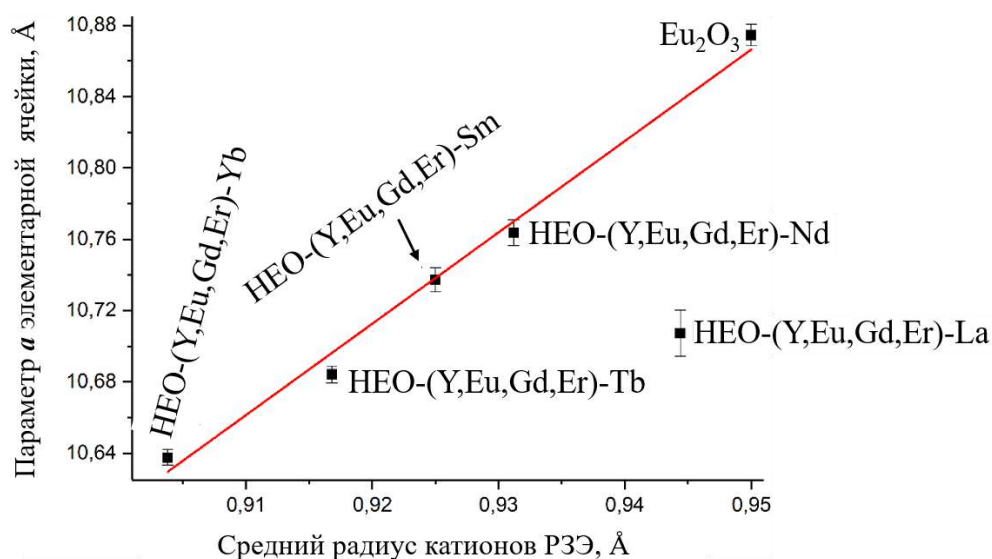


Рисунок 46. Параметр  $a$  элементарной ячейки оксидов HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb, HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb, HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm, HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd, HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-La и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как функция от среднего радиуса катиона РЗЭ (по Шеннону и Прюитту для КЧ = 6 [178]).

#### *Распределение РЗЭ в многокатионных оксидах РЗЭ по данным РСМА-картирования*

На рис. 47 приведены результаты элементного картирования методом РСМА многокатионных оксидов РЗЭ HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-RE. Распределение РЗЭ равномерно во всех образцах кроме La-содержащего многокатионного оксида (HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-La). Яркие пятна на картах La указывают на присутствие обогащенного лантаном оксида в образце HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-La, что согласуется с результатами порошковой рентгеновской дифракции.

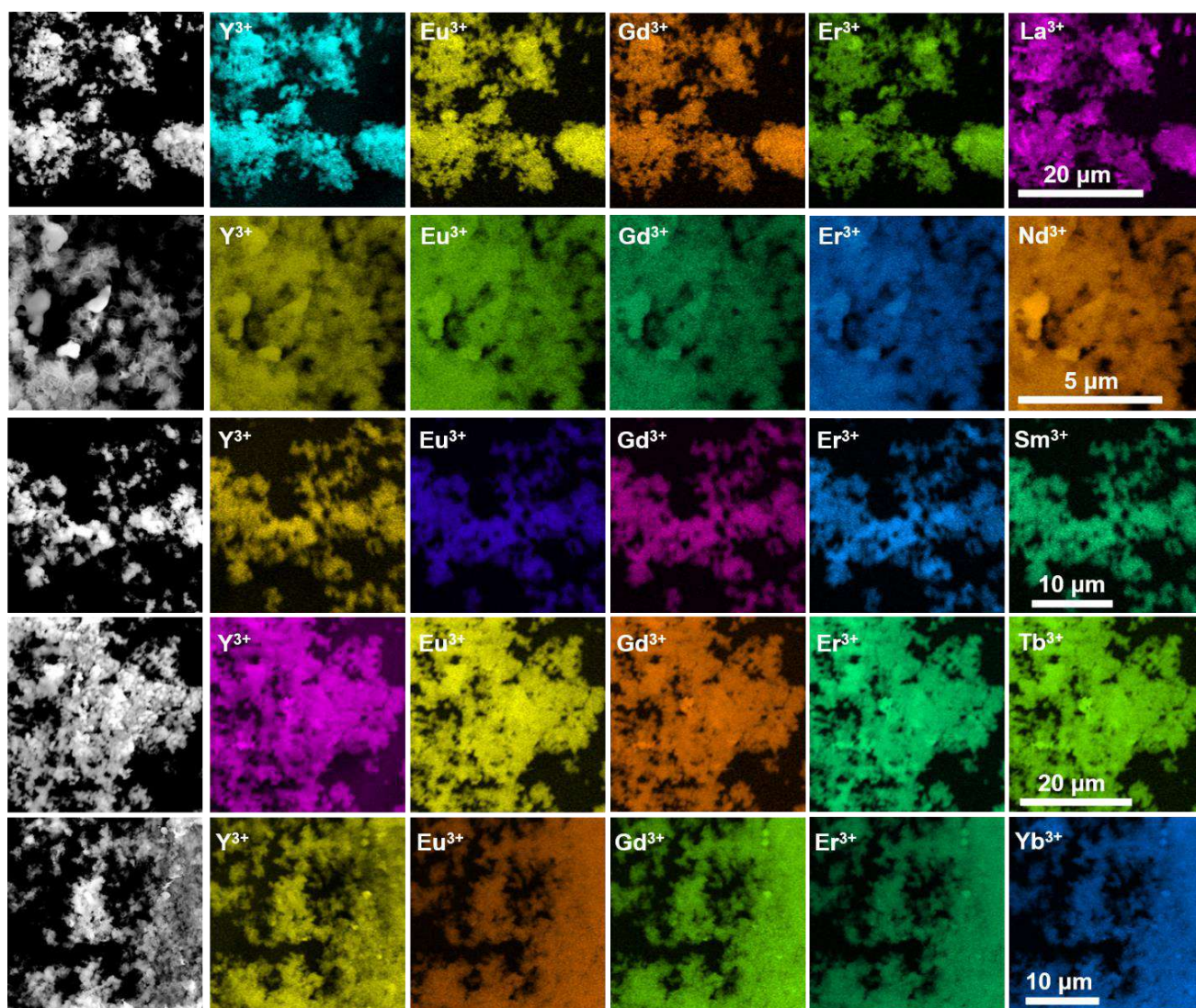


Рисунок 47. РСМА-картирование образцов многокатионных оксидов РЗЭ НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb в режиме РЭМ. Распределение элементов в каждом образце приведено по строкам.

### *Морфология частиц многокатионных оксидов РЗЭ*

На рис. 48 представлены РЭМ-изображения оксида европия и многокатионных оксидов РЗЭ НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE (RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb), полученных отжигом индивидуального слоистого гидроксонитрата европия LH-Eu и многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ, соответственно. Морфология оксидов практически не изменилась по сравнению с морфологией исходных слоистых гидроксонитратов: образцы состоят из пластинчатых частиц размером 2–5 мкм в случае  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и 0,5–1 мкм в случае НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE (ср. с рис. 43). Толщина пластинок всех образцов также не изменилась (30–50 нм). Наблюдаемое сохранение морфологии частиц в процессе отжига характерно для слоистых гидроксонитратов РЗЭ и обсуждалось выше в разделе 2.6.5 обзора литературы.



Отметим, что частицы НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb выглядят более ажурными, чем частицы соответствующего HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb.

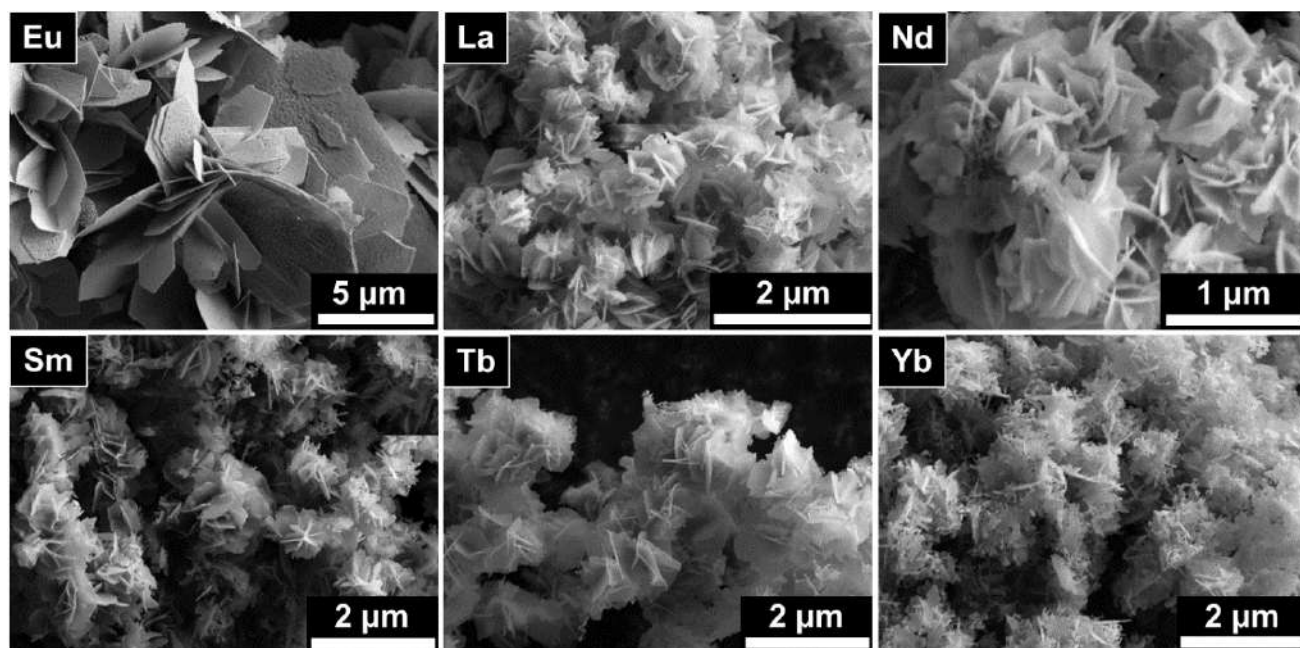


Рисунок 48. РЭМ-изображения индивидуального оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (“Eu”) и многокатионных оксидов НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb.

#### 4.1.3. Количественное определение содержания РЗЭ в многокатионных слоистых гидроксонитратах и многокатионных оксидах РЗЭ

Количественное содержание РЗЭ в полученных образцах многокатионных слоистых гидроксонитратов и многокатионных оксидов РЗЭ было определено методом АЭС-ИСП (см. табл. 3). Согласно полученным данным, содержание каждого РЗЭ относительно общего содержания РЗЭ в образцах HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE и НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = Nd / Sm / Tb / Yb, изменялось от 14,1 до 27,3 ат.%; для образцов с лантаном наблюдались наибольшие отклонения (13,6–27,7 ат.%). Для семикатионного слоистого гидроксонитрата HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb содержание РЗЭ варьировалось от 11,2 до 16,3 ат.% (теоретическое содержание каждого из семи катионов составляло около 14,3 ат.%). Результаты количественного РСМА образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE и НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE (с учетом погрешности этого метода, 4–5 ат.%) подтверждают данные АЭС-ИСП (табл. П5, Приложение).

Отклонения содержания РЗЭ в полученных твердофазных соединениях от содержания РЗЭ в исходных растворах показаны на рис. 49: содержание каждого катиона в соединении нормировано на его содержание в растворе (табл. П6, Приложение), подвергнутом ГТМВ-обработке при синтезе соответствующих многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Незначительные отклонения от теоретического значения (1,0) для образцов, содержащих в

качестве варьируемых катионов Nd, Sm, Yb или Tb, свидетельствуют о хорошем соответствии составов твердой фазы и исходного водного раствора. Таким образом, для указанных образцов достаточно контролировать состав растворов, чтобы задать состав слоистых гидроксонитратов. Аналогичный результат был получен Кимом и соавт. для высокоэнтропийных (многокатионных) СДГ [106]. В то же время, содержание катионов в полученных многокатионных оксидах РЗЭ было практически таким же, как и содержание катионов в многокатионных слоистых гидроксонитратах РЗЭ.

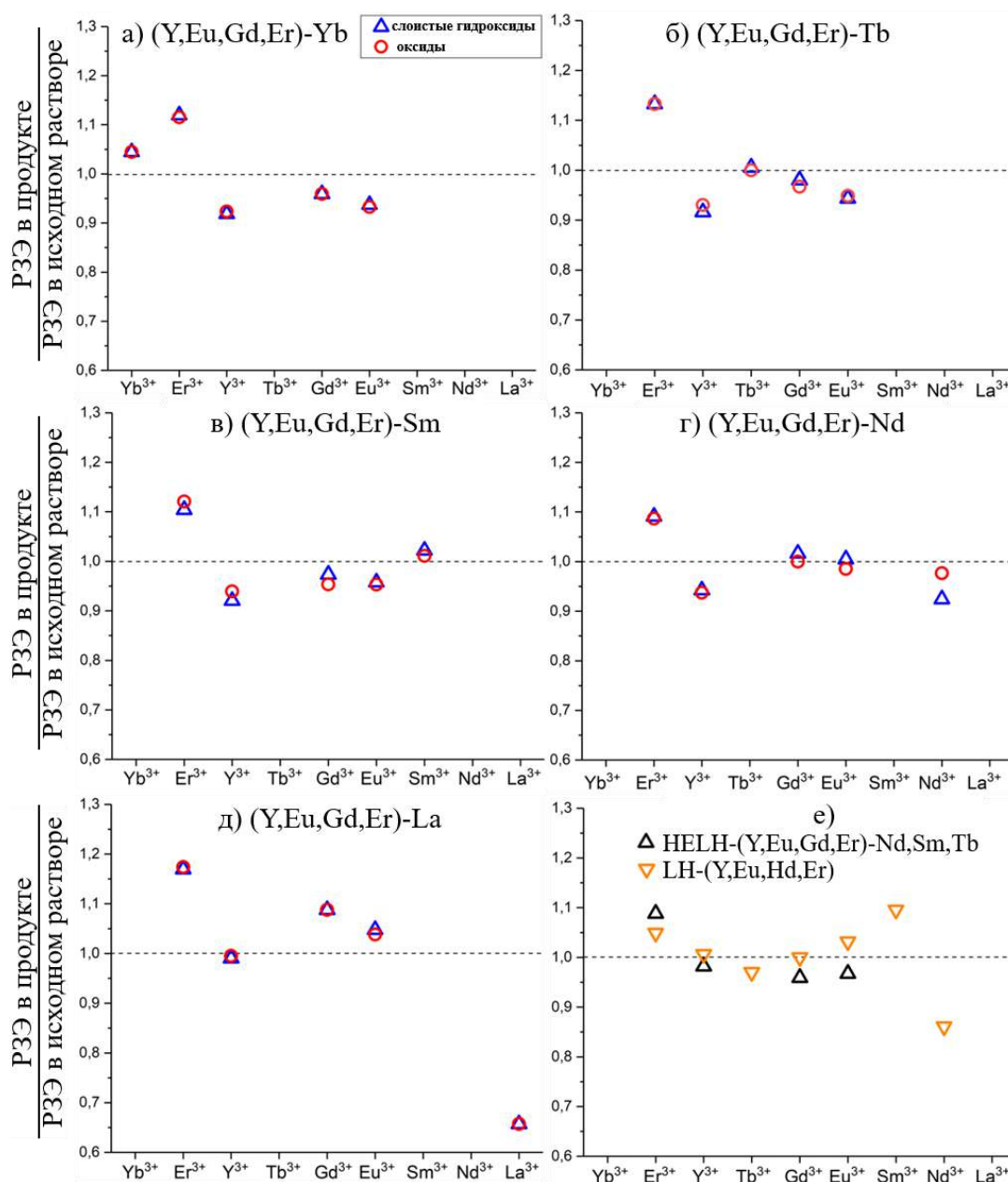


Рисунок 49. Отклонение содержания РЗЭ в образцах HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE (синие треугольники) и НЕО-(Y,Eu,Gd,Er)-RE (красные круги), где RE = а) Yb, б) Tb, в) Sm, г) Nd, д) La; е) в образцах LH-(Y,Eu,Gd,Er) (оранжевые треугольники) и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb (черные треугольники) от содержания РЗЭ в исходных водных растворах нитратов РЗЭ по данным АЭС-ИСП.

Таким образом, катионный состав полученных многокатионных твердых растворов слоистых гидроксонитратов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ хорошо соответствует соотношениям, заложенным в ходе синтеза, а содержание различных катионов РЗЭ близко к эквимольному.

#### 4.1.4. Расчет конфигурационной энтропии многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ

Как указано в разделе 2.4.2 обзора литературы, в настоящее время многокатионные соединения принято классифицировать как высокоэнтропийные, если они содержат 5 и более элементов-металлов в эквимольных соотношениях и в эквивалентных кристаллографических позициях. В рамках настоящей работы были получены новые однофазные многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ с однородным распределением РЗЭ и содержанием каждого РЗЭ, близким к эквимольному. Указанные характеристики позволяют предположить, что полученные соединения можно классифицировать как высокоэнтропийные. Для обоснования этого был проведен прямой расчет конфигурационной энтропии ( $\Delta S_{\text{config}}$ ) на основе фактического содержания катионов РЗЭ в образцах. Конфигурационная энтропия любого многокомпонентного (начиная с двойного) соединения рассчитывается по формуле (2), приведенной в обзоре литературы в разделе 2.4.2. При величине  $\Delta S_{\text{config}} > 1,5R$  соединения считаются высокоэнтропийными [99]. В табл. 5 приведены результаты расчетов  $\Delta S_{\text{config}}$  для полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ, основанные на данных АЭС-ИСП о содержании катионов РЗЭ. Поскольку для всех полученных однофазных пяти- и семикатионных слоистых гидроксонитратов и оксидов  $\Delta S_{\text{config}} > 1,5R$ , их можно считать высокоэнтропийными соединениями. Конфигурационная энтропия четырехкатионного образца LH-(Y,Eu,Gd,Er) равна 1,375R, что означает, что это соединение может быть классифицировано как «среднеэнтропийное» ( $1R < \Delta S_{\text{config}} < 1,5R$ ) [99], [222], [223].

Таблица 5. Конфигурационная энтропия  $\Delta S_{\text{config}}$ , вычисленная на основе данных АЭС-ИСП о содержании катионов РЗЭ в полученных образцах.

Образец	$\Delta S_{\text{config}}, R$
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La	1,580
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-La	1,580
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	1,594
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	1,596

HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	1,591
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	1,590
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	1,588
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	1,588
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	1,590
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	1,590
LH-(Y,Eu,Gd,Er)	1,375
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb	1,939

Отметим, что некоторые отклонения от точного эквимольного соотношения РЗЭ, обсуждавшиеся выше в разделе 4.1.4, не мешают классифицировать полученные соединения как высокоэнтропийные. Например, по данным Ушакова и соавт. [100], содержание катионов РЗЭ в высокоэнтропийных оксидах  $(La,Sm,Dy,Er,RE)_2O_3$ , определенное методом РСМА, варьировалось от  $17,7 \pm 0,8$  до  $26,0 \pm 0,4$  ат.%. В высокоэнтропийных СДГ (Fe,Co,Ni,Zn,Al,M), по данным АЭС-ИСП, относительное содержание катионов изменялось от 10 до 30% для пятиэлементного слоистого гидроксида и от 5 до 20% для девятиэлементного слоистого гидроксида [103].

Интересно, что в аналогичных условиях синтеза (ГТМВ-обработка, 140 °С, гидролизующий агент – ГМТА) не удалось получить индивидуальные (однокатионные) слоистые гидроксонитраты лантана или иттербия («LH-La» и «LH-Yb», соответственно; рис. 50). Попытки синтезировать эти слоистые гидроксиды привели к получению либо  $La(OH)_3$  (карточка базы данных PDF2 №36-1481), либо смеси  $Yb_6(OH)_4(CO_3)_7$  (PDF2 №39-0501) и  $Yb_2O_2(CO_3)$  (PDF2 №27-0955). В то же время, многокатионный слоистый гидроксонитрат РЗЭ HELH-Yb, описанный в данной работе выше, содержит иттербий в количестве около 21 ат.% (см. табл. 3). Эти наблюдения указывают на важную роль энтропийной стабилизации в процессах фазообразования твердых растворов замещения многокатионных СГ РЗЭ в результате повышения конфигурационной энтропии этих соединений относительно энтропии индивидуальных соединений.



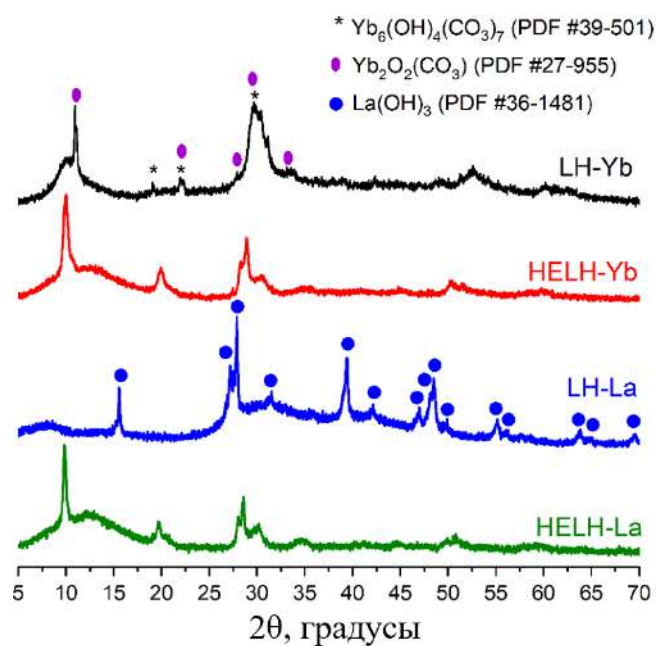


Рисунок 50. Порошковые дифрактограммы продуктов, полученных ГТМВ-обработкой реакционных смесей, содержащих  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LH-La) и  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LH-Yb). Для сравнения приведены дифрактограммы образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La.

#### 4.1.5. Спектры люминесценции многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ

Спектры люминесценции полученных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ представлены на рис. 51. В качестве спектра сравнения был зарегистрирован спектр люминесценции индивидуального слоистого гидроксонитрата европия LH-Eu, состоящий из серии линий, отвечающих  $f-f$  переходам в катионе  $\text{Eu}^{3+}$ . Структура полос хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для слоистого гидроксохлорида европия [35] и указывает на отсутствие центра инверсии в низкосимметричных позициях катионов европия. Полосы люминесценции европия в спектрах многокатионных образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La, HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb отсутствуют, а в спектрах образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb имеют низкую интенсивность. Это можно объяснить, в том числе, тушением люминесценции европия из-за переноса энергии от возбужденных катионов европия на катионы неодима, самария и иттербия [224]. Спектр люминесценции образца HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb содержит хорошо выраженные полосы люминесценции европия, что может быть связано с сенсбилизацией люминесценции европия катионами тербия [224]. Для более точного установления происходящих процессов необходимо проведение систематического исследования спектров возбуждения на различных длинах волн, спектров люминесценции с возбуждением на различных длинах волн и исследование кинетики люминесценции, что выходит за рамки данной работы.

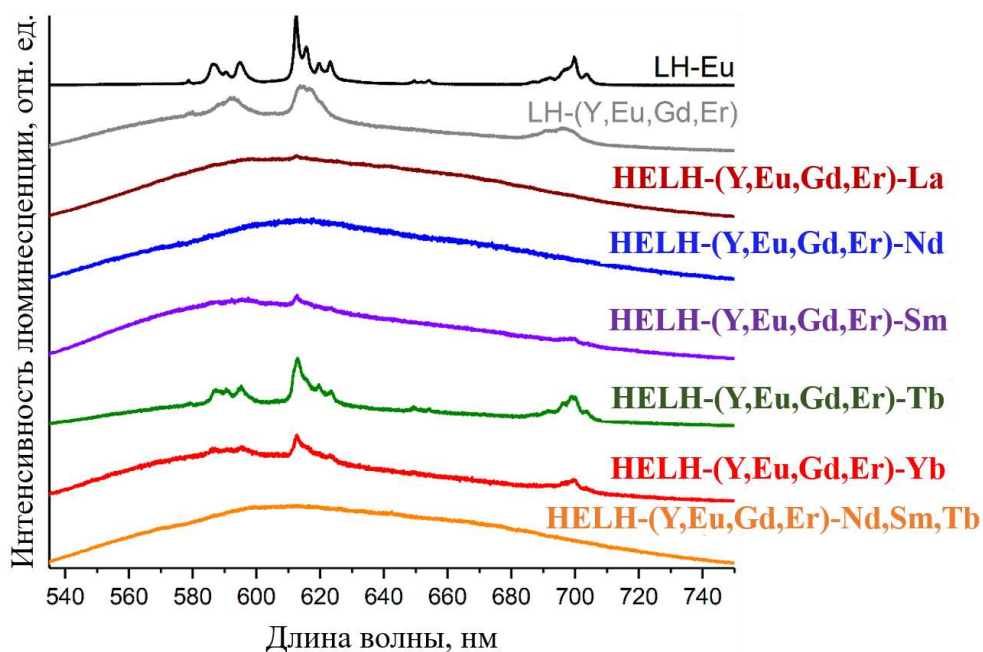


Рисунок 51. Спектры люминесценции слоистых гидроксонитратов РЗЭ, зарегистрированные при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

В случае многокатионных соединений важную роль в проявлении люминесцентных свойств играет не только присутствие тех или иных катионов, но и их мольное соотношение. Для изучения влияния мольного соотношения люминесцирующих и не люминесцирующих катионов были синтезированы 3 образца слоистых гидроксонитратов РЗЭ одинакового катионного состава –  $(Y, Gd, Lu, Tb, Eu)_2(OH)_5NO_3$ , где Y, Gd, Lu – РЗЭ, не люминесцирующие при возбуждении на длине волны 532 нм; Tb, Eu – РЗЭ, люминесцирующие при возбуждении на указанной длине волны. Синтезированные образцы отличались соотношением количества нелюминесцирующих и люминесцирующих катионов (80:20, 60:40, 40:60), при этом соотношение люминесцирующих катионов было фиксированным (Eu : Tb = 1 : 1). Дифрактограммы полученных образцов указывают на образование слоистых гидроксонитратов РЗЭ (рис. 52, а). Результаты количественного РСМА подтверждают соответствие соотношений катионов РЗЭ в синтезированных образцах соотношениям, заложенным при синтезе (табл. П7, Приложение). Равномерность распределения катионов РЗЭ в многокатионных твердых растворах подтверждается результатами РСМА-картирования в режиме РЭМ (рис. П4, Приложение). Спектры люминесценции трех указанных составов различаются соотношением интенсивностей полос люминесценции тербия и европия (рис. 52, б). Отсутствие полос люминесценции тербия в спектре образца, содержащего 40% матричных катионов РЗЭ, можно объяснить либо относительно высокой концентрацией катионов тербия и европия, что приводит к переносу энергии от тербия к европию, либо концентрационным тушением люминесценции тербия. При увеличении доли нелюминесцирующих катионов до

60% происходит увеличение среднего расстояния между люминесцирующими катионами, что может приводить к снижению как вероятности переноса энергии с катионов тербия на катионы европия, так и эффекта концентрационного тушения тербия. В результате в спектре люминесценции появляются полосы тербия. При увеличении доли нелюминесцирующих катионов РЗЭ до 80% разбавление люминесцирующих катионов еще более значительно, влияние переноса энергии с тербия на европий и концентрационного тушения люминесценции тербия минимально, в результате люминесценция тербия еще более интенсивна. Схожие закономерности наблюдались и для трехкатионных СГ РЗЭ, т.е. при использовании одного не люминесцирующего катиона [46].

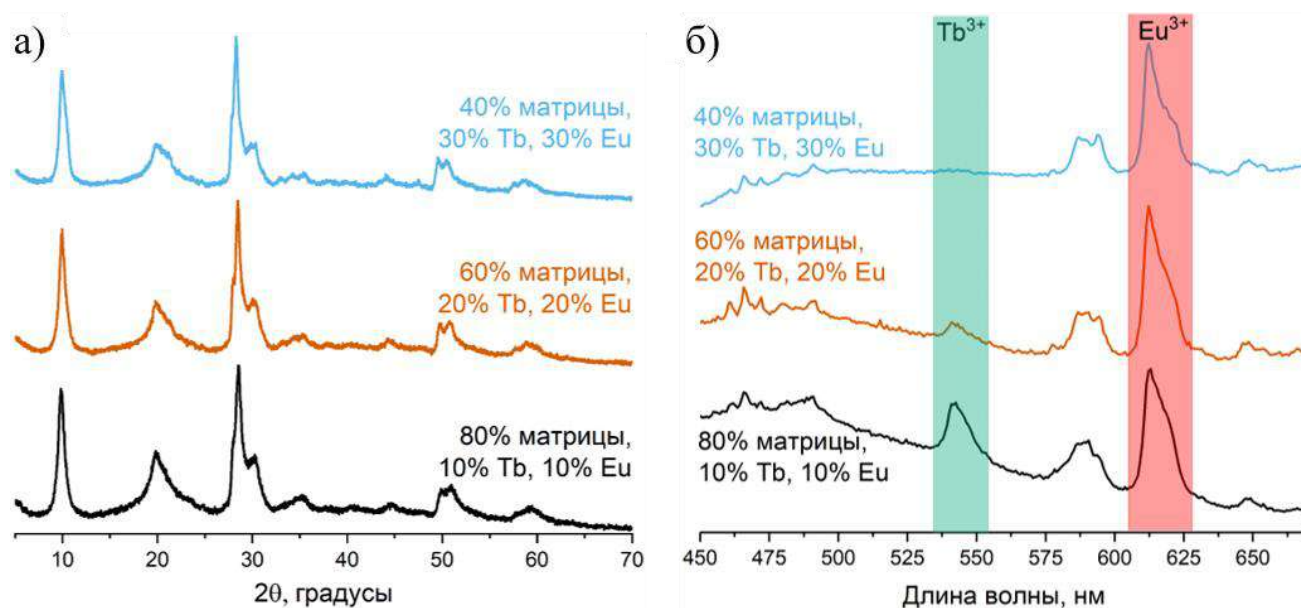


Рисунок 52. а) Порошковые дифрактограммы и б) спектры люминесценции многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ с катионным составом Y-Gd-Lu-Tb-Eu с разным соотношением катионов матрицы (Y-Gd-Lu) и люминесцирующих катионов (Tb, Eu).

Таким образом, на первом этапе работы нами был впервые синтезирован ряд новых многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксонитратов РЗЭ, относящихся к высокоэнтропийным соединениям. Комплексом физико-химических методов подтвержден химический состав полученных соединений, показано эквимольное содержание и гомогенное распределение катионов РЗЭ. Выбранный экспрессный метод синтеза (ГТМВ-обработка в присутствии ГМТА) подходит для получения многокатионных СГ РЗЭ. Отжигом синтезированных многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ можно получить многокатионные твердые растворы оксидов РЗЭ, для которых подтверждено выполнение правила Вегарда.

## 4.2. Многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ<sup>13</sup>

На втором этапе работы был синтезирован ряд новых многокатионных СГ РЗЭ, а именно многокатионные твердые растворы замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Слоистые гидроксохлориды РЗЭ класса I кристаллизуются в ромбической сингонии (см. раздел 2.1.2 обзора литературы) и характеризуются более упорядоченным расположением анионов в межслоевом пространстве, что позволяет определять параметры элементарной ячейки с большей точностью, чем для слоистых гидроксонитратов того же класса. Изучение параметров элементарной ячейки многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ дает возможность проверить выполнение правила Вегарда более надежно, чем для многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Кроме того, ранее для индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ была продемонстрирована возможность регидратации (см. раздел 2.6.2 обзора литературы), поэтому изучение возможности регидратации многокатионных СГ РЗЭ требует получения именно гидроксохлоридов.

### 4.2.1. Синтез и физико-химические свойства многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

#### *Состав многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Порошковые дифрактограммы продуктов синтеза многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ приведены на рис. 53, а. Набор дифракционных рефлексов соответствует дифрактограммам слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, которые кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр.  $P2_12_12$ ) [16], [90]. Размеры ОКР, определенные по уширению дифракционного максимума 001 по формуле Шеррера (4, см. раздел 3.3), составляют 14–20 нм. Отметим, что между дифрактограммами трех-, четырех- или пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ не наблюдается каких-либо существенных различий.

---

<sup>13</sup> Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Synthesis and Thermal Decomposition of High-Entropy Layered Rare Earth Hydroxychlorides», Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Ivanov, V.K. // *Molecules*, 2024, V. 29, № 7, P. 1634, DOI: 10.3390/molecules29071634 (вклад автора – 40%).

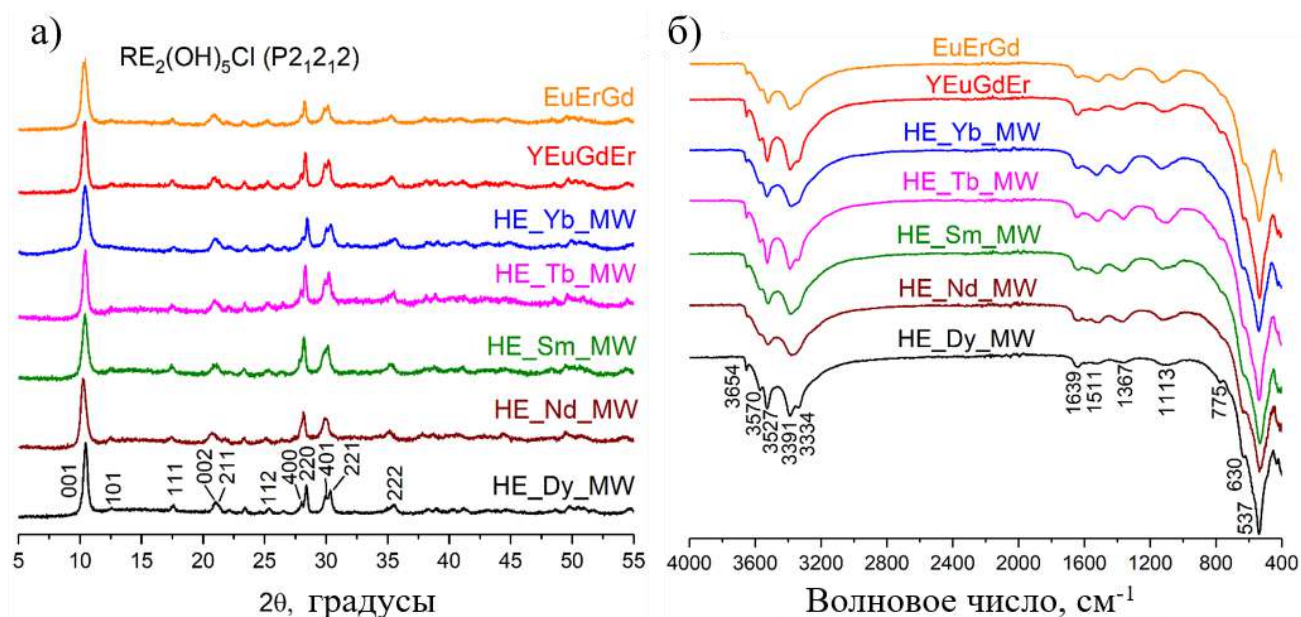


Рисунок 53. а) Порошковые дифрактограммы и б) ИК-спектры многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ: трех- (EuErGd), четырех- (YEuErGd) и пятикатионных (HE\_RE\_MW, где RE = Nd / Sm / Tb / Dy / Yb).

На рис. 53, б приведены ИК-спектры многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Полосы поглощения в области  $3650\text{--}3330\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным симметричным и антисимметричным колебаниям гидроксо-групп в металл-гидроксидных слоях. Низкоинтенсивные полосы поглощения около  $1639\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям молекул воды, расположенным, вероятно, в межслоевом пространстве [225]. На присутствие хлорид-ионов в образцах указывают полосы при  $1110\text{ см}^{-1}$  и  $630\text{ см}^{-1}$  [225]. Полосы поглощения при  $760\text{ см}^{-1}$  и  $540\text{ см}^{-1}$  указывают на колебания связей РЗЭ–О [225]. Отметим, что ИК-спектры содержат полосы поглощения при  $1365\text{ см}^{-1}$  и  $1510\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям карбонат-анионов [211], [225]. Присутствие карбонат-анионов в межслоевом пространстве достаточно характерно для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. В целом, данные ИК-спектроскопии подтверждают образование слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. ИК-спектры трех-, четырех- и пятикатионных соединений не имеют заметных различий.

Количественный РСМА показал, что соотношение катионов РЗЭ в многокатионных слоистых гидроксохлоридах соответствует эквимольному соотношению, заложенному в ходе синтеза (табл. 6). Содержание отдельных РЗЭ в пятикатионных образцах HE\_REE\_MW составляет около 20 ат.%, в четырехкатионном образце YEuErGd – 24–26 ат.%, в трехкатионном EuErGd – 31–35 ат.%. Заметные отклонения от заложенных составов были зафиксированы только для образцов, содержащих в качестве варьируемых катионов иттербий

и неодим. В обоих случаях разница в катионных радиусах в этих слоистых гидроксохлоридах была довольно значительной (табл. 7), что могло стать причиной сегрегации продуктов на несколько фаз.

Таблица 6. Содержание катионов РЗЭ в образцах многокатионных слоистых гидроксохлоридов по данным РСМА (в ат.% от общего количества катионов РЗЭ).

Катион	Образец						
	HE_Dy_MW	HE_Nd_MW	HE_Sm_MW	HE_Tb_MW	HE_Yb_MW	YEuErGd	EuErGd
Eu <sup>3+</sup>	18,1	22,6	20,4	21,3	19,9	26,1	35,0
Gd <sup>3+</sup>	19,0	21,3	19,5	20,2	13,5	24,9	33,3
Er <sup>3+</sup>	20,0	22,2	19,5	19,8	21,4	23,6	31,7
Y <sup>3+</sup>	23,0	17,3	21,5	18,9	24,0	25,4	
Dy <sup>3+</sup>	19,9						
Nd <sup>3+</sup>		16,6					
Sm <sup>3+</sup>			19,1				
Tb <sup>3+</sup>				19,8			
Yb <sup>3+</sup>					21,2		
расчет.	20,0					25,0	33,3

Таблица 7. Различия между максимальным и минимальным радиусами катионов относительно среднего радиуса  $R_{average}$ , рассчитанного на основании величин эффективных ионных радиусов при КЧ = 8 [178]:  $\Delta r = (|R_{max.cation} - R_{min.cation}|/R_{average}) \cdot 100\%$ .

Образец	$R_{average}$ , Å	$\Delta r$ , %
HE_Nd_MW	1,053	11,4
HE_Sm_MW	1,047	8,6
HE_Tb_MW	1,037	6,8
HE_Dy_MW	1,035	6,8
HE_Yb_MW	1,025	8,8
YEuGdEr	1,036	6,8
EuErGd	1,043	6,7
EuEr	1,035	6,8
Eu_MW	1,07	0
Er_MW	1,00	0



### *Морфология частиц многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

По данным РЭМ, частицы полученных многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ имеют пластинчатую морфологию (рис. 54). Существенных различий в морфологии частиц или в их размерах в зависимости от состава соединений (трех-, четырех-, пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ) не обнаружено. Латеральные размеры частиц составляют около 1–3 мкм, толщина – около 10–20 нм. Приведенные значения согласуются с расчетами величин ОКР по данным порошковой рентгеновской дифракции.

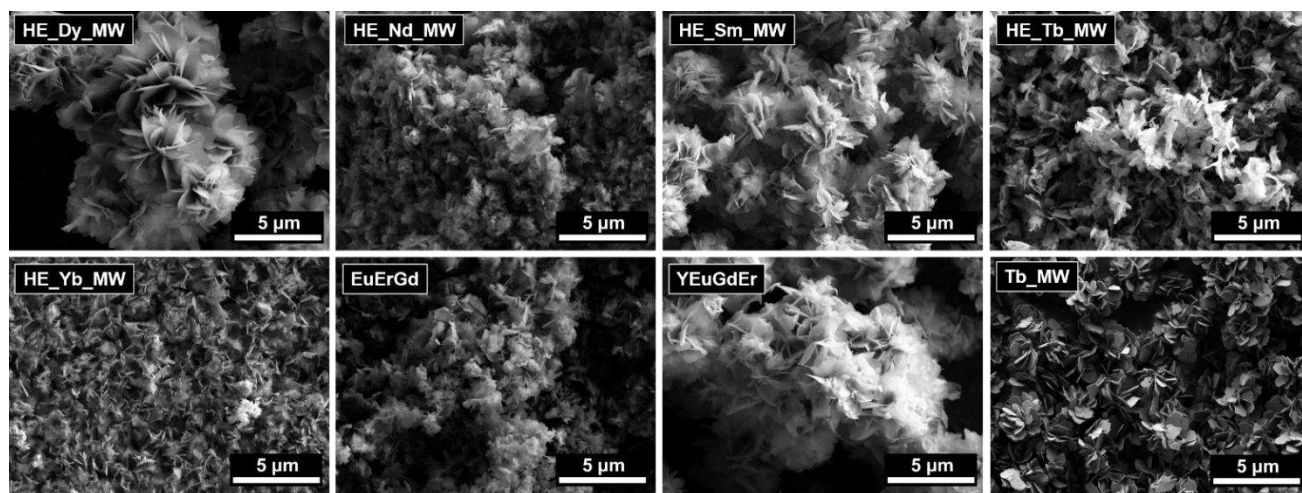


Рисунок 54. РЭМ-изображения частиц слоистого гидроксохлорида тербия (Tb\_MW) и многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ: трех- (EuErGd), четырех- (YEuErGd) и пятикатионных (HE\_RE\_MW, где RE = Nd / Sm / Tb / Dy / Yb).

Как обсуждалось в обзоре литературы (раздел 2.5), пластинчатая морфология частиц характерна для слоистых гидроксидов вообще и для СГ РЗЭ в частности. В случае ГТМВ-синтеза при относительно низких температурах пластинчатые частицы могут формировать агрегаты неправильной формы; при относительно высоких температурах возможно формирование сферических агрегатов [43].

#### **4.2.2. Расчет конфигурационной энтропии многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ**

Величина конфигурационной энтропии  $\Delta S_{\text{config}}$  является определяющим фактором при классификации многоэлементных соединений на высоко- и среднеэнтропийные. Для вычисления значений  $\Delta S_{\text{config}}$  для синтезированных многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ были использованы результаты количественного РСМА (табл. 6). Вычисленные значения  $\Delta S_{\text{config}}$  для пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ превысили величину  $1,5R$  (табл. 8). Таким образом, синтезированные однофазные

пятикатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ (HE\_Sm\_MW, HE\_Tb\_MW, HE\_Dy\_MW и HE\_Yb\_MW) можно классифицировать как высокоэнтропийные соединения [99], [226]. Трех- (EuErGd) и четырехкатионные (YEuErGd) слоистые гидроксохлориды можно отнести к среднеэнтропийным, поскольку их конфигурационная энтропия лежит в интервале от 1R до 1,5R [99], [226].

Таблица 8. Расчетная конфигурационная энтропия многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.

Образец	$\Delta S_{\text{config}}$ , R
HE_Nd_MW	1,60
HE_Sm_MW	1,61
HE_Tb_MW	1,61
HE_Dy_MW	1,61
HE_Yb_MW	1,59
YEuGdEr	1,39
EuErGd	1,10

#### 4.2.3 Роль катионов в многокатионных слоистых гидроксохлоридах РЗЭ: параметры элементарной ячейки, распределение РЗЭ, перенос энергии и термическая стабильность

##### *Зависимость параметров элементарной ячейки от среднего радиуса катионов РЗЭ*

Как указано в разделе 4.1.1, для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ возможно более надежное уточнение параметров элементарной ячейки, чем для слоистых гидроксонитратов РЗЭ. В рамках данной работы было установлено, что параметры элементарной ячейки многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ линейно возрастают с увеличением среднего радиуса катионов РЗЭ в соединении (рис. 55 и табл. П8 в Приложении). Важно отметить, что увеличиваются не только параметры *a* и *b*, соответствующие расстояниям в плоскости металл-гидроксидного слоя, но и объем элементарной ячейки, а также параметр *c*, характеризующий межслоевое расстояние в слоистых гидроксидах. Полученные данные подтверждают выполнение правила Вегарда для многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.



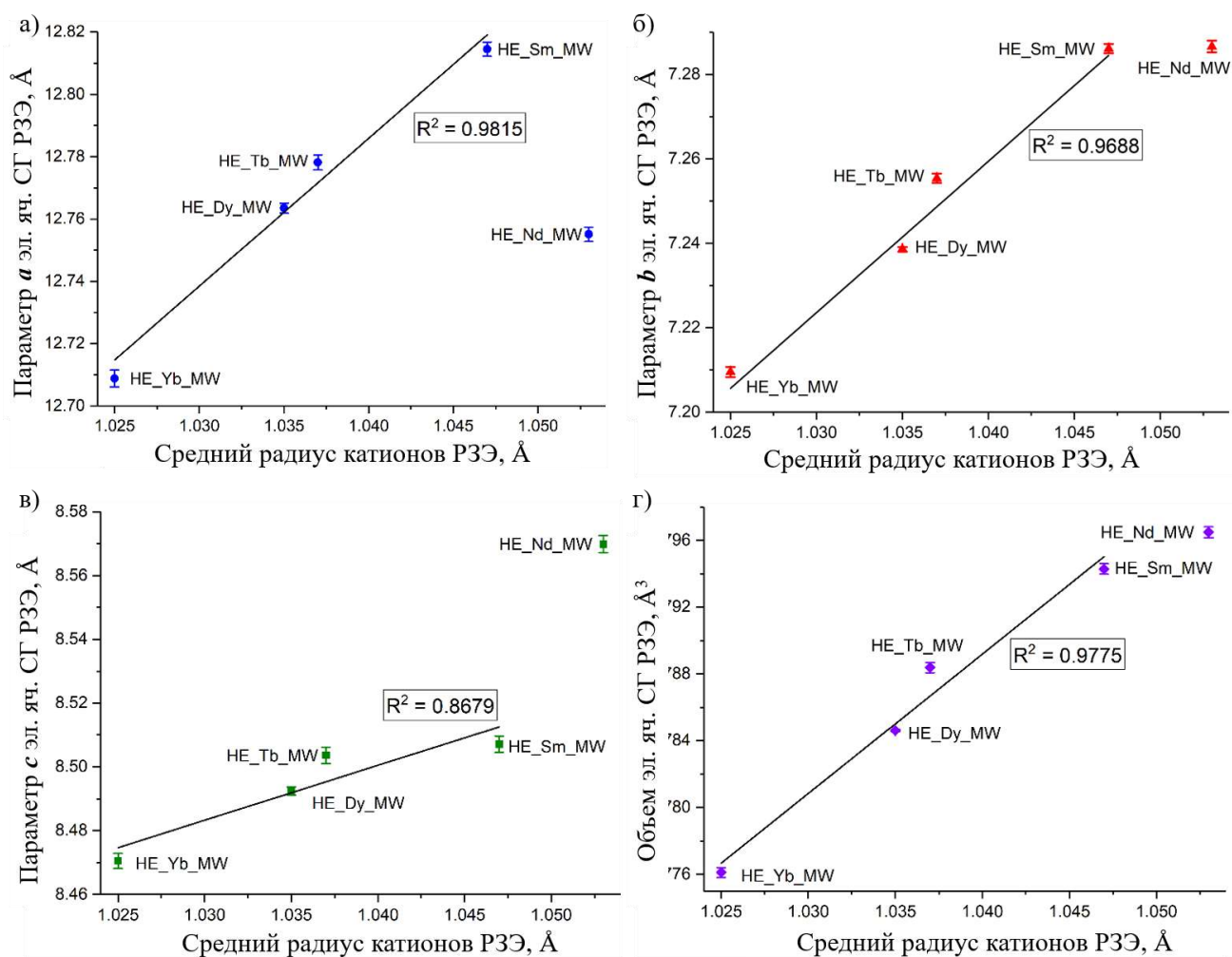


Рисунок 55. Параметры (а–в) и объем (г) элементарной ячейки пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ HE\_RE\_MW (RE = Nd / Sm / Tb / Dy / Yb) в зависимости от среднего радиуса катионов РЗЭ.

Результаты полнопрофильного описания дифрактограмм многокатионных твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ приведены на рис. П5 в Приложении. Кристаллическая структура (пр. гр.) слоистых гидроксохлоридов РЗЭ остается неизменной, несмотря на значительное катионное разупорядочение.

Заметное отклонение от общей тенденции изменения параметров элементарной ячейки наблюдается для образца, содержащего Nd<sup>3+</sup>, что может быть связано с присутствием небольшого количества примесей, которые не могут быть обнаружены методом РФА. Примесные фазы в образце HE\_Nd\_MW могли образоваться из-за значительной разницы в радиусах катионов РЗЭ, входящих в состав этого образца (11,4%, см. табл. 7). Согласно литературным данным, в ходе синтеза индивидуального слоистого гидроксохлорида неодима образуется примесь Nd(OH)<sub>3</sub> [90]. Кроме того, зависимость межслоевого расстояния от относительной влажности для Nd<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O отличается от других слоистых

гидроксохлоридов РЗЭ: межслоевое расстояние в  $\text{Nd}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  остается относительно большим (8,55–8,58 Å) и практически не изменяется в широком диапазоне значений относительной влажности. В свою очередь, другие слоистые гидроксохлориды РЗЭ имеют либо большие (8,5–8,6 Å), либо малые (8,3–8,4 Å) значения межслоевых расстояний при изменении уровня относительной влажности [90]. Таким образом, заметная разница в параметрах элементарной ячейки между HE\_Nd\_MW и другими многокатионными слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ может быть вызвана образованием высокогидратной фазы в ходе синтеза HE\_Nd\_MW.

Следует отметить, что синтезированный однофазный многокатионный слоистый гидроксохлорид HE\_Yb\_MW содержит катионы иттербия. Однако, по литературным данным, индивидуальный слоистый гидроксохлорид иттербия не удастся синтезировать в схожих условиях [90]. Данный факт может свидетельствовать об эффекте энтропийной стабилизации в многокатионном твердом растворе слоистого гидроксохлорида HE\_Yb\_MW.

*Распределение РЗЭ в многокатионных слоистых гидроксохлоридах РЗЭ  
по данным РСМА-картирования*

Элементное РСМА-картирование в режимах РЭМ и ПРЭМ подтвердило равномерность распределения РЗЭ в синтезированных многокатионных твердых растворах слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на микронном и субмикронном масштабе (рис. 56 и рис. 57, соответственно).



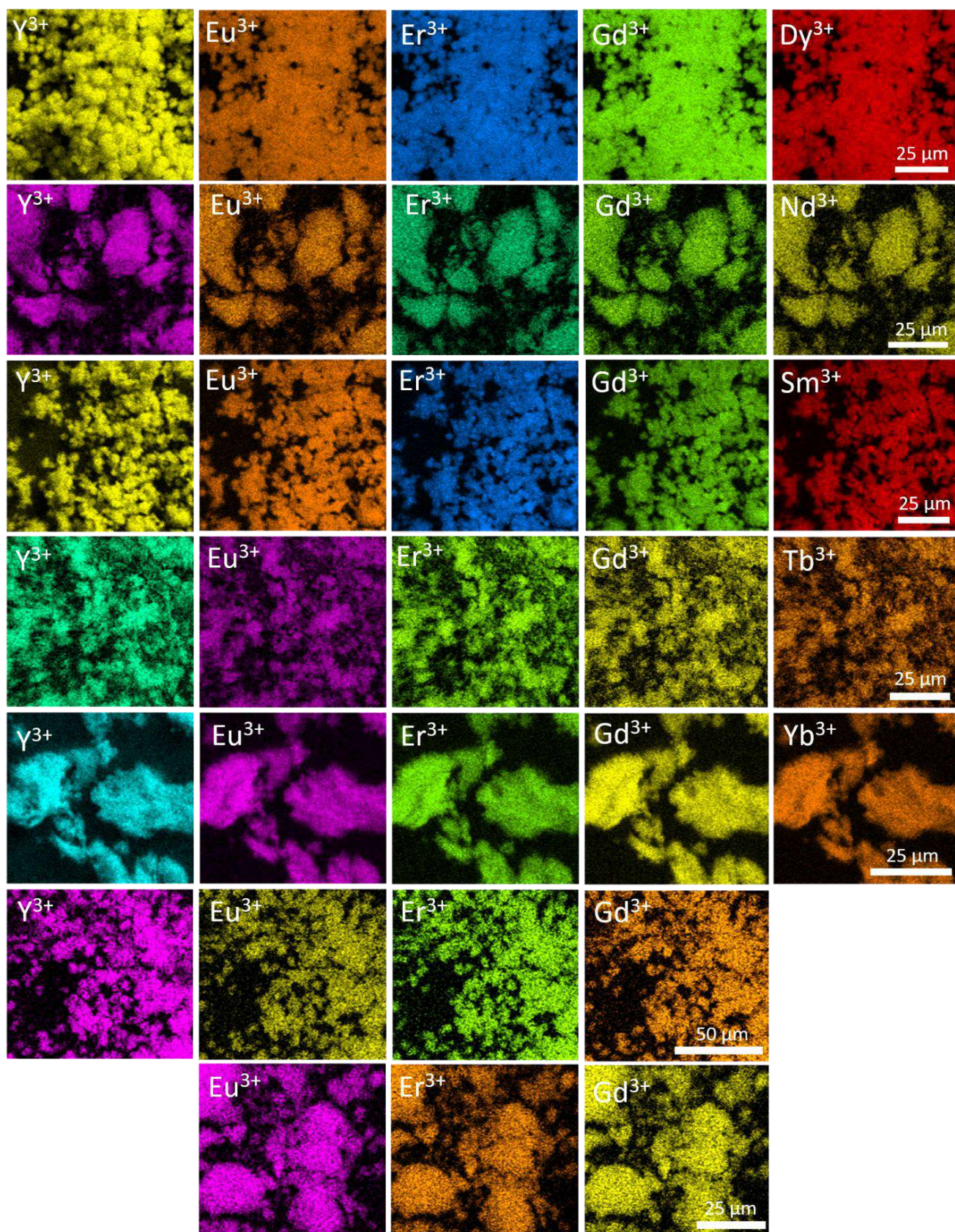


Рисунок 56. РСМА-картирование в РЭМ-режиме многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Распределение элементов в каждом образце приведено по строкам.



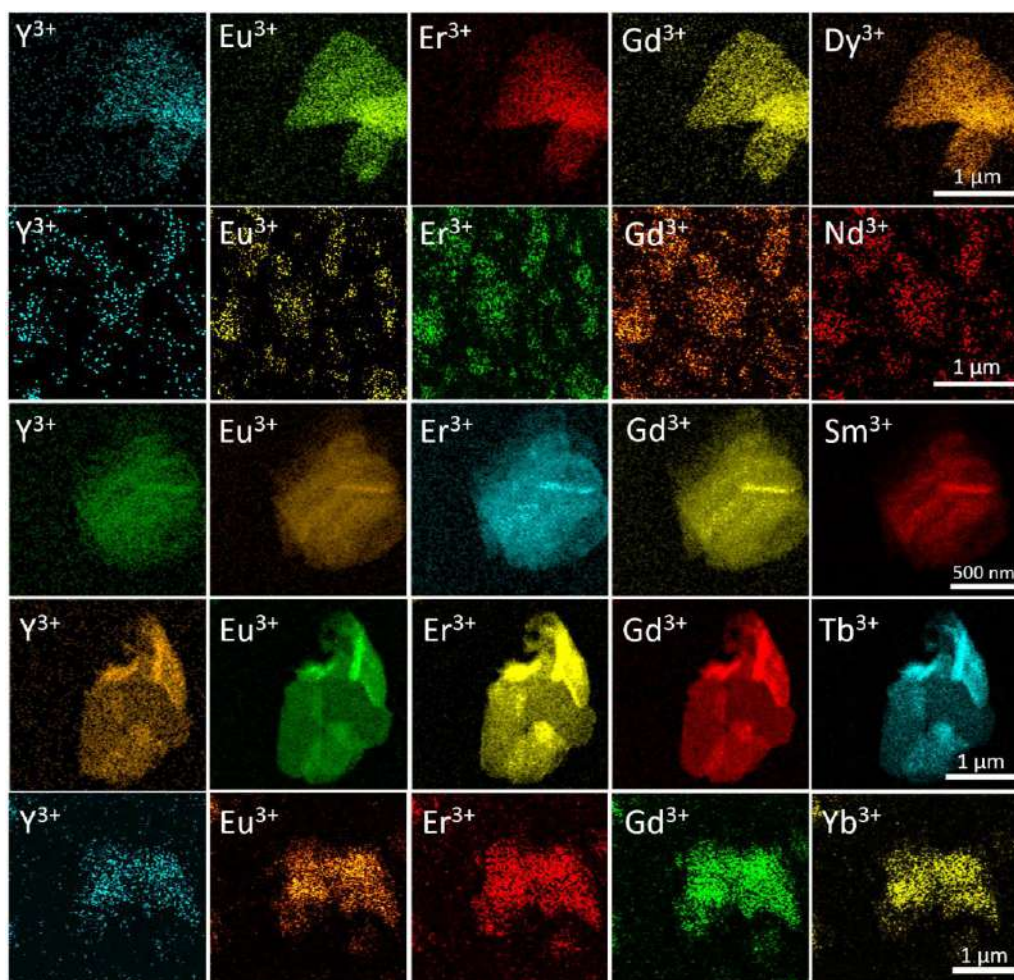


Рисунок 57. РСМА-картирование в режиме ПРЭМ многокатионных слоистых гидроксхлоридов РЗЭ. Карты распределения элементов для каждого образца выстроены в строку.

Отметим, что порошковые дифрактограммы (рис. 58) и карты распределения элементов (рис. 59) для механической смеси пяти индивидуальных слоистых гидроксхлоридов РЗЭ заметно отличаются от дифрактограмм и карт для однофазных многокатионных твердых растворов слоистых гидроксхлоридов РЗЭ. Данный факт подтверждает применимость используемых в данной работе методов для подтверждения однофазности и гомогенности распределения РЗЭ в синтезированных многокатионных слоистых гидроксидах.

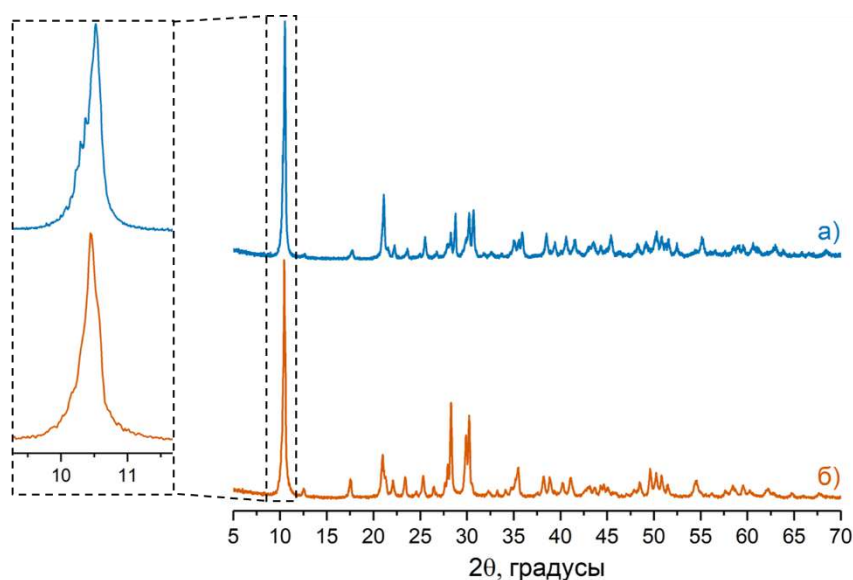


Рисунок 58. Порошковые дифрактограммы а) смеси 5 индивидуальных слоистых гидроксхлоридов (иттрия, европия, эрбия, гадолиния и тербия); б) однофазного многокатионного слоистого гидроксхлорида иттрия-европия-эрбия-гадолиния-диспрозия.

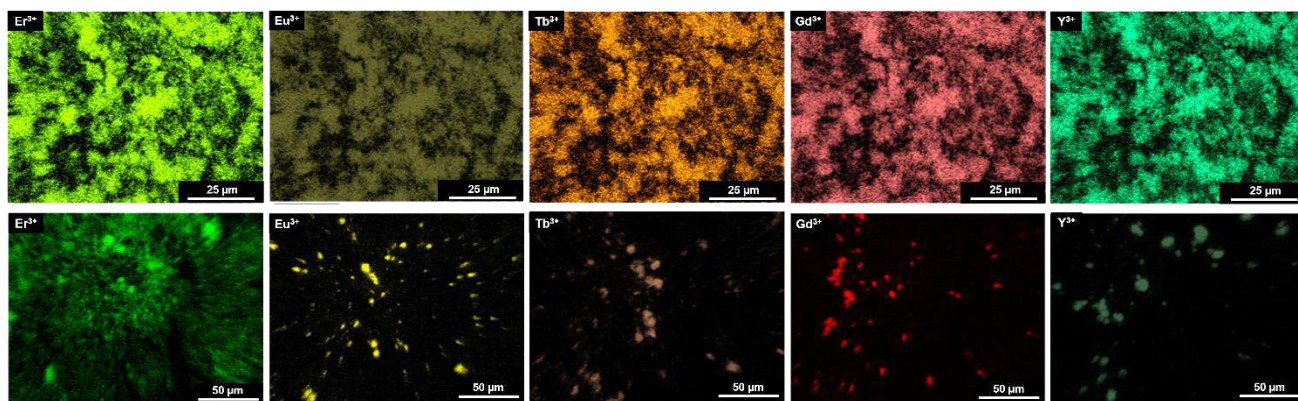


Рисунок 59. PCMA-картирование однофазного многокатионного слоистого гидроксхлорида иттрия-европия-эрбия-гадолиния-тербия (верхний ряд) и смеси 5 индивидуальных слоистых гидроксхлоридов: иттрия, европия, эрбия, гадолиния и тербия (нижний ряд) в режиме РЭМ.

#### *Перенос энергии в процессах люминесценции многокатионных слоистых гидроксхлоридов*

На рис. 60 приведены спектры люминесценции многокатионных слоистых гидроксхлоридов РЗЭ, содержащих катион европия. Спектр люминесценции индивидуального слоистого гидроксхлорида европия LH\_Eu содержит полосы, характерные для  $\text{Eu}^{3+}$  (580–650 нм). Спектры люминесценции образцов EuErGd, HE\_Sm\_MW и HE\_Nd\_MW не содержат полос люминесценции европия, что может быть связано, среди прочих факторов, с тушением люминесценции европия катионами эрбия, самария и неодима [224]. Аналогичные результаты были получены в рамках данной диссертации и для многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ (см. раздел 4.1.5).

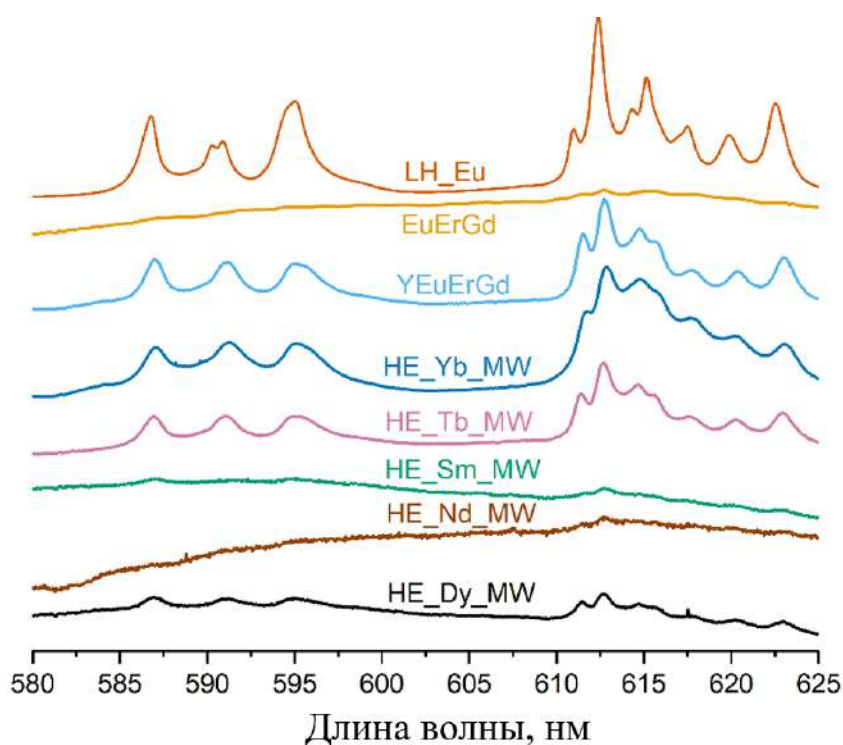


Рисунок 60. Спектры люминесценции многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ (HE\_RE\_MW, YEuErGd и EuErGd) и индивидуального слоистого гидроксохлорида европия (LH\_Eu).

#### *Термическая стабильность*

Как было показано в разделе 4.2.2, полученные пятикатионные твердые растворы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ можно классифицировать как высокоэнтропийные соединения. Для изучения различий в термической стабильности между высоко- и низкоэнтропийными слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ был проведен термогравиметрический анализ (ТГА). Было установлено, что пятикатионный слоистый гидроксохлорид HE\_Dy\_MW термически разлагается в три стадии (рис. 61). Аналогично протекает разложение индивидуальных и двухкатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Трехстадийное термическое разложение характерно для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ [122]. На первом этапе (до 170 °С) слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются с отщеплением молекул кристаллизационной воды. На втором этапе (170–700 °С) происходит разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ до оксидов и оксохлоридов РЗЭ. Третий этап включает удаление хлора; выше 1050 °С в системе остаются только оксиды РЗЭ.



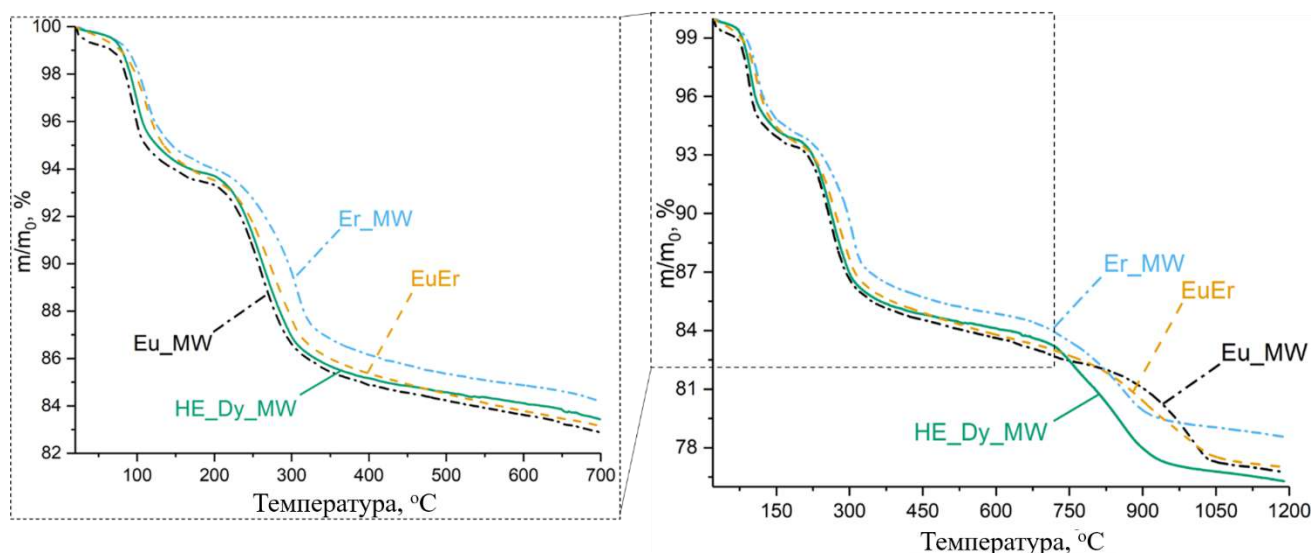


Рисунок 61. Результаты ТГА пятикатионного слоистого гидроксохлорида РЗЭ (HE\_Dy\_MW), двухкатионного слоистого гидроксохлорида (EuEr) и индивидуальных слоистых гидроксохлоридов эрбия (Er\_MW) и европия (Eu\_MW).

Мы сравнили термическое разложение высокоэнтропийного (пятикатионного) слоистого гидроксохлорида РЗЭ (HE\_Dy\_MW) и слоистых гидроксохлоридов, содержащих наибольший ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и наименьший ( $\text{Er}^{3+}$ ) по радиусу катионы из состава пятикатионного, а также двухкатионного слоистого гидроксохлорида, содержащего их эквимольную смесь ( $\text{Eu}^{3+} : \text{Er}^{3+} = 1 : 1$ ). Отметим, что средний радиус катиона в двухкатионном слоистом гидроксохлориде EuEr равен среднему радиусу катионов в пятикатионном образце HE\_Dy\_MW (1,035 Å, см. табл. 7). Согласно литературным данным, температура начала третьей стадии разложения возрастает с увеличением радиуса катиона РЗЭ в индивидуальных слоистых гидроксохлоридах (см. раздел 2.6.1 обзора литературы) [122]. Таким образом, ожидалось, что термическая стабильность высокоэнтропийного пятикатионного образца HE\_Dy\_MW будет сравнима с термической стабильностью двухкатионного образца EuEr.

Результаты ТГА показывают, что температуры разложения зависят от среднего радиуса катионов для индивидуальных и двухкатионного слоистых гидроксохлоридов РЗЭ (Eu\_MW, Er\_MW и EuEr). До 700 °C слоистый гидроксохлорид европия разлагается при более низких температурах, чем слоистый гидроксохлорид эрбия. Кривая термического разложения двухкатионного слоистого гидроксохлорида эрбия-европия EuEr располагается между кривыми индивидуальных слоистых гидроксидов европия Eu\_MW и эрбия Er\_MW. Однако выше 700 °C слоистый гидроксохлорид европия Eu\_MW разлагается несколько позже слоистого гидроксохлорида эрбия Er\_MW. В то же время, ниже 700 °C кривая для пятикатионного образца HE\_Dy\_MW лежит между кривыми для образцов Eu\_MW и EuEr.



Третья стадия разложения образца HE\_Dy\_MW происходит примерно при тех же температурах, что и третья стадия разложения образца Er\_MW. Это означает, что высокоэнтропийные слоистые гидроксохлориды РЗЭ имеют схожую термическую стабильность в сравнении с низкоэнтропийными слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ. Данный вывод согласуется с ранее опубликованными данными для 8- и 5-катионных слоистых двойных гидроксидов [102], [105]. Таким образом, полученные в рамках данной диссертации данные подтверждают вывод о том, что высокоэнтропийные слоистые гидроксиды не следует классифицировать как энтропийно-стабилизированные [105].

С точки зрения термодинамики, энтропия реакции разложения  $\Delta S_{\text{decomp}}$  не подвержена существенному влиянию катионного состава соединения. Это связано с тем, что конфигурационная энтропия  $\Delta S_{\text{config}}$  дает равный вклад как в энтропию продуктов реакции ( $\text{REO}_{1.5}$ ), так и в энтропию исходных соединений ( $\text{REOCl}$  или  $\text{RE}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}$ ). Таким образом, температуры разложения низко- и высокоэнтропийных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ остаются фактически одинаковыми. Однако в ходе плавления происходит разрушение кристаллической решетки и образование жидкой фазы. В случае плавления конфигурационная энтропия  $\Delta S_{\text{config}}$  будет существенно различаться для индивидуальных и многокатионных исходных твердых фаз, но не для жидкофазных продуктов. Следовательно, разница между энтропией плавления  $\Delta S_{\text{melt}}$  индивидуальных и многокатионных соединений должна быть более выраженной. Действительно, на примере оксидов РЗЭ было показано, что высокоэнтропийные соединения имеют более высокие температуры плавления, чем низкоэнтропийные [100].

Таким образом, в данном разделе диссертационной работы было показано, что ГТМВ-синтез позволяет получать многокатионные твердые растворы замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, в том числе на основе 5 катионов РЗЭ с эквимольным соотношением РЗЭ. Показано выполнение правила Вегарда (наличие линейной зависимости между параметрами элементарной ячейки и средним радиусом катиона) для синтезированных многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Методами элементного РСМА-картирования в режимах РЭМ и ПРЭМ установлена гомогенность распределения РЗЭ на микронном и субмикронном масштабе. Установлено, что термическая стабильность пятикатионных твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ сопоставима с термической стабильностью одно- и двухкатионных слоистых гидроксохлоридов.

#### 4.3. Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и регидратация продуктов их отжига<sup>14</sup>

Согласно литературным данным (см. раздел 2.6.2), возможность регидратации продуктов термического разложения СГ РЗЭ зависит от температуры отжига. Однако другие факторы, определяющие возможность восстановления слоистой структуры, остаются неизученными. Данный раздел диссертационной работы посвящен подробному исследованию явления регидратации продуктов отжига с образованием СГ РЗЭ и восполняет указанные пробелы. Детальное исследование влияний термического разложения на возможность регидратации было проведено сначала на двух индивидуальных СГ РЗЭ, слоистом гидроксохлориде европия и слоистом гидроксохлориде иттрия как типичных представителей основных подгрупп ряда РЗЭ, а затем расширено на серию многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ с различным катионным составом.

Фазовый состав синтезированных индивидуальных слоистых гидроксохлоридов иттрия и европия был установлен методом РФА. Параметры элементарных ячеек синтезированных индивидуальных соединений, кристаллизующихся в пр. гр.  $P2_12_12$  [16], [90], были уточнены методом Ле Бейля (табл. 9). Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [90]. Из результатов полнопрофильного описания дифрактограмм следует, что полученные слоистые гидроксохлориды являются однофазными (рис. П6, Приложение). Дифрактограммы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ содержат серию рефлексов  $00l$ , характеризующих межслоевое расстояние [90]. Наиболее интенсивный рефлекс серии  $00l$  располагается в области углов  $2\theta \approx 10^\circ$ .

Таблица 9. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки индивидуальных слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu)

Образец	a, Å	b, Å	c, Å
LHY	12,678(6)	7,155(3)	8,432(5)
LHEu	12,909(1)	7,326(5)	8,449(9)

<sup>14</sup> Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Слоистые гидроксохлориды европия и иттрия: термическое разложение и регидратация», Теплоногова М.А., Коваленко А.С., Япрыцев 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%).

### 4.3.1. Основные стадии термического разложения индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Для установления закономерностей термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на первом этапе работы был проведен синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ индивидуального слоистого гидроксохлорида иттрия и индивидуального слоистого гидроксохлорида европия (рис. 62). По данным ТГА, для слоистого гидроксохлорида европия наблюдается небольшая потеря массы (~2%) при нагревании до 70 °С, что связано с удалением физически сорбированной воды. Расчеты потери массы для слоистого гидроксохлорида европия проводились с поправкой на указанное количество сорбированной воды. Основные стадии термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия LHY и слоистого гидроксохлорида европия LHEu совпадают.

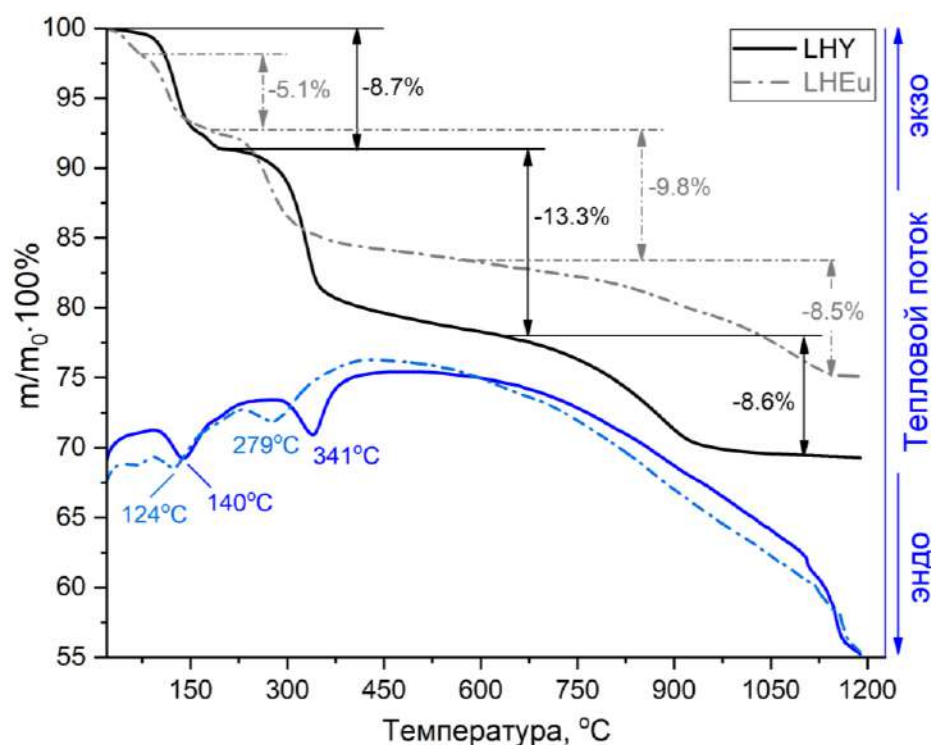
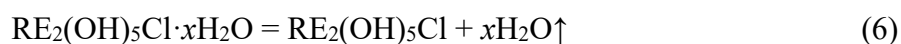


Рисунок 62. Результаты ТГА/ДСК слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY, сплошные линии) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu, пунктирные линии).

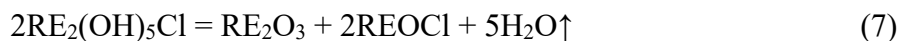
На первой стадии, до 150 °С, слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются с удалением кристаллизационной воды (символом «RE» обозначен Eu или Y):



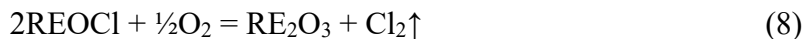
Согласно данным ТГА, содержание кристаллизационной воды составляет 5,1 масс.% в слоистом гидроксохлориде европия и 8,7 масс.% в слоистом гидроксохлориде иттрия. Следовательно, в случае слоистого гидроксохлорида европия  $x = 1,27$ , и состав этого

соединения можно записать как  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1,27\text{H}_2\text{O}$ ; для слоистого гидроксохлорида иттрия  $x = 1,58$  и его состав описывается формулой  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1,58\text{H}_2\text{O}$ .

На второй стадии разложения ( $150\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются до смеси оксида и оксохлорида РЗЭ:



Третья стадия разложения соответствует удалению хлора из оксохлорида РЗЭ:



Потеря массы на третьей стадии разложения слоистого гидроксохлорида европия и слоистого гидроксохлорида иттрия соотносится с расчетными значениями. Поскольку атомный вес иттрия ( $M = 89\text{ г/моль}$ ) почти в два раза меньше атомного веса европия ( $M = 152\text{ г/моль}$ ), потеря массы для слоистого гидроксохлорида иттрия (13,3%) заметно превышает потерю массы для слоистого гидроксохлорида европия (9,8%). Температура разложения на данной стадии растет с увеличением радиуса катиона РЗЭ, что согласуется с литературными данными [122]. В целом, наблюдаемое термическое поведение синтезированных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ совпадает с ранее опубликованными результатами для соединений этого класса [122] и подтверждает предполагаемый состав.

Таким образом, при разложении слоистых гидроксохлоридов РЗЭ можно выделить три основных стадии: до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в системе существует индивидуальный слоистый гидроксохлорид; между  $150\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  сосуществуют, предположительно, оксохлорид и оксид РЗЭ; после третьего этапа разложения в системе остается только оксид РЗЭ. Границы третьего температурного диапазона заметно отличаются для разных РЗЭ: оксохлорид иттрия полностью разрушается уже к  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ; оксохлорид европия сохраняется до температур  $1150\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.3.2. Влияние температуры отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность регидратации продуктов отжига в растворе хлорида натрия**

Для изучения составов продуктов отжига и регидратации слоистых гидроксохлоридов РЗЭ образцы подвергали отжигу при различных температурах ( $100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$ ) с изотермической выдержкой в течение 2 ч и затем исследовали методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии.

##### *Отжиг и регидратация слоистого гидроксохлорида европия*

После отжига слоистого гидроксохлорида европия при  $100\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч на дифрактограммах продуктов присутствуют рефлексы в области  $2\theta \approx 10^\circ$  (рис. 63, а), что свидетельствует о сохранении слоистой структуры. Смещение данного рефлекса в область меньших углов  $2\theta$  с увеличением температуры отжига указывает на незначительное

изменение межслоевого расстояния, связанное с удалением кристаллизационной воды. Уширение рефлексов на дифрактограммах продуктов отжига при 300–600 °С по сравнению с дифрактограммой исходного слоистого гидроксохлорида европия может свидетельствовать о возникновении микронапряжений в кристаллитах и искажении кристаллической структуры, вызванного удалением кристаллизационной воды. В результате отжига при температурах выше 300 °С формируются продукты, на дифрактограммах которых, помимо рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида, присутствуют рефлексы кубического оксида европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 34-392, пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ) в области  $2\theta$  20–22°, 27–29° и 47–48°. При температурах отжига  $\geq 700$  °С получены продукты, на дифрактограммах которых отсутствует рефлекс в области  $2\theta \approx 10^\circ$ , что свидетельствует о коллапсе слоистой структуры. После отжига при 700 и 800 °С слоистая фаза гидроксохлорида европия полностью исчезает, и в системе остаются только оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и тетрагональный оксохлорид европия  $\text{EuOCl}$  (PDF2 № 85-842, пр. гр.  $P4/nmm$ ). Оксохлорид европия, в свою очередь, разлагается при температуре 1150 °С в присутствии кислорода воздуха до однофазного хорошо закристаллизованного кубического  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

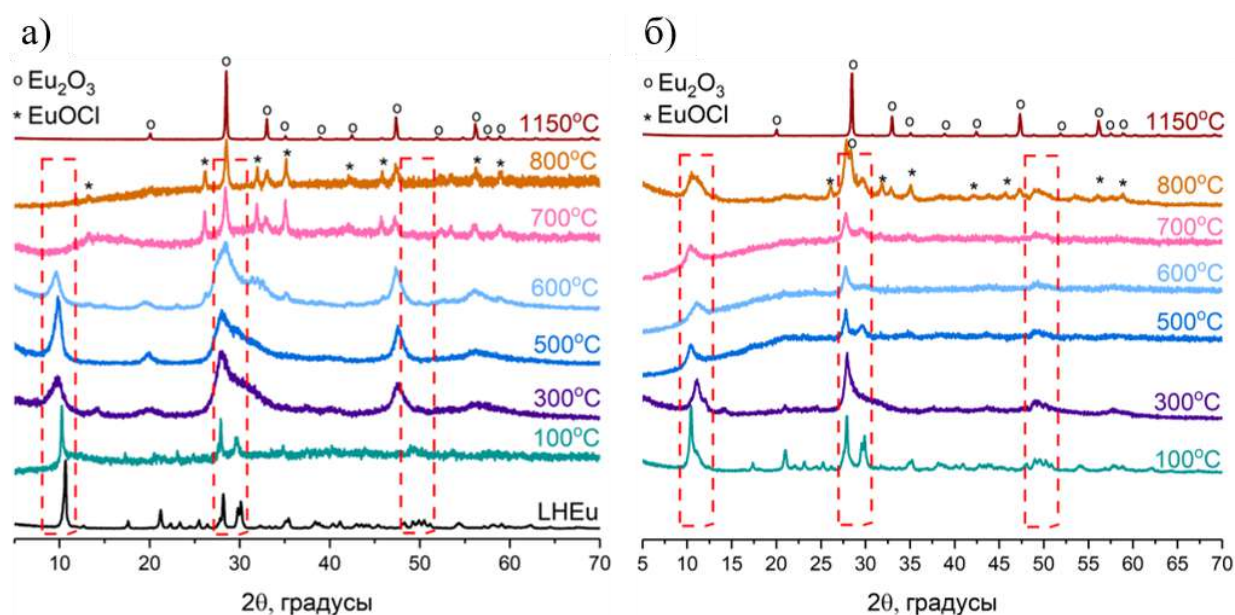


Рисунок 63. Дифрактограммы а) слоистого гидроксохлорида европия («LHEu») и продуктов его отжига при 100–1150 °С в течение 2 ч; б) продуктов взаимодействия водного раствора  $\text{NaCl}$  с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктиром выделены области, в которых присутствуют рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

В результате взаимодействия с раствором  $\text{NaCl}$  продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 800 °С, были получены образцы, дифрактограммы которых содержат рефлекс в области  $2\theta \approx 10^\circ$  (рис. 63, б). Наличие указанного рефлекса может свидетельствовать о формировании

слоистого гидроксохлорида европия, т.е. о восстановлении слоистой структуры. На дифрактограммах образцов, подвергавшихся отжигу при 300–600 °С и взаимодействию с раствором NaCl при комнатной температуре, присутствуют только рефлексы слоистого гидроксохлорида европия. В образцах, подвергнутых отжигу при 700–800 °С, 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 °С был получен однофазный оксид европия, который не взаимодействует с раствором NaCl, т.е. после разложения слоистого гидроксохлорида европия при высоких температурах (>800 °С) продукт отжига становится химически инертным.

Изменение состава слоистого гидроксохлорида РЗЭ в результате отжига и последующей регидратации подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 64). ИК-спектр слоистого гидроксохлорида европия содержит полосы колебаний молекул воды при  $\sim 1660\text{ см}^{-1}$  и гидроксо-групп в области  $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  [212], связи Eu-O в области до  $800\text{ см}^{-1}$ , а также карбонатных групп около  $1500\text{ см}^{-1}$ . Полосы около  $1100\text{ см}^{-1}$  могут отвечать колебаниям карбонатных групп или колебаниям связи Eu-OH [212]. В ИК-спектре продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 600 °С отсутствуют колебания, соответствующие гидроксо-группам и молекулам воды, что свидетельствует о полной дегидратации гидроксохлорида европия. Полосы в ИК-спектре продукта взаимодействия с раствором NaCl соответствуют полосам в спектре исходного слоистого гидроксохлорида европия, что подтверждает регидратацию продукта отжига до слоистого гидроксохлорида.

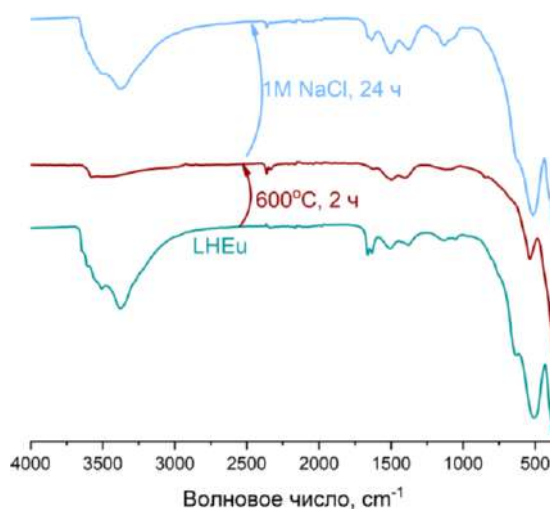


Рисунок 64. ИК-спектры слоистого гидроксохлорида европия, продукта его отжига при 600 °С в течение 2 ч и продукта последующей регидратации.

Выводы, сделанные из данных РФА, подтверждаются результатами КР-спектроскопии (рис. 65). КР-спектр продукта отжига при 600 °С существенно отличается от КР-спектра

исходного слоистого гидроксохлорида европия (рис. 65, а). КР-спектр продукта отжига при 700 °С содержит полосы колебаний при 120  $\text{см}^{-1}$ , 180  $\text{см}^{-1}$ , 360  $\text{см}^{-1}$  и 490  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие полосам колебаний в оксохлоридах РЗЭ [227], а также полосу при 385  $\text{см}^{-1}$ , отвечающую колебаниям связи Eu-O [228] (рис. 65, а). Эти данные подтверждают результаты РФА, согласно которым продукт отжига слоистого гидроксохлорида европия при 700 °С в течение 2 ч состоит из смеси оксида и оксохлорида европия. КР-спектр продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 1150 °С соответствует КР-спектру оксида европия [229], что также согласуется с результатами РФА (см. рис. 63, а).

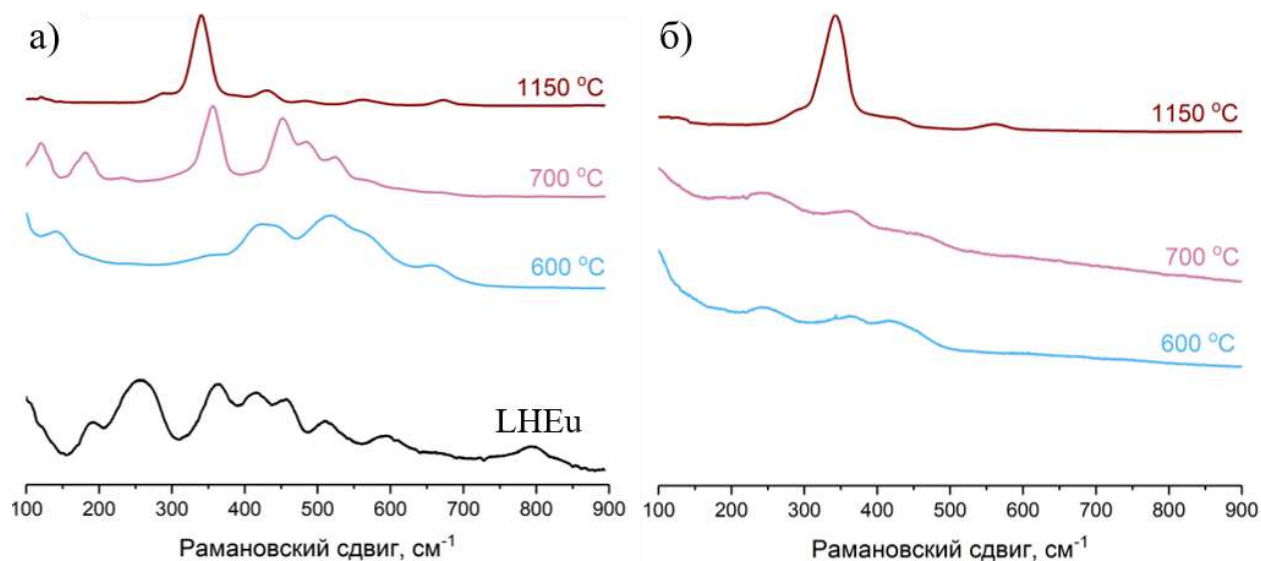


Рисунок 65. КР-спектры а) слоистого гидроксохлорида европия и продуктов его отжига; б) продуктов регидратации.

В КР-спектрах образцов, подвергавшихся отжигу при 600–700 °С, после взаимодействия с растворами NaCl появляются три малоинтенсивных полосы поглощения около 250  $\text{см}^{-1}$ , 380  $\text{см}^{-1}$  и 420  $\text{см}^{-1}$  (рис. 65, б), что соответствует основным полосам в КР-спектре исходного слоистого гидроксохлорида европия (рис. 65, а) и подтверждает регидратацию этих образцов. КР-спектр образца однофазного оксида европия, полученного отжигом при 1150 °С слоистого гидроксохлорида европия, в результате взаимодействия оксида с растворами NaCl не изменяется, что указывает на отсутствие регидратации до слоистого гидроксохлорида европия и согласуется с результатами РФА (см. рис. 63, б).

Таким образом, восстановление слоистой структуры в результате регидратации возможно для слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу в течение 2 ч до температур, не превышающих 800 °С, когда в системе сохраняется оксохлорид европия.



*Отжиг и регидратация слоистого гидроксохлорида иттрия*

Как было показано выше (см. рис. 62), температурные диапазоны различных стадий термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия несколько отличаются от температурных диапазонов разложения слоистого гидроксохлорида европия. В связи с этим, отдельная серия экспериментов была посвящена установлению фазового состава продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия при различных температурах отжига.

Дифрактограммы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 300–600 °С соответствуют смеси слоистого гидроксохлорида иттрия, тригонального оксохлорида иттрия  $\text{YOCl}$  (PDF2 № 77-2268, пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) и кубического оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 41-1105, пр. гр.  $Ia\bar{3}$ , рис. 66, а). Идентификация полученных фаз затруднена из-за перекрывания рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида иттрия и образующегося тригонального оксохлорида иттрия в области 9–10° 2 $\theta$ . Отметим, что наличие у оксохлорида иттрия двух полиморфных модификаций, тетрагональной (пр. гр.  $P4/nmm$ ) и тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [230], отличает его от оксохлорида европия, который существует только в тетрагональной модификации (пр. гр.  $P4/nmm$ ) [231]. Слоистый гидроксохлорид иттрия, подвергнутый отжигу при 700 °С, по-видимому, уже не содержит фазы слоистого гидроксохлорида иттрия, и в системе присутствуют только оксохлорид ( $\text{YOCl}$ ) и оксид ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), причем содержание оксохлорида иттрия минимально: рефлексy этой фазы имеют крайне низкую интенсивность. В отличие от оксохлорида европия, оксохлорид иттрия полностью разлагается до оксида уже при 800 °С. Продукт отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 800–1150 °С представляет собой чистый оксид  $\text{Y}_2\text{O}_3$  без примесей оксохлорида  $\text{YOCl}$ . Результаты РФА продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия согласуются с нашими предположениями о стадиях разложения по данным ТГА и подтверждают, что слоистый гидроксохлорид иттрия разлагается при более низких температурах, чем слоистый гидроксохлорид европия.

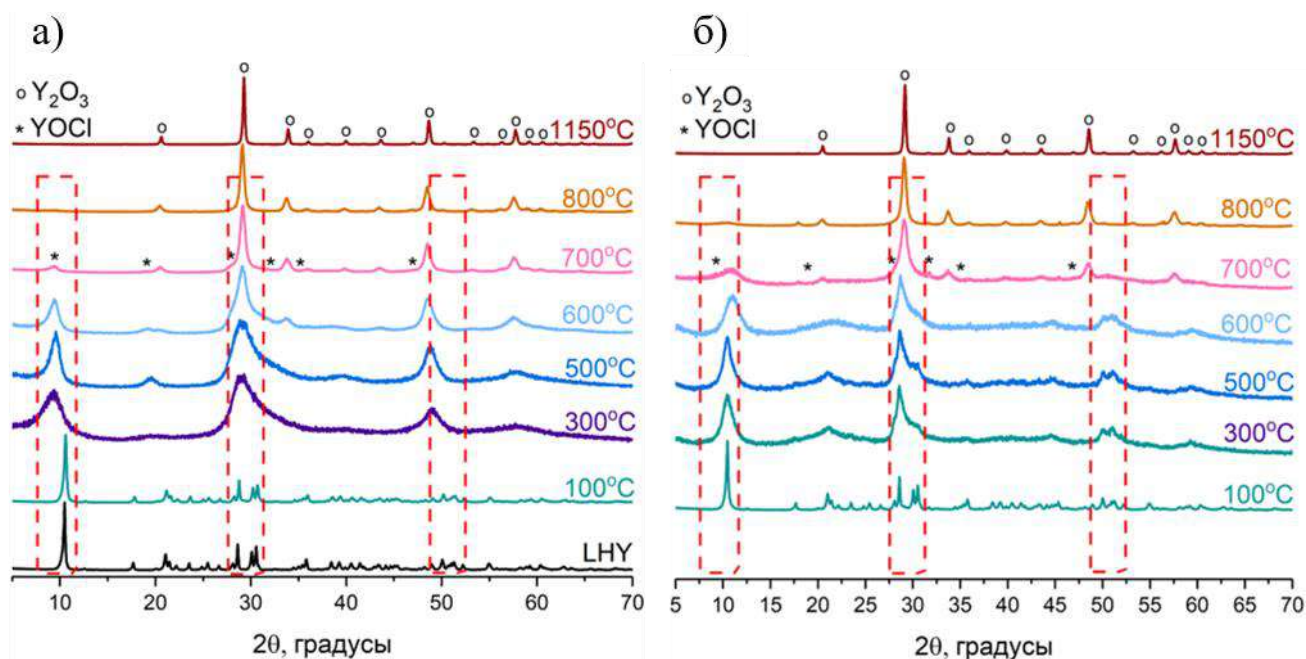


Рисунок 66. Дифрактограммы а) слоистого гидроксохлорида иттрия («LHY») и продуктов его отжига при 100–1150 °С в течение 2 ч; б) продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктиром выделены области, в которых присутствуют рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида иттрия.

В результате взаимодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 700 °С, были получены продукты, на дифрактограммах которых присутствует рефлекс в области  $2\theta \approx 10^\circ$ , что свидетельствует о формировании фазы слоистого гидроксохлорида иттрия (рис. 66, б). После отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при более высоких температурах (800–1150 °С) взаимодействие с NaCl не происходит, что связано, по-видимому, с полным разложением оксохлорида иттрия, присутствия которого необходимо для образования слоистого гидроксохлорида [122].

КР-спектр продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 600 °С содержит полосы колебаний при  $110\text{ см}^{-1}$ ,  $160\text{ см}^{-1}$ ,  $360\text{ см}^{-1}$  и  $470\text{ см}^{-1}$  (рис. 67, а), соответствующие полосам колебаний в оксохлоридах РЗЭ [227]. КР-спектры продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 700 °С и выше совпадают с КР-спектрами оксида иттрия [232]. КР-спектры образцов, полученных взаимодействием продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 600–700 °С с растворами NaCl, содержат малоинтенсивные полосы (рис. 67, б), которые, тем не менее, повторяют основной набор полос КР-спектра исходного слоистого гидроксохлорида (рис. 67, а), что указывает на регидратацию последнего. КР-спектр оксида иттрия, полученного отжигом слоистого гидроксохлорида иттрия при 1150 °С, не изменяется после взаимодействия этого образца с раствором NaCl, что говорит об

отсутствии регидратации. В целом, результаты КР-спектроскопии подтверждают выводы, сделанные по данным РФА (рис. 66).

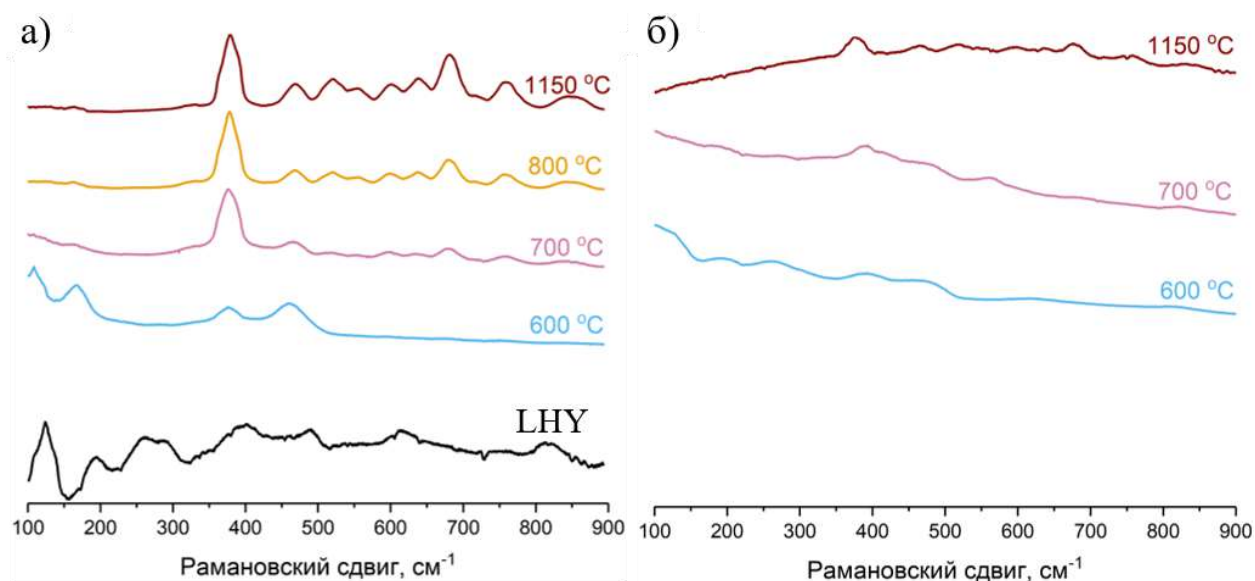


Рисунок 67. КР-спектры а) слоистого гидроксохлорида иттрия и продуктов его отжига; б) продуктов регидратации.

Таким образом, 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.

#### 4.3.3. Влияние продолжительности отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность регидратации продуктов отжига в растворе хлорида натрия

Для установления влияния продолжительности отжига на возможность регидратации слоистых гидроксохлоридов РЗЭ была проведена серия экспериментов с отжигами слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия в течение 24 ч. Полученные результаты сравнивали с результатами отжига в течение 2 ч (см. раздел 4.3.2).

##### *Отжиг и регидратация слоистого гидроксохлорида европия*

По данным РФА, при увеличении продолжительности отжига до 24 ч фаза слоистого гидроксохлорида европия отсутствует в продуктах термического разложения выше 500 °C

(рис. 68, а), в то время как при продолжительности отжига, равной 2 ч, эта фаза сохранялась вплоть до 600 °С (см. рис. 63, а).

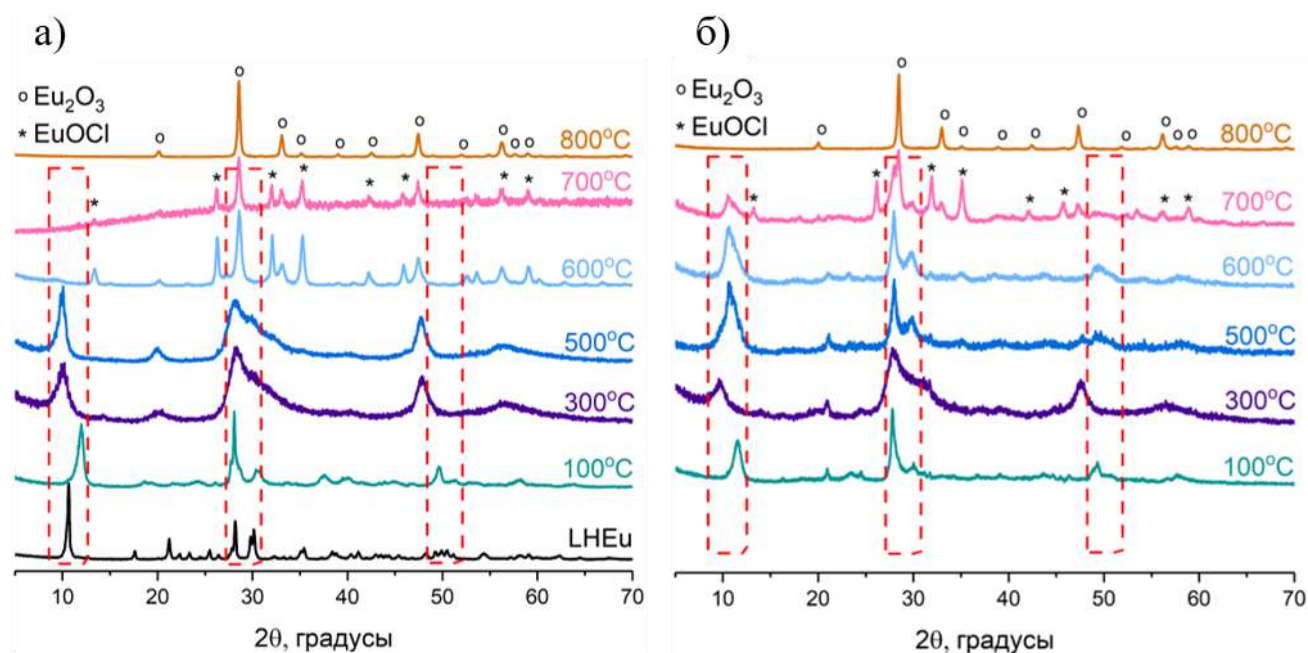


Рисунок 68. Дифрактограммы а) слоистого гидроксохлорида европия («LfEu») и продуктов его отжига при 100–800 °С в течение 24 ч; б) продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктиром выделены области, в которых присутствуют рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

На дифрактограммах продуктов 24-часового отжига при 100–700 °С слоистого гидроксохлорида европия после взаимодействия с раствором NaCl присутствуют рефлексы, отвечающие фазе слоистого гидроксохлорида европия (рис. 68, б). Взаимодействие с раствором NaCl оказывается возможным, поскольку в продуктах отжига присутствовал оксохлорид европия (рис. 68, а). Образование чистого оксида европия (см. реакцию 8) в результате отжига при 800 °С 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 °С до 700 °С (см. рис. 63, б).

#### *Отжиг и регидратация слоистого гидроксохлорида иттрия*

Аналогичная серия экспериментов с увеличенной продолжительностью отжига (24 ч) была проведена и для слоистого гидроксохлорида иттрия. Дифрактограммы продуктов отжига при 300–500 °С в течение 24 ч содержат рефлексы слоистого гидроксохлорида иттрия, тригонального оксохлорида иттрия и кубического оксида иттрия (рис. 69, а). Как и в случае двухчасовых отжигов, совпадение положения основных рефлексов слоистого

гидроксохлорида и оксохлорида иттрия затрудняет фазовый анализ. Отжиг при 600 °С в течение 24 ч приводит к образованию смеси оксида и оксохлорида иттрия. Продукты отжигов слоистого гидроксохлорида иттрия при 700–800 °С представляют собой кубический (пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ) оксид  $Y_2O_3$ . Таким образом, увеличение продолжительности отжига от 2 ч до 24 ч привело к снижению температуры разложения слоистого гидроксохлорида иттрия до однофазного оксида иттрия с 800 °С до 700 °С.

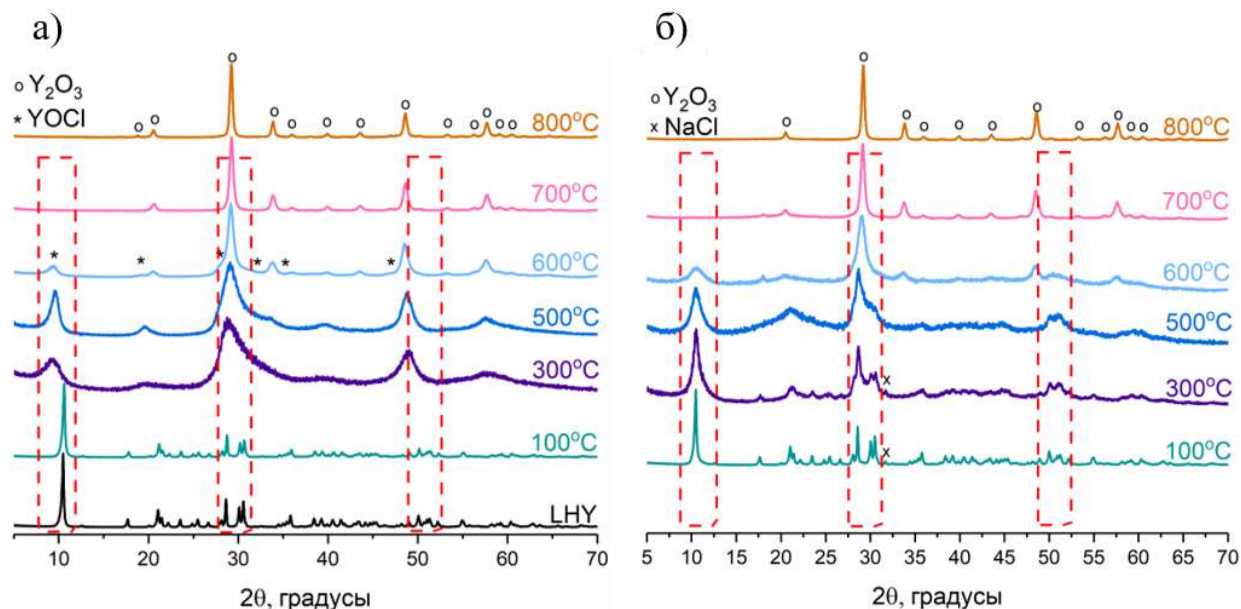


Рисунок 69. Дифрактограммы а) слоистого гидроксохлорида иттрия («LHY») и продуктов его отжига при 100–800 °С в течение 24 ч; б) продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктиром выделены области, в которых присутствуют рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида иттрия.

На дифрактограммах образцов, подвергавшихся отжигу при 300–600 °С с последующим взаимодействием с раствором NaCl, присутствуют рефлексы в области  $2\theta \approx 10^\circ$  и  $\approx 50^\circ$ , что свидетельствует о восстановлении слоистой структуры (рис. 69, б). Продукты отжигов при 700–800 °С 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 °С до 600 °С.

#### 4.3.4. Влияние температуры и продолжительности отжига на морфологию частиц слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Согласно данным РЭМ, частицы слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия имеют схожую пластинчатую морфологию, характерную для слоистых гидроксидов (рис. 70–71).



Латеральный размер частиц составил 1–3 мкм, толщина – 10–30 нм. Продукты отжига слоистого гидроксохлорида европия при температурах до 800 °С включительно (при выдержке в течение 2 ч) состоят из пластинчатых частиц и, в целом, сохраняют морфологию исходных слоистых гидроксохлоридов. Повышение температуры до 1150 °С приводит к протеканию процессов спекания. Увеличение продолжительности отжига от 2 до 24 часов приводит к тому, что спекание становится заметным уже при 800 °С. Отметим, что спекание пластинчатых частиц может являться дополнительным препятствием для образования слоистого гидроксохлорида европия в ходе взаимодействия продуктов отжига с раствором NaCl, что подтверждается результатами РФА: отжиг при 800 °С в течение 24 ч приводит к получению оксида европия, и образования слоистого гидроксохлорида в результате его регидратации не происходит (см. рис. 68, б). По данным РЭМ, в результате взаимодействия с раствором NaCl частицы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия разрушаются и агрегируют, их пластинчатая морфология становится менее выраженной.

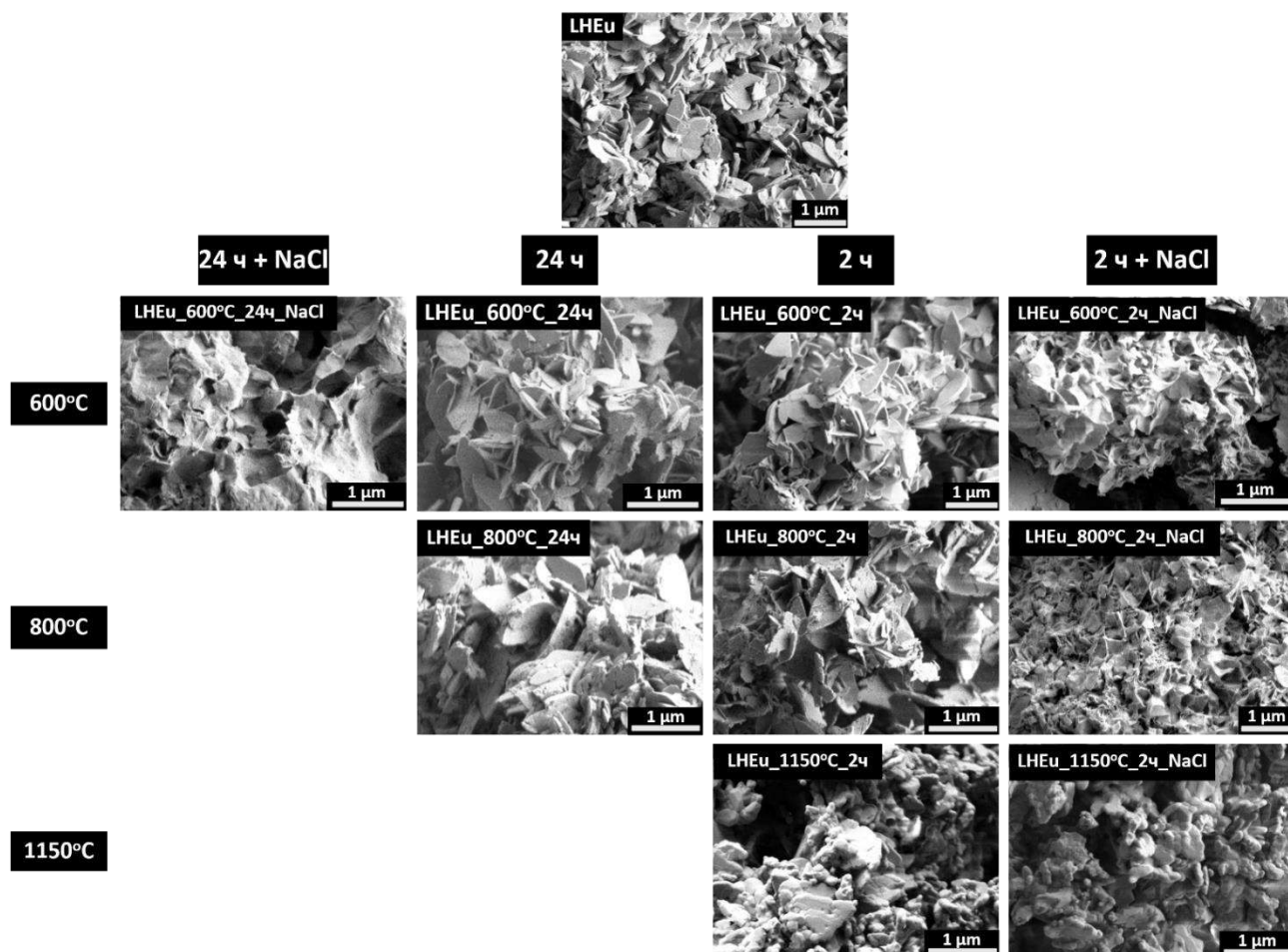


Рисунок 70. РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.



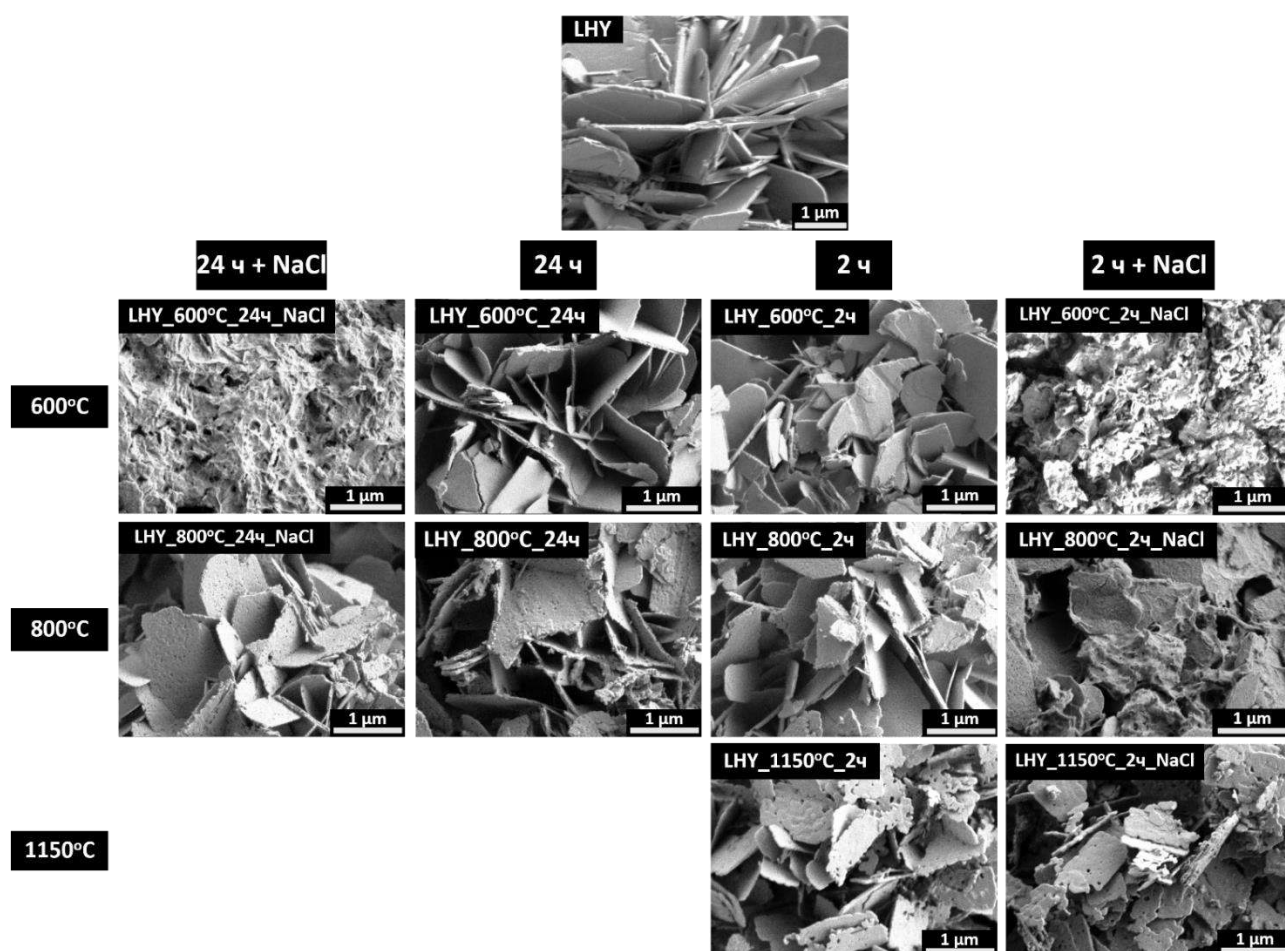


Рисунок 71. РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.

Морфология частиц слоистого гидроксохлорида иттрия в результате отжигов и взаимодействия с раствором NaCl меняется схожим образом (рис. 71). Продукты отжига при температурах до 600 °C состоят из пластинчатых частиц, то есть сохраняют морфологию частиц слоистого гидроксохлорида. При нагреве до 700 °C и выдержке в течение 2 ч в частицах образуются поры. Так же, как и в случае слоистого гидроксохлорида европия, после взаимодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергавшегося отжигу до 600 °C, пластинчатая морфология становится продукта менее выражена, частицы выглядят сильно агрегированными. Морфология частиц, подвергавшихся отжигу при высоких температурах (800–1150 °C), в результате взаимодействия с раствором NaCl не изменяется, что согласуется с данными РФА (рис. 66, 69), согласно которым продукты взаимодействия с раствором NaCl не отличаются по составу от продуктов отжига и представляют собой оксид иттрия.

#### 4.3.5. Химический анализ продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Согласно данным РСМА, соотношение  $\text{Eu}:\text{Cl}$  в исходном слоистом гидроксохлориде европия соответствует составу  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1,27\text{H}_2\text{O}$  (табл. 10). В образцах, подвергавшихся отжигу при 500–600 °С в течение 2 ч, соотношение  $\text{Eu}:\text{Cl}$  отвечает слоистому гидроксохлориду  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , который еще может существовать в этом диапазоне температур (см. рис. 63, а), либо стехиометрической смеси  $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 2\text{EuOCl}$ , которая образуется в результате разложения слоистого гидроксохлорида европия (см. реакцию 7). В результате удаления хлора из системы при 800 °С (см. реакцию 8) происходит значительное увеличение соотношения  $\text{Eu}:\text{Cl}$  в продукте отжига. При 1150 °С происходит полное удаление хлора, т.е. полное разложение оксохлорида европия до оксида, что хорошо согласуется с результатами РФА (см. рис. 63, а), КР-спектроскопии (см. рис. 65, а) и ТГА (см. рис. 62).

Таблица 10. Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, ч	Соотношение $\text{Eu} : \text{Cl}$			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHEu)	—	2,4 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2,3 : 1	~2 : 1	2,5 : 1	~2 : 1
	24	—		2,8 : 1	
600	2	2,2 : 1		2,2 : 1	
	24	2,6 : 1		2,9 : 1	
700	2	—		2,9 : 1	
800	2	5,0 : 1	$\infty$	3,8 : 1	$\infty$
	24	57,3 : 1		—	
1150	2	$\infty$		—	

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига при 500–700 °С слоистого гидроксохлорида европия соотношение  $\text{Eu} : \text{Cl}$  практически не изменяется. В образце, полученном в результате взаимодействия продукта отжига при 800 °С слоистого гидроксохлорида европия с раствором NaCl, соотношение  $\text{Eu} : \text{Cl}$  несколько снижается, что косвенно свидетельствует об образовании слоистого гидроксохлорида европия и согласуется с

данными РФА и КР-спектроскопии о фазовом составе продуктов взаимодействия с раствором NaCl (см. рис. 63, б и рис. 65, б).

В результате отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при температурах выше 600 °C зафиксировано увеличение соотношения Y : Cl, что свидетельствует о начале стадии удаления хлорид-анионов (табл. 11). Значительное увеличение соотношения Y : Cl при температурах выше 800 °C происходит вследствие полного разложения оксохлорида иттрия до оксида, что хорошо согласуется с данными РФА (см. рис. 66, а и 69, а) и КР-спектроскопии (см. рис. 67, а). В продукте отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 1150 °C хлор не обнаружен, что подтверждает формирование индивидуального оксида иттрия при этой температуре, установленное по данным РФА (см. рис. 66, а) и КР-спектроскопии (см. рис. 67).

Таблица 11. Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °C	Продолжительность отжига, ч	Соотношение Y : Cl			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHY)	—	2,1 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2,1 : 1	~2 : 1	—	~2 : 1
600	24	11,5 : 1		5,5 : 1	
800	2	29,4 : 1	∞	3,8 : 1	∞
	24	428 : 1		383 : 1	
1150	2	∞		—	

Соотношение Y : Cl в образцах после взаимодействия продуктов отжига при 600–800 °C с раствором NaCl незначительно уменьшается. В продукте взаимодействия с раствором NaCl образца, подвергавшегося отжигу при 1150 °C, хлор отсутствует. Этот результат согласуется с тем, что продукт отжига при 1150 °C не вступает в реакцию регидратации и, по данным РФА и КР-спектроскопии, представляет собой оксид иттрия (см. рис. 66, б и рис. 67, б).

Результаты РФА, КР-спектроскопии, РСМА и ТГА, характеризующие химический и фазовый состав продуктов отжига и взаимодействия с раствором NaCl слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия, обобщены в табл. 12–13. Образование слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в результате взаимодействия с раствором NaCl возможно только в том

случае, если в продуктах отжига присутствует оксохлорид РЗЭ. Отметим, что принципиальная возможность получения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в результате взаимодействия соответствующих оксохлоридов с водой при комнатной температуре была ранее показана Ли и соавт. [122]. Таким образом, описанный в литературе “эффект памяти” СГ РЗЭ заключается в химическом взаимодействии оксохлорида РЗЭ с водой, что согласуется с выводами, приведенными в работах, посвященных регидратации продуктов отжига СДГ [128].

Таблица 12. Фазовый состав продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °C						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$			$\text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$		$\text{Eu}_2\text{O}_3$
	24					$\text{Eu}_2\text{O}_3$		—
LHY	2	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$					
	24						$\text{Y}_2\text{O}_3$	—

Таблица 13. Фазовый состав образцов после регидратации продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °C						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$					$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + (\text{EuOCl}) + \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
	24					$\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{EuOCl} + \text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	—
LHY	2	$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$				$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$		
	24				$\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{YOCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$		—

Интересно отметить, что оксохлориды РЗЭ (как тетрагональной, так и тригональной модификаций) и слоистые гидроксохлориды РЗЭ обладают схожей кристаллической

структурой. Во-первых, в структурах оксохлоридов РЗЭ можно выделить слои хлорид-анионов, аналогичные анионным слоям в структуре слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Во-вторых, КЧ РЗЭ в слоистых гидроксохлоридах РЗЭ (8–9) близки к КЧ РЗЭ в тетрагональных (9) и тригональных (7) оксохлоридах. Указанные сходства могут способствовать протеканию реакций гидратации оксохлоридов РЗЭ с формированием соответствующих гидроксохлоридов и позволяют предположить топотактическую природу таких реакций. В отличие от слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и оксохлоридов РЗЭ, оксиды РЗЭ имеют кубическую кристаллическую структуру, а КЧ РЗЭ в оксидах составляет 6. По-видимому, существенные структурные различия являются одной из причин невозможности гидратации оксидов РЗЭ до слоистых гидроксидов РЗЭ.

#### **4.3.6. Возможность регидратации продуктов отжига слоистых гидроксонитратов РЗЭ**

С целью подтверждения определяющей роли оксохлорида РЗЭ в процессе взаимодействия продуктов отжига с раствором NaCl были проведены дополнительные эксперименты по регидратации продуктов отжига слоистых гидроксонитратов европия и иттрия. Согласно результатам РФА, в результате термического разложения слоистых гидроксонитратов европия и иттрия при 600 °С в течение 2 ч были получены однофазные оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 34-1392) и оксид иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 41-1105), соответственно (рис. 72). Взаимодействие полученных оксидов с 1 М раствором нитрата натрия не приводит к восстановлению исходной слоистой структуры. Как было показано выше, в аналогичных условиях отжига слоистые гидроксохлориды европия и иттрия разлагались до смеси соответствующих оксидов и оксохлоридов и были способны восстанавливать слоистую структуру в результате взаимодействия с раствором NaCl. Наблюдаемое различие в способности к взаимодействию с растворами неорганических солей между продуктами термического разложения слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ подтверждает наше предположение о том, что для успешного восстановления слоистой структуры СГ РЗЭ важно присутствие в составе продуктов разложения оксохлоридов РЗЭ.

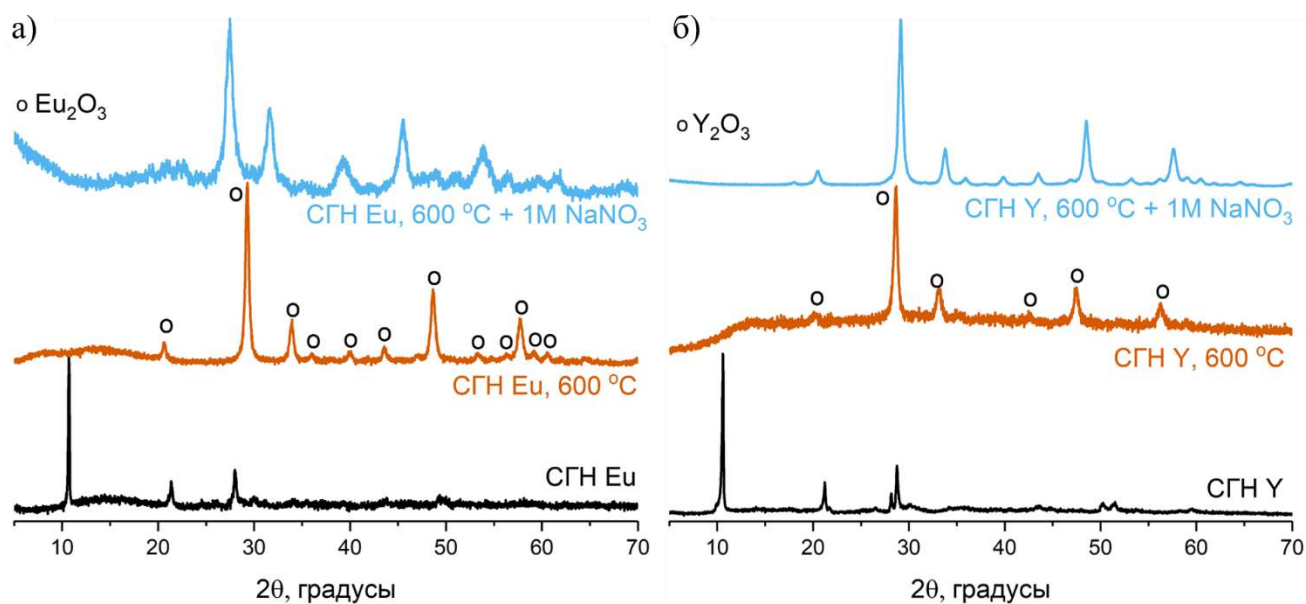


Рисунок 72. Дифрактограммы исходных слоистых гидроксонитратов (СГН) европия (а) и иттрия (б), продуктов их отжига при 600 °С с выдержкой в 2 ч (рефлексы оксидов отмечены символом “о”) и продуктов последующего взаимодействия с 1 М раствором  $\text{NaNO}_3$ .

#### 4.3.7. Многократная дегидратация-регидратация индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Циклирование реакций дегидратации-регидратации используется для регенерации сорбентов на основе слоистых гидроксидов переходных металлов [233]. С целью изучения возможности многократной дегидратации-регидратации слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия был проведен эксперимент, включавший три цикла отжига и регидратации (взаимодействия с раствором  $\text{NaCl}$ ). Согласно результатам РФА, после отжига продукта регидратации (т.е. после термического разложения в ходе второго цикла) интенсивность рефлекса в области  $2\theta \approx 10^\circ$  на дифрактограммах обоих слоистых гидроксохлоридов снижается, но повторная регидратация позволяет восстановить слоистую структуру и гидроксохлорида европия, и гидроксохлорида иттрия (рис. 73). При последующем отжиге (в третьем цикле) рефлекс в области  $2\theta \approx 10^\circ$  практически полностью пропадает, в качестве продуктов образуются оксиды европия и иттрия. После регидратации в ходе третьего цикла все еще возможно получение слоистого гидроксохлорида европия (рис. 73, а), однако слоистый гидроксохлорид иттрия практически не образуется (рис. 73, б).



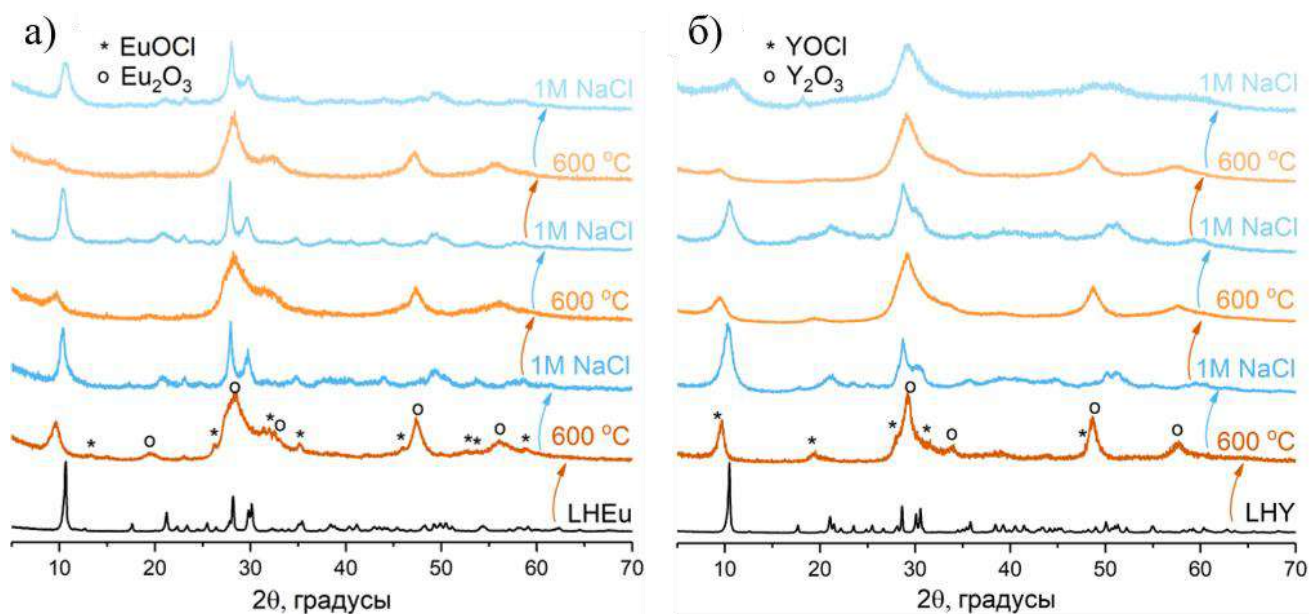


Рисунок 73. Дифрактограммы продуктов многократных отжигов (600 °С, 2 ч) и взаимодействий с раствором NaCl для а) слоистого гидроксохлорида европия LHEu и б) слоистого гидроксохлорида иттрия LHY.

Снижение способности к регенерации после нескольких циклов дегидратации-регидратации в случае слоистого гидроксохлорида иттрия может быть объяснено постепенным разложением оксохлорида, в отсутствие которого невозможна реакция образования слоистого гидроксохлорида в процессе взаимодействия с раствором NaCl. Отметим, что СДГ демонстрируют схожую способность к циклированию, то есть выдерживают 3 цикла отжига-регидратации, в ходе которых доля оксида в продуктах отжига и регидратации увеличивается [136].

#### 4.3.8. Возможность регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Как было показано выше, температуры около 600–700 °С являются граничными в плане сохранения способности продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксидов иттрия и европия к регидратации. Для определения граничных условий регидратации продуктов термического разложения многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ были проведены отжики серии многокатионных слоистых гидроксохлоридов: трехкатионного EuErGd, четырехкатионного YEuErGd и пятикатионного HE\_Dy\_MW (содержащего  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ), состав и свойства которых подробно описаны в разделе 4.2. Отжики осуществляли в условиях наиболее высоких температур, после которых сохранялась возможность регидратации индивидуального слоистого гидроксохлорида европия, т.е. при 600 °С в течение

24 ч и при 700 °С в течение 2 ч. Эксперименты по регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ проводили в тех же условиях, что и для индивидуальных слоистых гидроксохлоридов – взаимодействием с 1 М раствором NaCl при 25 °С и постоянном перемешивании.

По данным РФА, в результате отжигов многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в выбранных условиях получены многокатионные оксиды РЗЭ, кристаллизующиеся в пр. гр.  $Ia\bar{3}$  (рис. 74, а). Рефлексы оксохлоридов РЗЭ на полученных дифрактограммах отсутствуют. После взаимодействия продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов с 1 М растворами NaCl были зарегистрированы дифрактограммы, содержащие рефлексы оксидов РЗЭ и, в некоторых случаях, рефлексы NaCl, оставшегося в образцах из-за недостаточной промывки (рис. 74, б). Рефлексы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на дифрактограммах продуктов взаимодействия с растворами NaCl не обнаружены, что указывает на невозможность регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов после отжига при 600 °С в течение 24 ч или при 700 °С в течение 2 ч. Напомним, что при таких условиях отжига продукты термического разложения индивидуального слоистого гидроксохлорида европия способны к регидратации, а продукты термического разложения индивидуального слоистого гидроксохлорида иттрия – нет (см. разделы 4.3.2–4.3.5). По аналогии с индивидуальными слоистыми гидроксохлоридами иттрия и европия можно предположить, что отсутствие оксохлоридов РЗЭ в продуктах отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ делает невозможным их регидратацию. Отметим, что по данным ТГА, третья стадия термического разложения пятикатионного слоистого гидроксохлорида HE\_Dy\_MW, отвечающая разложению оксохлорида до оксида РЗЭ, начинается заметно раньше, чем третья стадия разложения индивидуальных слоистых гидроксохлоридов европия и эрбия (см. рис. 61). В то же время, температуры третьей стадии разложения пятикатионного слоистого гидроксохлорида HE\_Dy\_MW сопоставимы с температурами третьей стадии разложения индивидуального слоистого гидроксохлорида иттрия (см. рис. 62). В целом, из представленных результатов следует, что в выбранных условиях отжига многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ (EuErGd, YEuErGd, HE\_Dy\_MW) полностью разлагаются до оксидов и регидратация этих продуктов отжига невозможна.

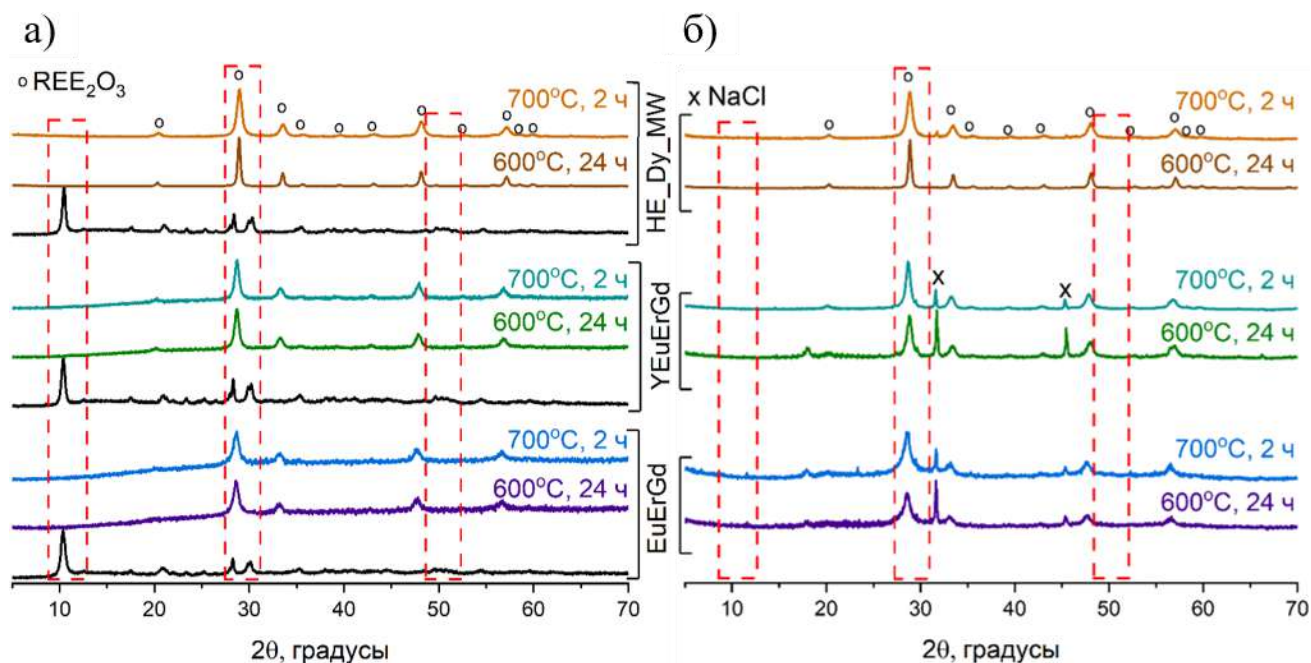


Рисунок 74. Дифрактограммы а) многокатионных слоистых гидроксочлоридов EuErGd, YEuErGd, HE\_Dy\_MW (черные линии) и продуктов их отжига при 600 °С в течение 24 ч либо при 700 °С в течение 2 ч; б) образцов после взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига многокатионных слоистых гидроксочлоридов РЗЭ. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фаз слоистых гидроксочлоридов РЗЭ.

В связи с вышесказанным, было принято решение снизить температуру отжига многокатионных слоистых гидроксочлоридов РЗЭ до 500 °С. Выдержка при выбранной температуре составляла 2 ч. Для этой серии экспериментов были выбраны пятикатионные слоистые гидроксочлориды РЗЭ HE\_Dy\_MW, HE\_Sm\_MW, EuGdYSmDy\_MW, а также два двухкатионных слоистых гидроксочлорида РЗЭ – EuEr и EuY. Фазовый состав продуктов отжига был изучен методом РФА (рис. 75, а). Дифрактограммы продуктов отжига при 500 °С всех двух- и пятикатионных слоистых гидроксочлоридов содержат рефлексы оксида РЗЭ (пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ). Кроме того, на дифрактограммах присутствуют рефлексы, которые можно отнести либо к уширенным рефлексам исходных слоистых гидроксочлоридов, либо к рефлексам тригональной модификации оксочлоридов РЗЭ (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ). Провести однозначное сопоставление оказывается невозможно из-за совпадения положений наиболее интенсивных рефлексов этих фаз и из-за существенного уширения рефлексов вследствие аморфизации образцов в результате отжига. Вполне вероятно, что в продуктах отжига при выбранной температуре могут присутствовать все три фазы одновременно – оксида, оксочлорида и исходного слоистого гидроксочлорида.

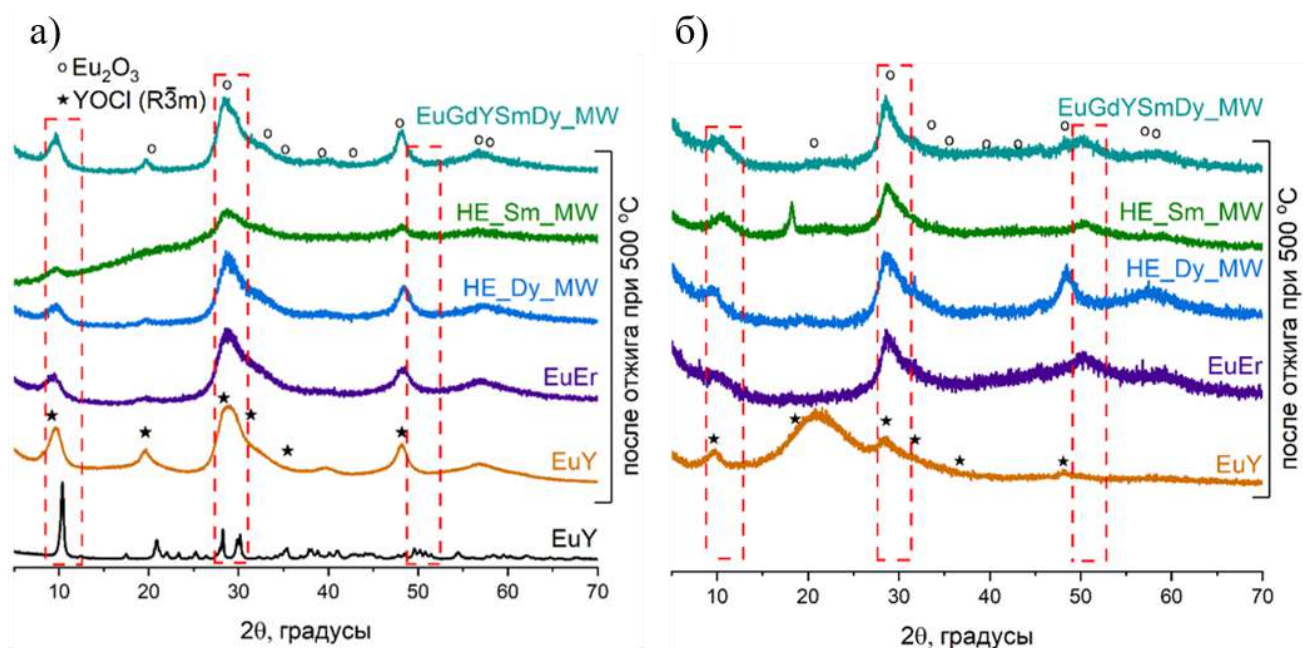


Рисунок 75. Дифрактограммы продуктов а) отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при 500 °С в течение 2 ч; б) взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига. Для сравнения на рис. а) приведена дифрактограмма исходного двухкатионного слоистого гидроксохлорида EuY. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фаз слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига двухкатионных и пятикатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ набор рефлексов на дифрактограммах не изменяется (рис. 75, б), что указывает на отсутствие изменений в фазовом составе образцов. Однако нельзя не учитывать, что основные рефлексы тетрагональной модификации оксохлоридов РЗЭ перекрываются с основными рефлексами слоистых гидроксохлоридов, что затрудняет идентификацию фаз. Напомним, что аналогичные сложности с установлением фазового состава возникали и для индивидуального слоистого гидроксохлорида иттрия (см. раздел 4.3.2 и рис. 66, а). В случае слоистого гидроксохлорида иттрия факт регидратации продукта его отжига, полученного при 500 °С, был надежно установлен по наличию рефлексов в области  $\sim 10^\circ$  и  $50\text{--}53^\circ$   $2\theta$  (см. рис. 66, б). На дифрактограммах продуктов отжига многокатионных образцов после взаимодействия с раствором NaCl рефлексы в области  $50\text{--}53^\circ$   $2\theta$  отсутствуют. Кроме того, на указанных дифрактограммах интенсивность основного рефлекса серии 00/ в области около  $10^\circ$   $2\theta$  снижается по сравнению с исходными образцами (до взаимодействия с раствором NaCl), в то время как при регидратации слоистого гидроксохлорида иттрия интенсивность этого рефлекса возрастала. Также необходимо отметить, что рефлексы на дифрактограммах продуктов отжига и регидратации многокатионных образцов существенно уширены из-за частичной аморфизации, что

существенно усложняет фазовый анализ. В целом, полученные данные свидетельствуют о том, что восстановления слоистой структуры в результате регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ не происходит даже после отжига при относительно невысоких температурах (500 °С).

Таким образом, регидратация продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ для широкого диапазона исследованных в данной работе составов оказывается невозможной. Неспособность к регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ отличает их от продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов. Возможной причиной указанного отличия может являться разница в ПР слоистых гидроксохлоридов разных РЗЭ. ПР индивидуальных гидроксидов РЗЭ<sup>15</sup> различаются на порядки ( $\log K_{s10} = 15,35 \div 19,72$ ) [234]. Вследствие этого при регидратации продуктов отжига многокатионных образцов могут не достигаться концентрации катионов РЗЭ, необходимые для последующего осаждения заметных количеств однофазных твердых растворов многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. В целом, для надежного объяснения различия в поведении продуктов отжига индивидуальных и многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ необходимо проведение большого числа тонких экспериментов по определению растворимости и особенностей процессов перекристаллизации индивидуальных и многокатионных соединений РЗЭ, что выходит далеко за рамки данной работы.

#### 4.4. Взаимодействие оксидов РЗЭ с водными растворами глицина<sup>16</sup>

Как следует из обзора литературы (см. раздел 2.6) и из описанных выше результатов настоящей работы, СГ РЗЭ являются удобным прекурсором для получения оксидов РЗЭ с

<sup>15</sup> На момент написания данной диссертационной работы в литературе отсутствуют экспериментально определенные значения ПР для слоистых гидроксидов РЗЭ, однако вместо них в первом приближении можно рассмотреть ПР тригидроксидов РЗЭ [234].

<sup>16</sup> Раздел написан на основе результатов автора, опубликованных в работе «Glycine-Assisted Formation of Nanorods from Rare Earth Oxides», Teplonogova, M.A., Kozlova, A.A., Yapryntsev, 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 European Journal of Inorganic Chemistry («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., Yapryntsev, A.D., Novichkov, D.A., Kulikova, E.S., Ivanov, V.K.; вклад автора – 20%).

заданным катионным составом. Кроме того, в предыдущем разделе диссертации было показано, что продукты термического разложения СГ РЗЭ способны при определенных условиях взаимодействовать с водными растворами неорганических солей. С целью получения новых знаний о взаимодействии оксидов РЗЭ – в том числе полученных отжигом СГ РЗЭ и не взаимодействующих, как показано выше, с растворами неорганических солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), – с растворами органических соединений была проведена серия экспериментов по обработке оксидов РЗЭ растворами аминокислот, являющихся удобными лигандами, в различных соотношениях при различных температурах.

Как было установлено в ходе предварительных экспериментов, оксиды РЗЭ способны взаимодействовать с водными растворами простейшей аминокислоты – 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 оксогидроксоглицинаты РЗЭ (см. разделы 4.4.1–4.4.5 ниже); при относительно высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» были получены существенно аморфизованные наностержни новых гидроксоглицинатов РЗЭ (см. разделы 4.4.6–4.4.8 ниже).

#### 4.4.1. Кристаллическая структура слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ

В результате обработки оксида европия(III) 0,2 М раствором глицина в воде при 60–120 °С при относительно невысоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» (от 2,1 : 1 до 21 : 1) был получен однофазный продукт, дифрактограмму которого не удалось сопоставить с дифрактограммами известных соединений (рис. 76, а и рис. П7 в Приложении). В результате тщательного поиска литературы нам удалось найти работу Реда и соавт. [235], в которой приведена аналогичная дифрактограмма продукта, полученного в результате гидролиза ГМТА в водном растворе, содержащем нитрат европия и глицин при 65 °С. Однако авторы указанной работы не смогли корректно проанализировать полученную дифрактограмму и сделать каких-либо обоснованных предположений о кристаллической структуре полученного соединения. Его состав был записан авторам лишь схематично – « $\text{Eu}(\text{OH})_3\text{-gly}$ ». Кристаллическая структура полученного нами (и аналогичного полученному в [235]) соединения была определена по синхротронным данным порошковой дифракции (рис. 76, б–г). Это соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе  $P2_1/a$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.3817(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.9707(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.5886(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.315(5)^\circ$ .



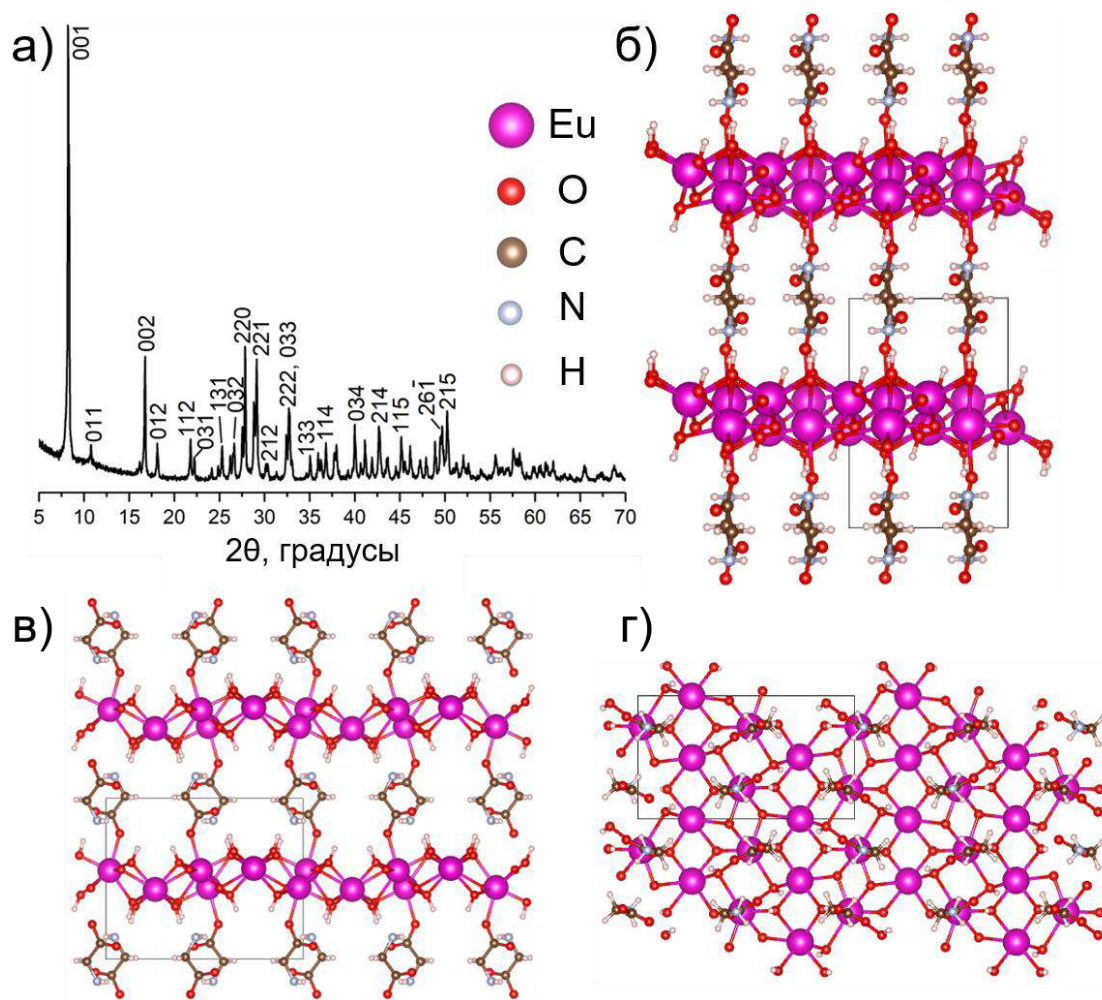


Рисунок 76. а) Порошковая дифрактограмма оксогидроксглицината европия, полученного взаимодействием между  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и 0,2 М раствором глицина при 120 °С; б)–г) кристаллическая структура нового слоистого оксогидроксглицината европия при ориентации перпендикулярно б) оси *b*, в) оси *a*, г) оси *c*.

Согласно результатам определения структуры, кристаллический продукт взаимодействия представляет собой слоистое соединение, состоящее из метал-оксогидроксидных слоев и расположенных в межслоевом пространстве ионов глицина и молекул воды. Такая структура делает полученное соединение весьма схожим с СГ РЗЭ. Состав синтезированного соединения отвечает формуле оксогидроксглицината европия:  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Установить точное содержание кристаллизационной воды по данным порошковой рентгеновской дифракции не представляется возможным, однако, учитывая близость полученной структуры СГ РЗЭ, можно предположить, что в указанной формуле  $n = 1\text{--}2$ . Точное количество воды в структуре можно определить с помощью метода ТГА, что и было сделано далее.

Важно отметить, что полученные данные указывают на наличие двух неэквивалентных позиций европия в структуре нового слоистого оксогидроксглицината, причем эти позиции

характеризуются низкими КЧ – 6 и 7. Такие низкие КЧ необычны для СГ РЗЭ: в них, как правило, КЧ катионов РЗЭ составляют 8–9; в отдельных случаях встречается КЧ 7 [14]. Для подтверждения обнаруженного необычного координационного окружения европия было проведено моделирование ПТСРСП спектра нового слоистого оксогидроксоглицината европия. В процессе моделирования варьировали среднее КЧ европия для получения наилучшего соответствия между смоделированным и экспериментальным ПТСРСП спектрами (рис. 77). Параметры моделирования с наилучшим соответствием приведены в табл. 14. Согласно полученным результатам с учетом ошибки метода ПТСРСП (~20%), среднее КЧ европия в синтезированном оксогидроксоглицинате находится в диапазоне  $5\div 7$ , что подтверждает низкие значения КЧ европия в полученной структуре. Отметим, что в кубическом оксиде европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , из которого был синтезирован слоистый оксогидроксоглицинат европия, КЧ европия равно 6. В литературе описан оксогидроксохлорид иттербия  $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором  $\text{КЧ}(\text{Yb}) = 7$  [236]. Несмотря на то, что оксогидроксохлорид иттербия обладает анионообменными свойствами, его кристаллическая структура состоит не из металл-гидроксидных слоев, а из трехмерного положительно заряженного каркаса с каналами, в которых располагаются анионы. Таким образом, наличие двух неэквивалентных позиций европия с  $\text{КЧ} = 6$  и  $\text{КЧ} = 7$  в структуре полученного нами слоистого оксогидроксоглицината не является аномалией, но позволяет рассматривать структуру слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ в качестве «промежуточного звена» между кубической структурой оксидов РЗЭ и слоистыми структурами СГ РЗЭ.

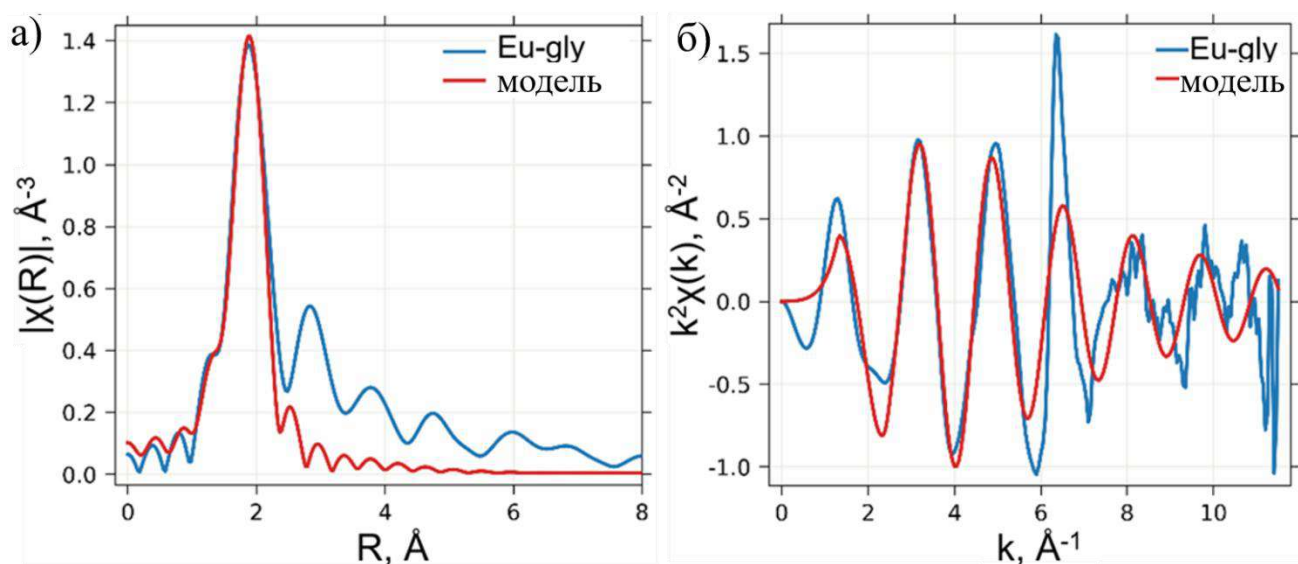


Рисунок 77. а) Фурье-преобразование, вычисленное в области  $1\text{--}3 \text{ \AA}^{-1}$ ; б) ПТСРСП-осцилляции как функция  $\chi(k)\cdot k^2$  в области  $2\text{--}9,5 \text{ \AA}^{-1}$  (синие линии – экспериментальные данные, красные линии – результаты моделирования).

Таблица 14. Параметры наилучшего соответствия моделирования ПТСРСП экспериментальным данным для слоистого оксогидроксоглицината европия (R-фактор = 0,15).

Связь	КЧ	$\Delta E_0$ , эВ	Расстояние R, Å	$\sigma^2$ , Å <sup>2</sup>
Eu-O	5,65	6,65	2,36	0,003

Дополнительные подтверждения структурных данных можно извлечь из спектров испускания люминесценции полученного соединения (рис. 78). На спектрах люминесценции слоистого оксогидроксоглицината европия и исходного оксида европия присутствуют три группы пиков, характерные для катиона европия и отвечающие переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (585–600 нм),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (610–630 нм) и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  (640–660 нм) [224]. В спектре люминесценции  $Eu_2O_3$  переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  соответствуют две интенсивных полосы испускания (611 и 613 нм) и одна широкая и малоинтенсивная полоса (630 нм). Известно, что в кубическом  $Eu_2O_3$  катион  $Eu^{3+}$  занимает два типа октаэдрических позиций с локальной симметрией  $C_2$  и  $C_{3i}$  [237]. Такому окружению катиона  $Eu^{3+}$  соответствуют от 3 до 5 полос перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  [224], что и наблюдается в соответствующем спектре испускания. В слоистом оксогидроксоглицинате европия полоса перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  расщепляется на 2 группы полос (614–617 нм и 621–624 нм), что подтверждает наличие нескольких неэквивалентных позиций европия и низкую симметрию структуры (возможные группы локальной симметрии:  $D_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_1$ ,  $C_i$ ) [224], которая снимает вырождение с излучательных уровней  $Eu^{3+}$  в кристаллическом поле. Отметим также схожесть спектра испускания слоистого оксогидроксоглицината европия со спектром слоистого гидроксохлорида европия, в котором катион  $Eu^{3+}$  занимает два типа позиций с локальной симметрией  $C_1$  и  $C_{4v}$  [35]. При этом для перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  слоистого оксогидроксоглицината европия наблюдается 5 хорошо различимых полос (614 нм, 616 нм, 617 нм, 621 нм и 624 нм), т.е. на 2 больше, чем для слоистого гидроксохлорида европия, что свидетельствует о более низкой симметрии окружения катиона европия в новом соединении. Полученные данные хорошо согласуются с результатами определения кристаллической структуры, согласно которому обеим позициям европия в структуре слоистого оксогидроксоглицината европия соответствует точечная группа симметрии  $C_1$ .

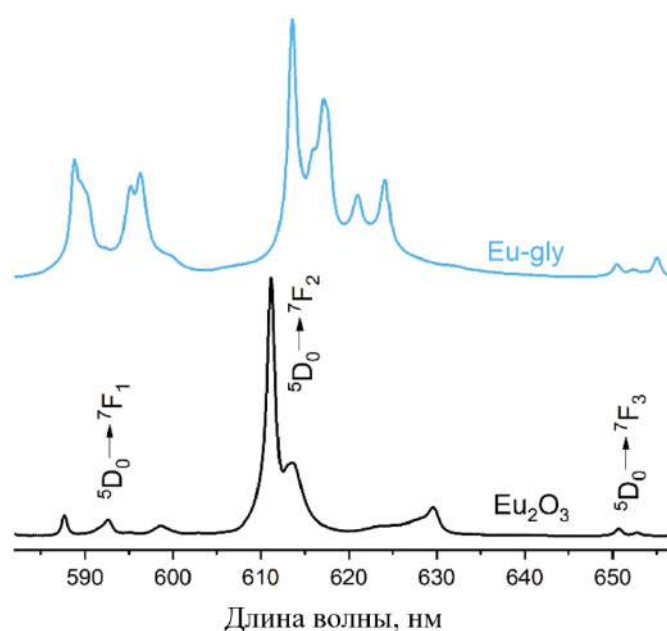


Рисунок 78. Спектры люминесценции слоистого гидроксглицината европия и исходного  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

*Синтез индивидуальных слоистых оксогидроксглицинатов с другими катионами РЗЭ и твердых растворов на их основе*

Поскольку катионы РЗЭ обладают близкими ионными радиусами и схожими свойствами, на основе различных соединений РЗЭ легко образуются твердые растворы замещения. Для проверки возможности получения слоистых оксогидроксглицинатов на основе других РЗЭ была проведена дополнительная серия экспериментов. Было установлено, что не только  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , но и другие оксиды РЗЭ ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), способны взаимодействовать с водными растворами глицина с образованием аналогичных слоистых оксогидроксглицинатов РЗЭ (рис. 79). При этом условия синтеза этих соединений различны для разных катионов РЗЭ. Например, в результате обработки  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в 0,2 М растворе глицина при 120 °С образование слоистого оксогидроксглицината РЗЭ сопровождалось формированием небольшого количества неуставленной примеси. В аналогичных условиях (0,2 М раствор глицина, 120 °С), оксид самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  образует тригидроксид самария  $\text{Sm}(\text{OH})_3$ , однако при снижении температуры синтеза до 60 °С был получен целевой слоистый оксогидроксглицинат самария (рис. 79).

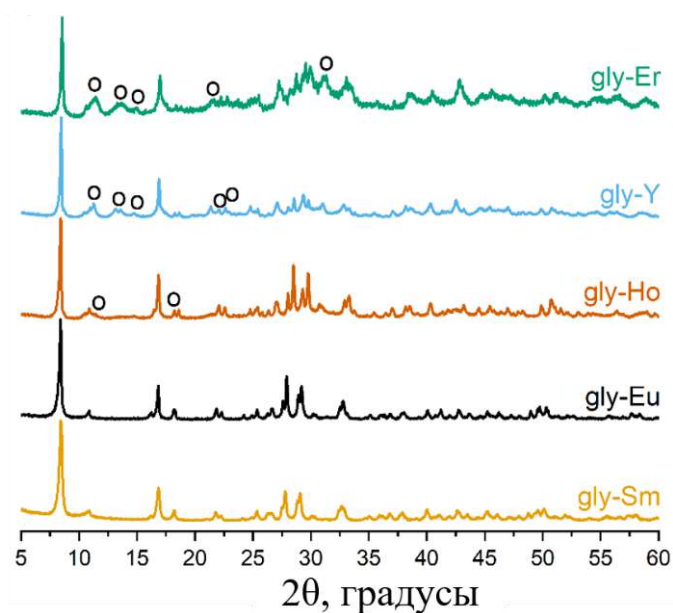


Рисунок 79. Порошковые дифрактограммы продуктов взаимодействия между  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  /  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  /  $\text{Y}_2\text{O}_3$  /  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 0,2 М раствором глицина при 120 °С; между  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и 0,2 М раствором глицина при 60 °С. Символом «o» обозначены рефлексы неустановленной примеси.

Интересно отметить, что при использовании в качестве исходного реагента многокатионного (высокоэнтропийного) оксида РЗЭ можно получить однофазный многокатионный (высокоэнтропийный) слоистый оксогидроксилицинат РЗЭ (рис. 80, а). Сохранение равномерности распределения катионов РЗЭ по образцу было подтверждено методом РСМА-картирования в режиме РЭМ (рис. 80, в). Таким образом, разработанный метод синтеза позволяет получать новые слоистые оксогидроксилицилаты РЗЭ и многокатионные твердые растворы замещения на их основе напрямую (в одну стадию) из оксидов РЗЭ.



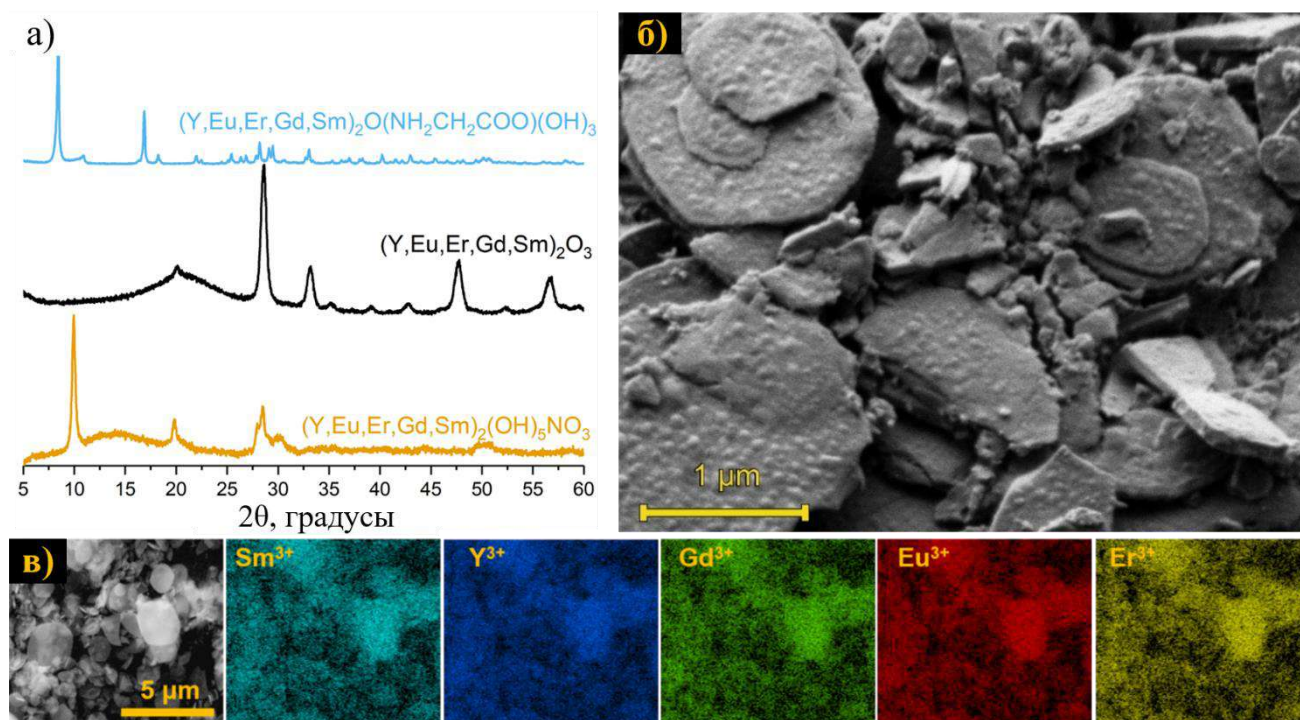


Рисунок 80. а) Порошковые дифрактограммы многокатионного слоистого гидроксонитрата РЗЭ и полученного из него последовательно многокатионного оксида РЗЭ и многокатионного слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ; б) РЭМ-изображение и в) РСМА-картирование в режиме РЭМ многокатионного слоистого оксогидроксоглицината РЗЭ.

#### *Взаимодействие оксидов РЗЭ с растворами других аминокислот*

Обнаруженная способность оксидов РЗЭ взаимодействовать с растворами глицина с образованием нового слоистого оксогидроксосоединения позволяет предположить возможность аналогичного взаимодействия между оксидами РЗЭ и другими аминокислотами. Для проверки указанного предположения была проведена серия экспериментов с другими аминокислотами и оксидом европия.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  подвергали обработке в водных растворах аланина, фенилаланина и цистеина при различных температурах (60–120 °C). Результаты РФА показывают (рис. 81), что продукты такой обработки представляют собой либо тригидроксид европия  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (карточка PDF2 №17-781) либо исходный оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2 №34-392). Учитывая очень плотную упаковку анионов глицина в межслоевом пространстве слоистого оксогидроксоглицината (см. рис. 76), можно предположить, что более крупные (по сравнению с глицином) аминокислоты уже не способны образовать слоистую структуру, аналогичную структуре оксогидроксоглицината, поэтому взаимодействия между оксидами РЗЭ и растворами других аминокислот не происходит.



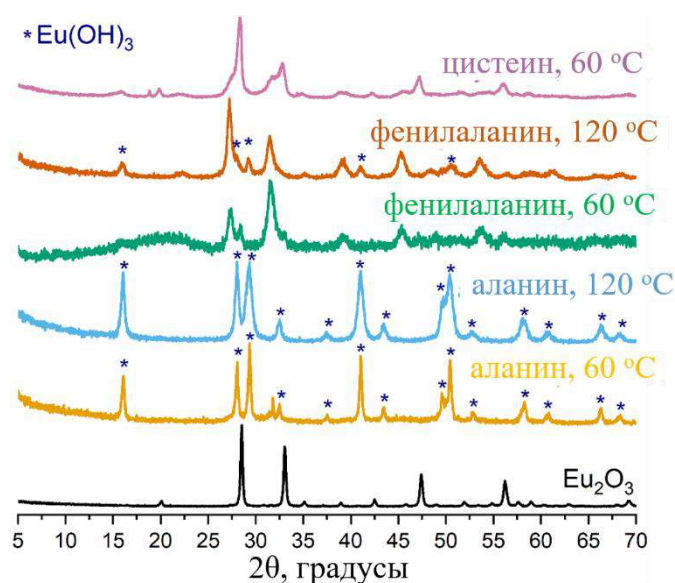


Рисунок 81. Порошковые дифрактограммы продуктов обработки оксида европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в растворах аланина, фенилаланина и цистеина при различных температурах.

#### 4.4.2. Морфология частиц слоистых оксогидроксиглицинатов РЗЭ

Частицы полученного кристаллического оксогидроксиглицината европия имеют хорошо выраженную пластинчатую морфологию с латеральными размерами  $\sim 2$  мкм и толщиной около 100 нм (рис. 82). Морфология частиц полученных слоистых оксогидроксиглицинатов РЗЭ сходна с морфологией частиц СГ РЗЭ других типов [43], [46], [213] и, как и в случае СГ РЗЭ, определяется слоистой кристаллической структурой. Отметим, что частицы многокатионного слоистого оксогидроксиглицината РЗЭ имеют ту же морфологию округлых пластинчатых частиц (см. рис. 80, б).

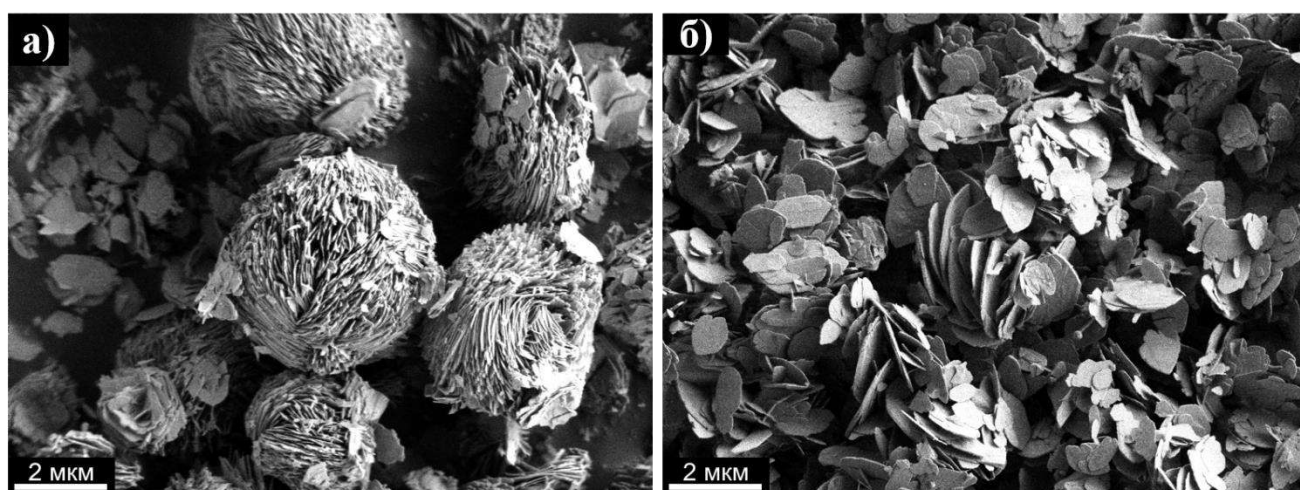


Рисунок 82. РЭМ-изображения частиц а) слоистого оксогидроксиглицината европия, полученного при 120 °C в 0,2 М растворе глицина, и б) слоистого оксогидроксиглицината самария, полученного при 60 °C в 1,0 М растворе глицина.

В результате термического разложения слоистого оксогидроксоглицината европия при 700 °С в течение 2 ч можно получить оксид европия, что подтверждено результатами РФА (рис. 83, а). Частицы полученного таким способом оксида европия сохраняют пластинчатую морфологию исходного слоистого оксогидроксоглицината европия (рис. 83, б).

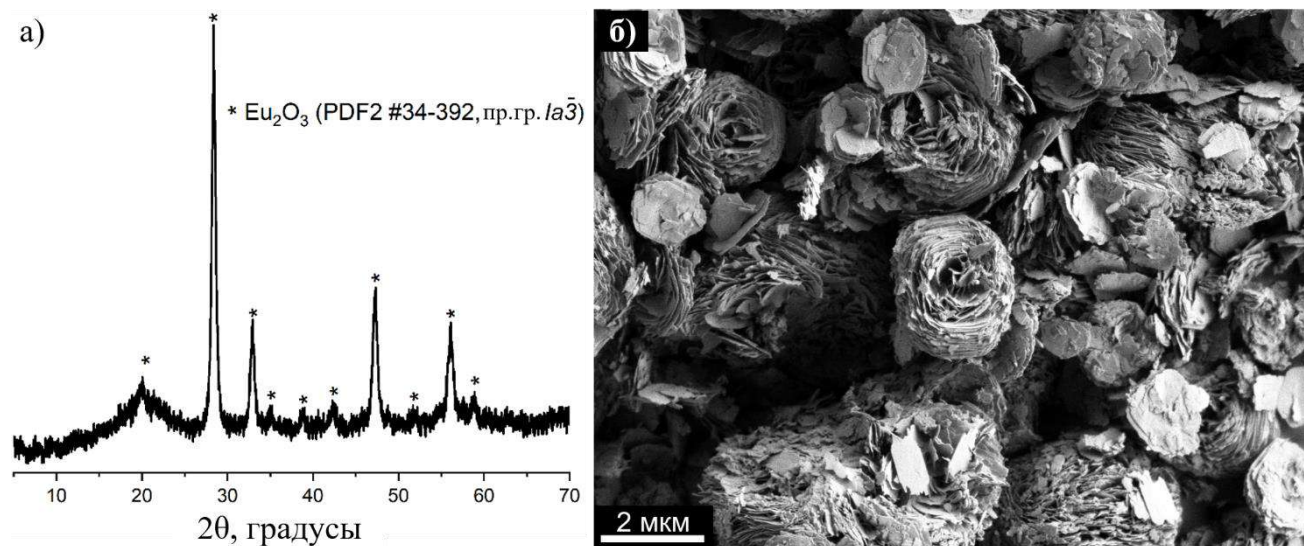


Рисунок 83. а) Порошковая дифрактограмма и б) РЭМ-изображение частиц оксида европия, полученного отжигом слоистого оксогидроксоглицината европия при 700 °С.

#### 4.4.3. Химический состав слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ

ИК-спектры полученных слоистых оксогидроксоглицинатов самария и европия приведены на рис. 84. ИК-спектр исходного глицина хорошо согласуется с ИК-спектрами глицина, приведенным в литературе [238], [239]. ИК-спектры слоистых оксогидроксоглицинатов европия и самария содержат полосы колебаний глицина ( $500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ), кристаллизационной воды ( $\sim 1660\text{ см}^{-1}$ ) [221] и колебания связи REE-O ( $\sim 550\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 410\text{ см}^{-1}$ ) [240]. Подробное соотнесение полос приведено в табл. П9 в Приложении. В целом, ИК-спектр полученного соединения хорошо соотносится с ИК-спектром, опубликованным для этого соединения в работе [235]. Полосы в области  $1520\text{ см}^{-1}$ ,  $1335\text{ см}^{-1}$  и  $670\text{--}850\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены как к различным колебаниям карбоксилатной группы в составе глицинат-анионов, так и к колебаниям карбонат-анионов [211]. Карбонат-анионы могут присутствовать как в составе отдельной (рентгеноаморфной) фазы карбонатов РЗЭ, так и в составе самих слоистых оксогидроксоглицинатов в межслоевом пространстве. Отметим, что интеркаляция карбонат-анионов в межслоевое пространство СГ РЗЭ достаточно характерна для этого класса соединений, особенно при их синтезе на воздухе. Расщепление полос симметричных и асимметричных колебаний групп  $\text{COO}^-$  в ИК-спектре слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ ( $\sim 160\text{ см}^{-1}$ ) меньше соответствующего расщепления в ИК-

спектре глицина ( $\sim 170\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ; см. табл. П9 в Приложении). Меньшая величина расщепления свидетельствует о монодентатной координации фрагментов глицина в структуре слоистых оксогидроксилицинов РЗЭ [212]. В целом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают состав слоистых оксогидроксилицинов РЗЭ, определенный по кристаллографическим данным. ИК-спектры слоистых оксогидроксилицинов иттрия, гольмия и эрбия имеют аналогичный набор полос (см. рис. П8 в Приложении).

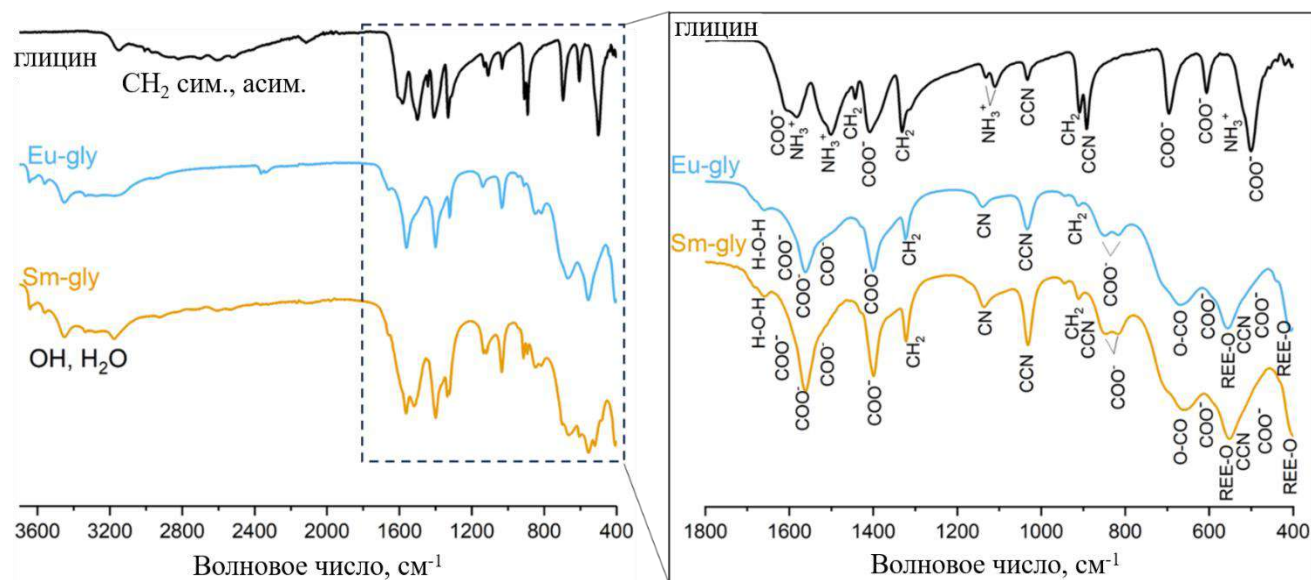


Рисунок 84. ИК-спектры глицина, слоистого гидроксилицината европия Eu-gly и слоистого гидроксилицината самария Sm-gly.

КР-спектр исходного оксида европия соответствует приведенным в литературе КР-спектрам кубической модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (рис. 85) [228], [232]. КР-спектр слоистого оксогидроксилицината европия содержит основные полосы колебаний глицина [239], [241], что подтверждает присутствие глицинат-иона в составе образца. Подробное отнесение полос КР-спектров приведено в табл. П10 (Приложение).

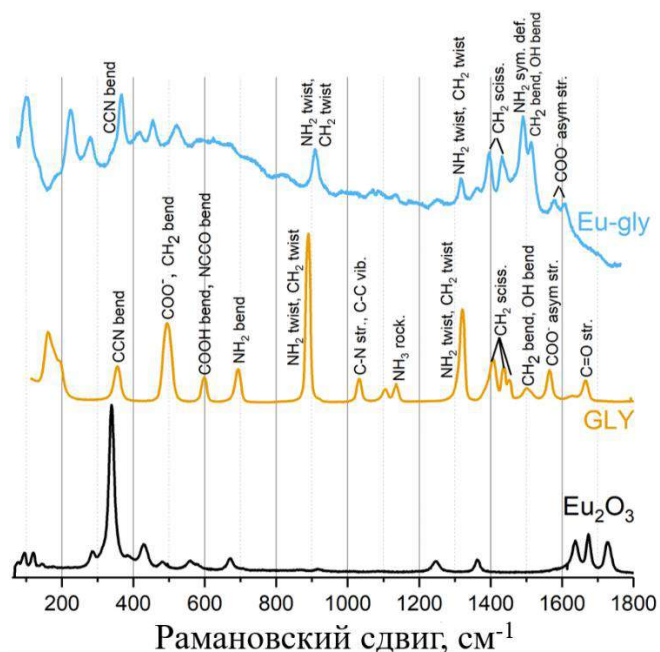


Рисунок 85. КР-спектр слоистого оксогидроксоглицината европия Eu-gly. Для сравнения приведены КР-спектры прекурсоров – оксида европия и глицина (GLY).

Термическое разложение слоистого оксогидроксоглицината европия начинается с удаления адсорбированной воды: потеря массы по данным ТГА составляет ~1,3% при нагревании до 100 °С (рис. 86). Непосредственно слоистый оксогидроксоглицинат европия разлагается в три основные стадии: выраженная потеря массы наблюдается при температурах около 110 °С, 230 °С и 660 °С. Первая стадия разложения связана с удалением кристаллизационной воды. Описывая состав полученного соединения как  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , по потере массы на первом этапе (7,5% с учетом поправки на 1,3% адсорбированной воды) можно оценить количество кристаллизационной воды как  $n \approx 2,0$ . Тогда молярная масса слоистого оксогидроксоглицината европия составляет 481 г/моль. Поскольку разложение чистого глицина протекает в две стадии, при ~240 °С и ~630 °С [242], можно предположить, что второй и третий этапы потери массы слоистого оксогидроксоглицината европия (при 225 °С и 660 °С) относятся к разложению глицинат-аниона и перекрываются с процессами дегидроксилирования. После третьей стадии разложения, т.е. при температурах выше 700 °С, в качестве продукта образуется оксид европия (см. рис. 83, а). Отметим, что полученные в рамках настоящей работы данные согласуются с ранее опубликованной кривой ТГА для этого соединения [235]. Рассчитанная общая потеря массы для разложения  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  составляет 26,8%. Общая потеря массы, определенная экспериментально с поправкой на содержание адсорбированной воды (1,3%), составляет 26,9%, что хорошо согласуется с расчетным значением.



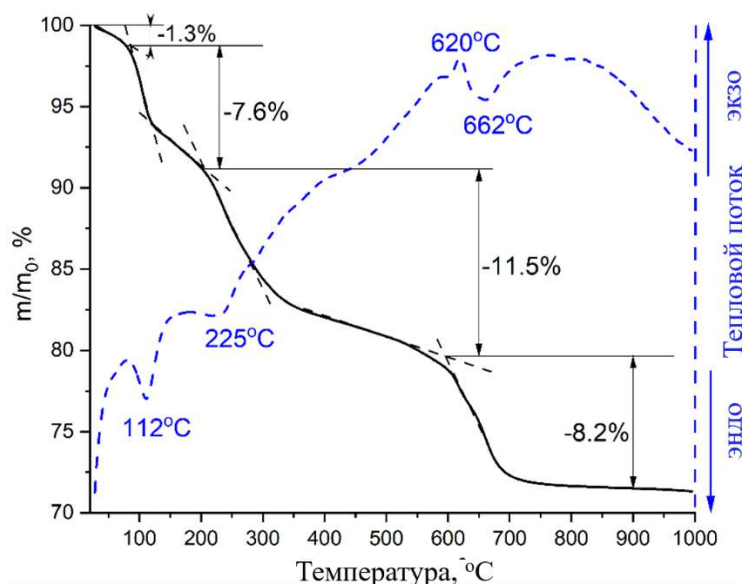


Рисунок 86. Результаты ТГА слоистого оксогидроксоглицината европия.

По данным CHN-анализа, в полученном оксогидроксоглициenate европия массовые содержания азота, углерода и водорода составляют 2,3%, 5,4% и 2,5%, соответственно. Расчетные массовые содержания азота, углерода и водорода для состава  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равны 2,9%, 5,0% и 2,3%, соответственно, что согласуется с экспериментальными данными и дополнительно подтверждает состав полученного оксогидроксоглицината европия.

Зная состав продукта, можно предположить его образование по следующей реакции (9):



#### 4.4.4. Предполагаемый механизм образования слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ

Расположение атомов европия в слое слоистого оксогидроксоглицината европия (рис. 87, б) совпадает с расположением атомов европия в плоскостях (111) оксида европия (рис. 87, а), что указывает на возможный топотактический характер превращения [243] оксида европия в оксогидроксоглицинат европия. Известно, что глицин – один из реагентов, который используют для эксфолиации слоистых гидроксидов (см. раздел 2.1.4 обзора литературы), поскольку он способен координироваться катионами РЗЭ. Можно предположить, что глицин, сорбируясь на плоскостях (111) оксида европия, формирует оксогидроксоглицинатные слои, близкие по строению к слоям в слоистых гидроксидах РЗЭ. Выделенные на рис. 87 фрагменты указывают области, в которых хорошо видно сходство трех структур (оксида, оксогидроксоглицината и слоистого гидроксида РЗЭ), а также видно увеличение количества связей  $\text{Eu}-\text{O}$  при переходе от оксида к (оксо)гидроксидам. Кроме того, 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. Отметим, что структура тригидроксида европия существенно отличается от структур рассмотренных слоистых (оксо)гидроксо соединений РЗЭ (рис. 87, г).

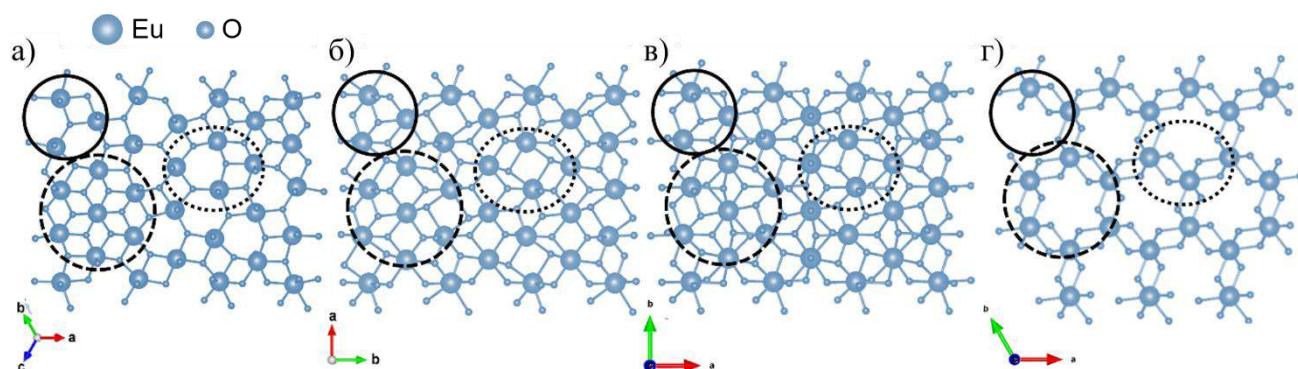


Рисунок 87. Схемы кристаллических структур а) плоскости (111) кубического  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , б) плоскости (001) (металл-оксогидроксидного слоя) слоистого оксогидроксоглицината европия, в) плоскости (001) (металл-гидроксидного слоя) слоистого гидроксохлорида европия, г) плоскости (010) тригидроксида европия  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ .

#### 4.4.5. Анионообменные свойства слоистого оксогидроксоглицината европия

Поскольку полученные слоистые оксогидроксоглицилаты РЗЭ имеют слоистую кристаллическую структуру и, в целом, близки по строению к СГ РЗЭ, мы предположили, что данная группа соединений, аналогично СГ РЗЭ, может обладать анионообменными свойствами. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по анионному обмену между полученным слоистым оксогидроксоглицилатом европия и различными алкансульфонатами / алкансульфатами натрия.

Согласно результатам РФА, анионный обмен между слоистым оксогидроксоглицилатом европия и бутансульфонатом натрия не происходит: межслоевое расстояние в слоистом оксогидроксоглицилате европия после обмена не изменяется (рис. 88). Не протекает и анионный обмен между слоистым оксогидроксоглицилатом европия и гексансульфонатом натрия. После взаимодействия слоистого оксогидроксоглицината европия с раствором октансульфоната натрия на дифрактограмме продукта появляется рефлекс в области малых углов  $2\theta$ , что указывает на увеличение межслоевого расстояния в результате успешной 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  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ .



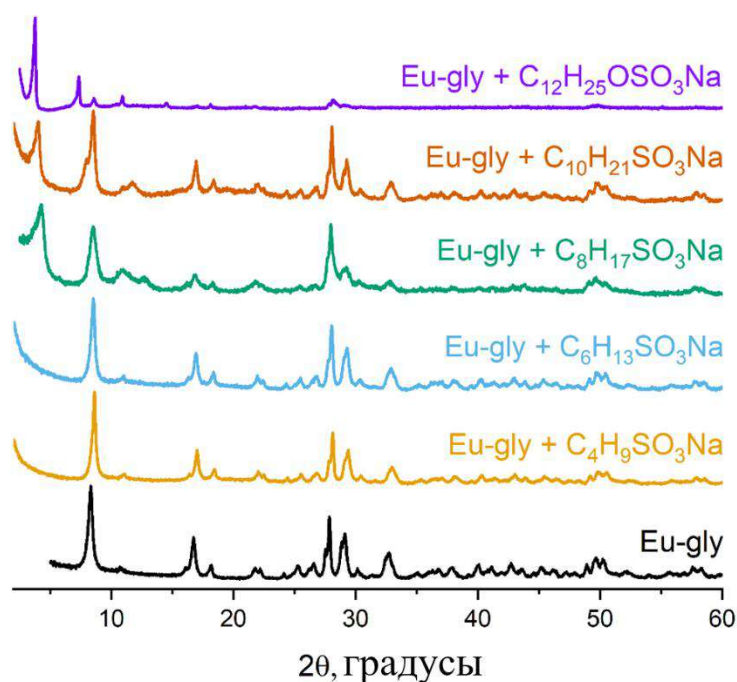


Рисунок 88. Дифрактограммы продуктов анионного обмена между слоистым оксогидроксоглицинатом европия и бутан-, гексан-, октан-, декансульфонатами, а также додецилсульфатом натрия. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного слоистого оксогидроксоглицината европия.

РЭМ-изображения продукта ионного обмена с додецилсульфатом натрия демонстрируют увеличение толщины пластинчатых частиц по сравнению с толщиной частиц исходного слоистого оксогидроксоглицината европия (рис. 89), что косвенно подтверждает увеличение межслоевого расстояния.

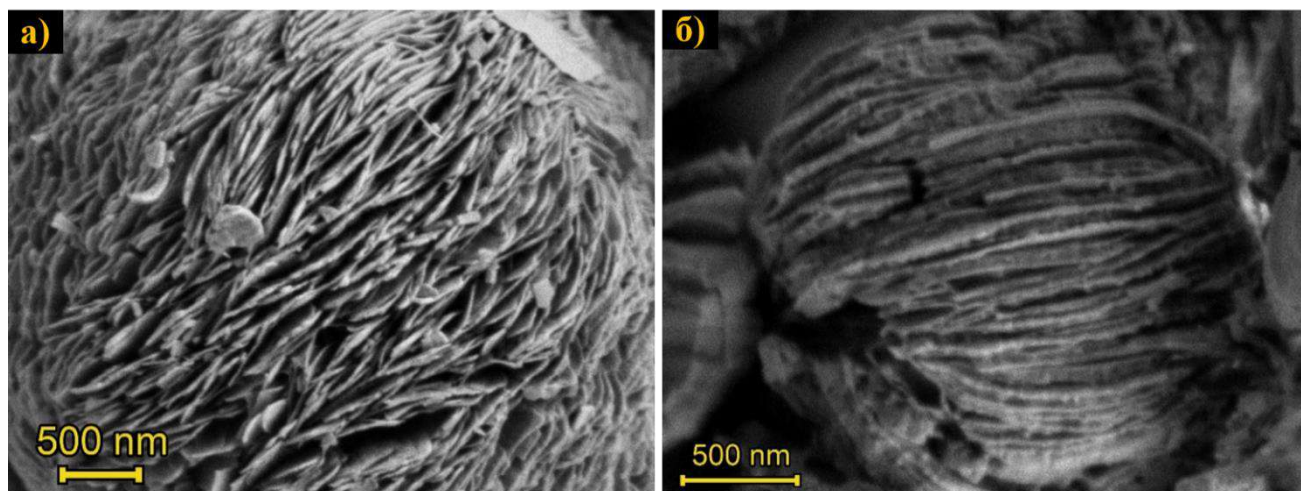


Рисунок 89. РЭМ-изображение частиц а) слоистого оксогидроксоглицината европия и б) продукта анионного обмена между слоистым оксогидроксоглицинатом европия и додецилсульфатом натрия.

В ИК-спектре продукта анионного обмена между слоистым оксогидроглицинатом европия и додецилсульфатом натрия интенсивность полос колебаний, характерных для связей в глицинат-анионе, существенно ниже интенсивности тех же полос в исходном образце (рис. 90). В то же время, в ИК-спектре продукта обмена присутствуют полосы поглощения при  $2957\text{ см}^{-1}$ ,  $2919\text{ см}^{-1}$ ,  $2851\text{ см}^{-1}$ ,  $1468\text{ см}^{-1}$ ,  $1323\text{ см}^{-1}$  и  $919\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп в углеводородной цепи додецилсульфата [45]; полосы поглощения при  $1231\text{ см}^{-1}$  и  $1193\text{ см}^{-1}$ , отвечающие асимметричным колебаниям связи S-O; полосы при  $1060\text{ см}^{-1}$  и  $981\text{ см}^{-1}$ , отвечающие симметричным валентным колебаниям группы  $-\text{OSO}_3$  [244]. Полосы поглощения при  $580\text{--}500\text{ см}^{-1}$  и  $410\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей Eu-O. В целом, наличие в ИК-спектре продукта анионного обмена полос поглощения, характерных для додецилсульфата (Приложение, табл. П9), свидетельствует о замещении глицинат-аниона на додецилсульфат.

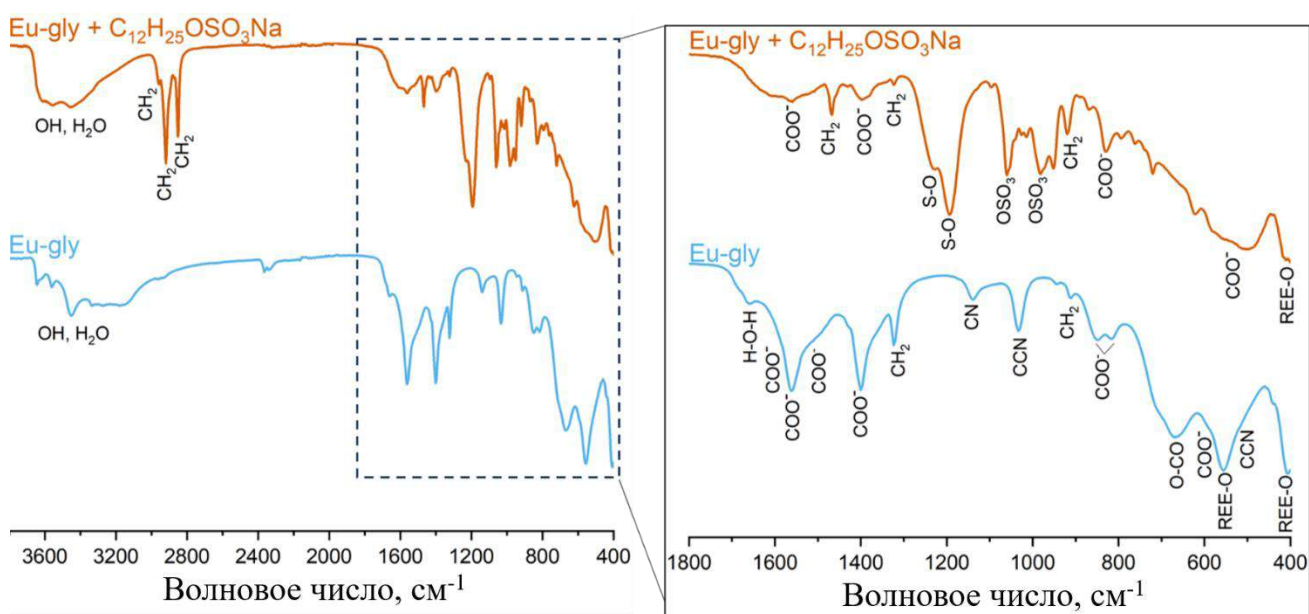


Рисунок 90. ИК-спектры слоистого оксогидроглицината европия Eu-gly и продукта анионного обмена с додецилсульфонатом натрия.

По данным РСМА, соотношение Eu:S в продукте анионного обмена оксогидроглицината европия с додецилсульфатом натрия составляет  $\sim 6:1$ , что превосходит расчетное соотношение  $2:1$  для состава  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором глицинат-анион полностью замещен додецилсульфатом. По-видимому, додецилсульфат замещает только часть глицинат-анионов в структуре слоистого оксогидроксида европия. Учитывая результаты РСМА, формулу продукта анионного обмена с додецилсульфатом можно записать как  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_{2/3}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_{1/3}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Отметим, что большинство анионообменных реакций СГ РЗЭ, описанных в литературе, являются реакциями обмена неорганического аниона на органический анион. Первый пример

анионообменной реакции СГ РЗЭ с заменой органического аниона на другой органический анион был описан Серго и соавт. [245], когда авторы провели обмен между слоистым гидроксидом эрбия, интеркалированным этандисульфонатом, и различными карбоксильными анионами. Однако порошковые дифрактограммы продуктов такого обмена, представленные в упомянутой работе, существенно отличаются от порошковых дифрактограмм исходного слоистого гидроксида эрбия, т.е. продукты такого обмена уже не являются СГ РЗЭ. Порошковые дифрактограммы, полученные в нашей работе, остаются неизменными, за исключением положения рефлексов серии 00*l*, что подтверждает успешность анионного обмена. Возможность анионного обмена органического карбоксилатного аниона на органический сульфо-анион в структуре слоистых (оксо)гидроксидов РЗЭ впервые описана именно в рамках настоящей диссертационной работы.

Таким образом, при комнатной температуре возможен анионный обмен между полученным слоистым оксогидроксоглицинатом РЗЭ и октансульфонатом, декансульфонатом или додецилсульфатом натрия. Отметим, что аналогичные результаты – более успешная интеркаляция алкансульфонатов с большей длиной углеводородной цепи, по сравнению с алкансульфонатами с меньшей длиной углеводородной цепи, – установлена и для СГ РЗЭ [246]. В целом, возможность анионного обмена между полученным оксогидроксоглицинатом и солями органических анионов дополнительно подтверждает слоистую структуру полученного соединения и позволяет считать его аналогом СГ РЗЭ.

#### 4.4.6. Морфология наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ

Как было указано выше, в результате взаимодействия оксидов РЗЭ с растворами глицина при высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» (35 : 1) при 60 °С образуются анизотропные наночастицы с морфологией стержней. Поскольку полученные наностержни не были описаны в литературе, отдельный блок работ в рамках данной диссертации был посвящен исследованию их состава и механических характеристик.

Согласно данным РЭМ, полученные наностержни имеют толщину около 50–150 нм и длину около 1–5 мкм (рис. 91 и рис. П9 в Приложении). Частицы исходных оксидов РЗЭ, имеющие размеры около нескольких микрометров, полностью исчезают. Согласно литературным данным, в виде наностержней в отдельных случаях кристаллизуются гидроксиды и карбонаты РЗЭ, полученные в гидротермальных условиях без дополнительных реагентов [167], [168], [247]–[254], либо в присутствии органических растворителей и ПАВ [112], [255]–[263]. Диаметр описанных в литературе наночастиц варьируется от 10 нм до 300 нм, длина – от 0,1 мкм до 5 мкм, что сравнимо с размерами наностержней, полученных в настоящей работе. Необходимо отметить, что, в отличие от данной работы, синтез описанных

в литературе наностержней проводят при относительно высоких температурах – от 120 °С до 200 °С. Наиболее близкие к использованным в настоящей работе условия синтеза были применены для получения одномерных наночастиц метакрилата европия [264]. Интересно отметить, что метакрилат-анион сходен по строению и размерам с глицинат-анионом, и отличаются они лишь одной функциональной группой. Однако частицы метакрилата европия были значительно длиннее синтезированных в настоящей работе наностержней – от десятков до нескольких сотен микронетров.

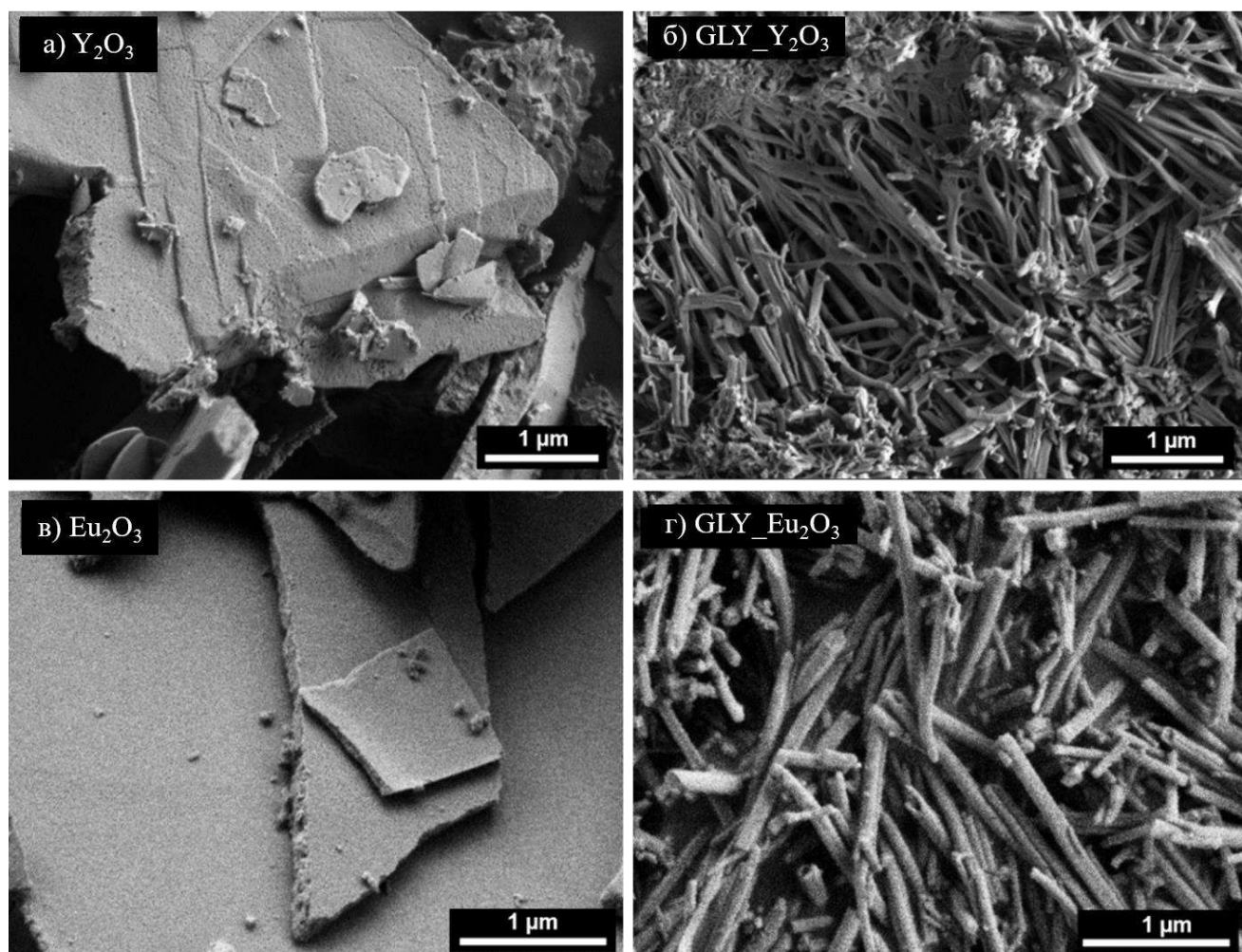


Рисунок 91. РЭМ-изображения исходных оксидов РЗЭ ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) и наностержней ( $\text{GLY\_RE}_2\text{O}_3$ ), полученных в результате обработки  $\text{RE}_2\text{O}_3$  в растворах глицина, где  $\text{RE} = \text{Y}$  (а–б) и  $\text{Eu}$  (в–г).

Некоторые полученные нами РЭМ-изображения позволяют предположить, что наночастицы продукта взаимодействия оксидов РЗЭ с растворами глицина при высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» в действительности представляют собой наносвертки или нанотрубки. Для уточнения структуры частиц, синтезированных из  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в растворе глицина, были получены ПЭМ-изображения, которые позволяют заключить, что наночастицы, по всей видимости, все же не имеют внутренних каналов (полостей) и представляют собой наностержни, а не нанотрубки или наносвертки (рис. 92). Появление на поверхности



наночастиц артефактов в виде сферических отверстий связано с разрушением наночастиц под высокоэнергетическим электронным пучком и косвенно свидетельствует о присутствии органической компоненты в наностержнях. Схожие ПЭМ-изображения были получены и для наностержней, синтезированных из  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (рис. П10, Приложение).

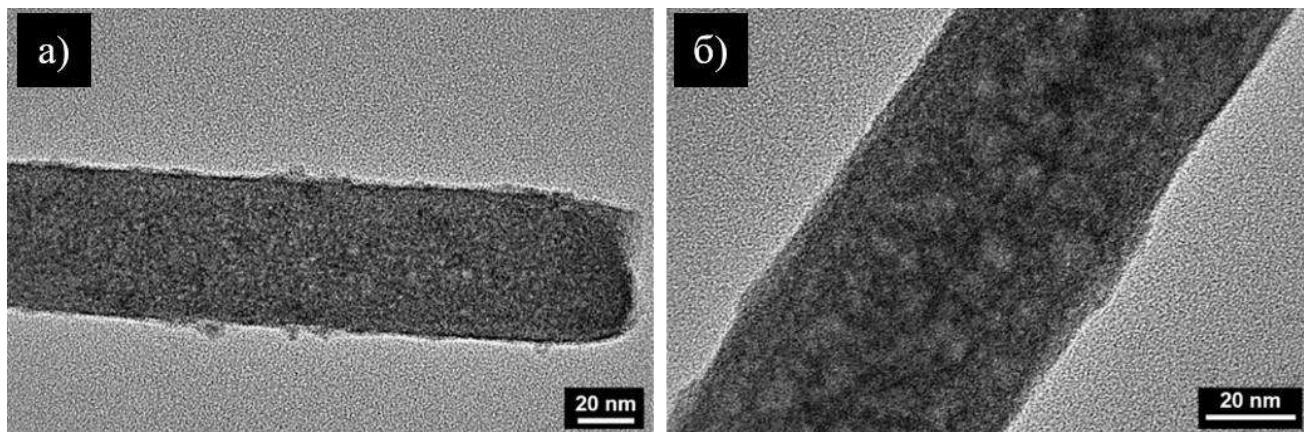


Рисунок 92. ПЭМ-изображения наностержней  $\text{GLY-Eu}_2\text{O}_3$ , полученных из оксида европия в 1 М растворе глицина при 60 °С.

С химической точки зрения, превращение крупных частиц оксидов РЗЭ в наностержни может быть обусловлено либо топохимическими процессами, либо растворением оксида РЗЭ в растворе глицина и последующим образованием твердой фазы другого химического состава. Топохимические реакции начинаются на определенных участках кристалла [265]. Некоторые полученные РЭМ-изображения демонстрируют рост наностержней непосредственно на поверхности оксидной фазы (рис. 93), однако это не позволяет исключить процессы переосаждения. Несмотря на то, что растворимость оксидов и гидроксидов РЗЭ в воде очень мала ( $\text{ПР} \sim 10^{-18}\text{--}10^{-22}$  [266]), она может быть более высокой в растворах электролитов и органических соединений, которые могут выступать в качестве хелатирующих лигандов, формируя разнообразные координационные соединения [267]. Таким образом, образование наностержней, скорее всего, происходит через растворение и переосаждение в результате связывания ионов РЗЭ, находящихся на поверхности оксида, в комплекс молекулами глицина. Для установления точного механизма образования наностержней необходимы дополнительные исследования, выходящие за рамки данной работы.

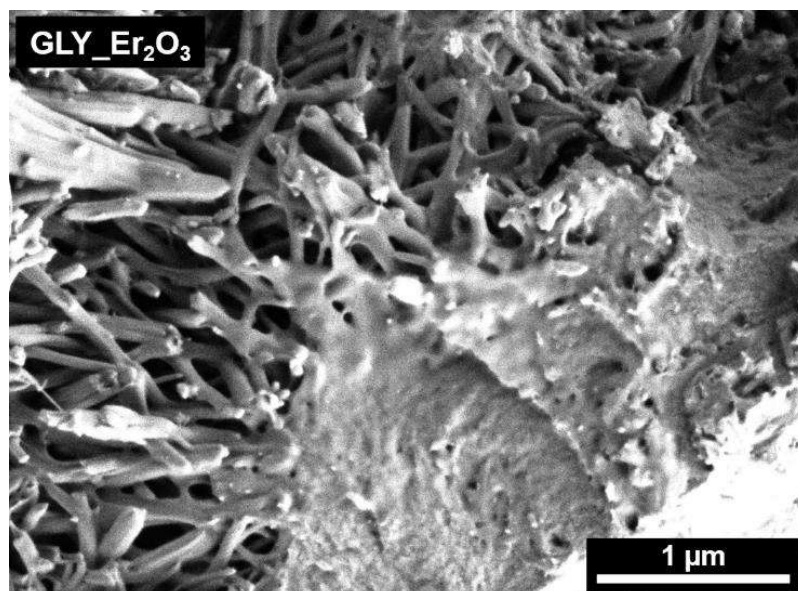


Рисунок 93. РЭМ-изображение продукта обработки оксида эрбия в растворе глицина при 60 °С на стадии формирования наностержней.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная площадь поверхности наностержней, полученных из оксида европия и оксида гольмия, составляет 8,4 и 9,2 м<sup>2</sup>/г, что сопоставимо с удельной площадью поверхности исходных оксидов (~5–10 м<sup>2</sup>/г).

#### 4.4.7. Химический состав наностержней

Для изучения химического состава были выбраны наностержни, полученные из оксидов иттрия и европия – наиболее типичных представителей двух подгрупп РЗЭ. Согласно результатам порошковой рентгеновской дифракции, дифрактограммы наностержней имеют одинаковый набор рефлексов (рис. 94), который, однако, не удалось идентифицировать с использованием базы данных PDF2. При этом дифрактограммы наностержней отличаются от дифрактограмм прекурсоров: исходных оксидов РЗЭ (пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ) и глицина (пр. гр.  $P2_1/n$ ). Дифрактограммы наностержней содержат один выраженный рефлекс около  $6,6^\circ 2\theta$ , который отвечает межслоевому расстоянию в 13,4 Å, а также несколько низкоинтенсивных рефлексов при  $\sim 15^\circ 2\theta$  и  $\sim 32^\circ 2\theta$ . Низкая интенсивность и значительное уширение наиболее выраженного рефлекса ( $\beta = 1,54^\circ$  и  $1,42^\circ$  для GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно) связаны с тем, что полученные частицы являются наноразмерными и частично аморфизованы. Значения ОКР составили 10 нм и 11 нм для GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Аналогичная дифрактограмма была получена и для наностержней, синтезированных из оксида гольмия GLY\_Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 94).



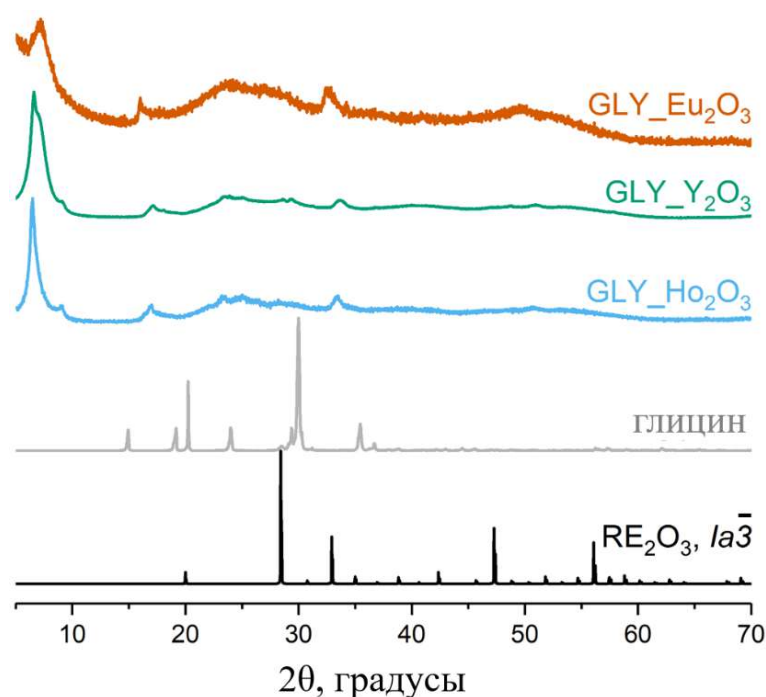


Рисунок 94. Порошковые дифрактограммы глицина и наностержней GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GLY\_Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для сравнения приведена дифрактограмма оксида европия RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF2, № 34-392, пр. гр.  $Ia\bar{3}$ ).

Для определения химического состава наностержней были проведены исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 95, а). ИК-спектры наностержней хорошо согласуются с ИК-спектром гидрата трихлоридглицината европия [268], что указывает на присутствие глицинат-иона в составе наностержней (см. детальное соотнесение полос колебаний в табл. П11, Приложение). Кроме того, в ИК-спектрах наностержней присутствуют полосы в области малых волновых чисел (400–500 см<sup>-1</sup>), отвечающие колебаниям связей RE-O, а также, предположительно, полосы колебаний карбонат-аниона [221]. В области 3000–3500 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, отвечающие колебаниям молекул воды и гидроксо-групп (рис. П11, а, Приложение). В целом, 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.

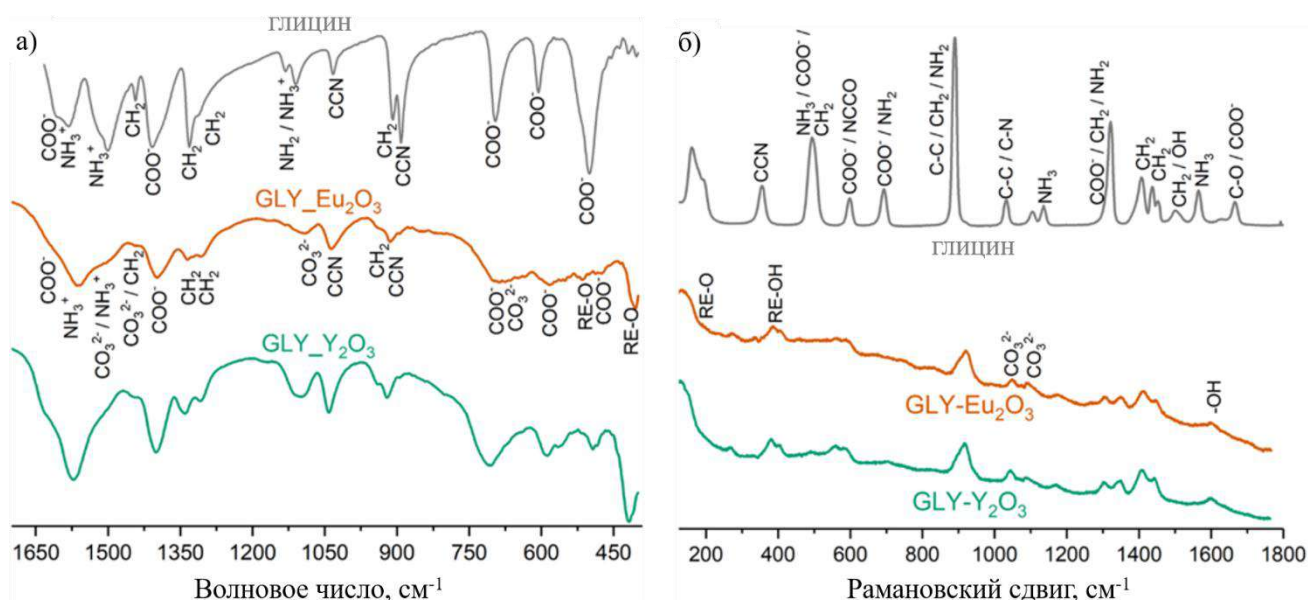


Рисунок 95. а) ИК-спектры и б) КР-спектры наностержней  $GLY\_Y_2O_3$  и  $GLY\_Eu_2O_3$ , полученных из оксида иттрия и оксида европия, соответственно. Для сравнения приведены спектры глицина.

КР-спектры наностержней  $GLY\_Y_2O_3$  и  $GLY\_Eu_2O_3$  имеют одинаковый набор полос колебаний, но существенно отличаются от КР-спектра глицина (рис. 95, б). Присутствие в спектрах наностержней полос, отвечающих колебаниям связи RE-O ( $\sim 150\text{ см}^{-1}$ ), гидроксо-групп ( $380\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ ), а также карбонат-аниона ( $1050\text{ см}^{-1}$  и  $1090\text{ см}^{-1}$ ), подтверждает, что полученные наночастицы являются гидроксиглицинатами РЗЭ, содержащими небольшую примесь карбонат-анионов. Подробное отнесение полос в КР-спектрах приведено в табл. П12 Приложения. Отметим, что аналогичные ИК- и КР-спектры были получены и для наностержней  $GLY\_Ho_2O_3$  (рис. П11, б, Приложение).

Методом ТГА было установлено, что на первом этапе термического разложения наностержней гидроксиглицинов иттрия и европия (до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) происходит удаление физически адсорбированной и кристаллизационной воды (рис. 96). Вторая и третья стадии существенно перекрываются, однако по наличию выраженных экзотермических эффектов при  $350\text{--}390\text{ }^{\circ}\text{C}$  можно сделать предположение об окислении органических фрагментов при этих температурах. Последняя (четвертая) стадия разложения заканчивается к  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  образованием оксидов соответствующих РЗЭ. Общая потеря массы к концу четвертой стадии разложения составила  $52,2\text{ масс. \%}$  для  $GLY\_Y_2O_3$  и  $41,2\text{ масс. \%}$  для  $GLY\_Eu_2O_3$ .

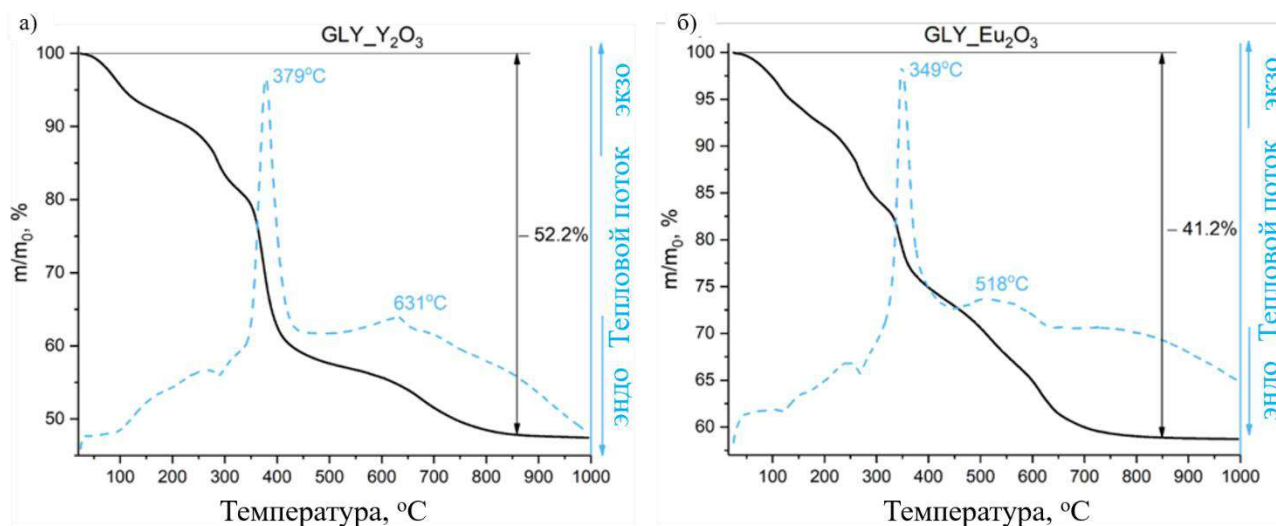


Рисунок 96. Результаты ТГА наностержней а)  $\text{GLY\_Y}_2\text{O}_3$  и б)  $\text{GLY\_Eu}_2\text{O}_3$ .

Образование оксидов иттрия и европия в результате отжига наностержней гидроксоглицинатов иттрия и европия при 900 °С подтверждено данными РФА (рис. 97, а). Отметим, что частицы полученных оксидов сохраняют морфологию наностержней (рис. 97, б–г).

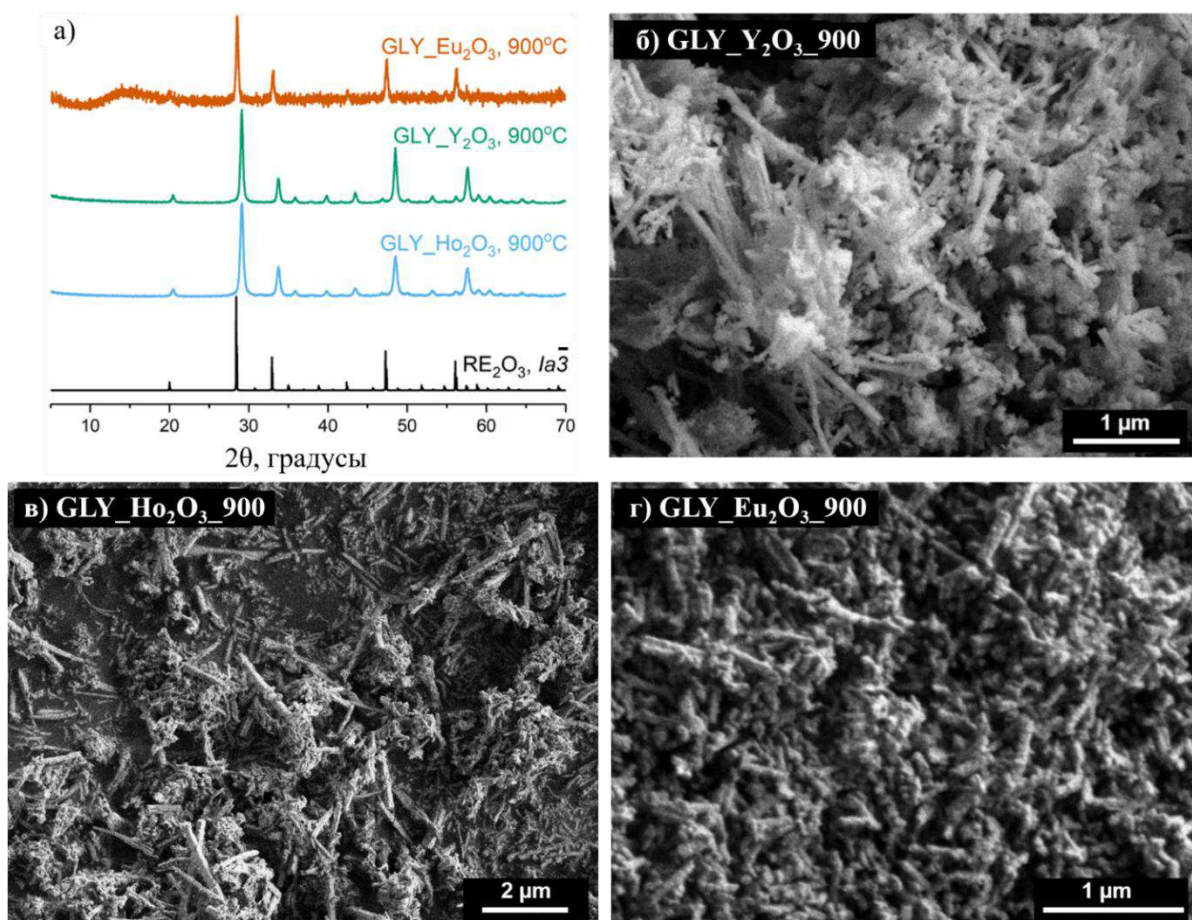
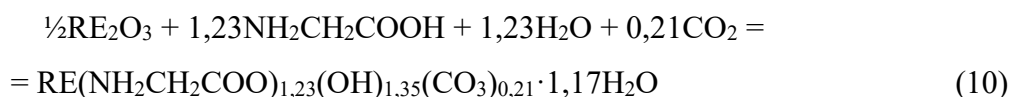


Рисунок 97. а) Порошковые дифрактограммы и РЭМ-изображения продуктов отжига наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ: б)  $\text{GLY\_Y}_2\text{O}_3_{900}$ , в)  $\text{GLY\_Ho}_2\text{O}_3_{900}$  и г)  $\text{GLY\_Eu}_2\text{O}_3_{900}$ .

По данным CHN-анализа, мольное соотношение Н:С в образце GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило 3,22; мольное соотношение N:С – 0,46.

Совокупность результатов CHN-анализа и ТГА позволяет утверждать, что состав наностержней описывается формулой Y(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>1,23</sub>(OH)<sub>1,35</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,21</sub>·1,17H<sub>2</sub>O, т.е. наностержни представляют собой гидроксоглицинат иттрия. Если предположить, что наностержни, полученные из Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют такой же состав – Eu(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>1,23</sub>(OH)<sub>1,35</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,21</sub>·1,17H<sub>2</sub>O, – то расчетная общая потеря массы в результате ТГА для образцов GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составит 52,3% и 41,3%, соответственно. Хорошее согласие расчетных и экспериментально определенных значений потери массы (см. рис. 96) подтверждает предложенный химический состав наностержней.

Исходя из установленного состава продукта, можно предположить следующее уравнение реакции образования гидроксоглицинатов РЗЭ (реакция 10):



Измерение кислотности растворов до и после синтеза показало повышение pH реакционной среды с 5,8 (для раствора глицина) до 7,8, что подтверждает химическое связывание растворенного диоксида углерода, предполагаемое уравнением реакции.

Таким образом, наностержни, полученные обработкой оксидов РЗЭ в растворе глицина при высоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ», представляют собой гидроксоглицинаты РЗЭ, состав которых можно описать формулой RE(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO)<sub>1,23</sub>(OH)<sub>1,35</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,21</sub>·1,17H<sub>2</sub>O.

#### 4.4.8. Наностержни многокатионных гидроксоглицинатов РЗЭ

Кроме наностержней на основе индивидуальных РЗЭ (Y, Eu, Ho, Er, Gd, Sm), обработкой в растворе глицина можно получать и многокатионные наностержни гидроксоглицинатов, используя в качестве прекурсора многокатионные оксиды РЗЭ. Например, обработка пластинчатых частиц (Y,Gd,Eu,Er,Sm)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 98, а) в 1 М растворе глицина при 60 °С позволила получить наностержни гидроксоглицината Y-Gd-Eu-Er-Sm (рис. 98, б).

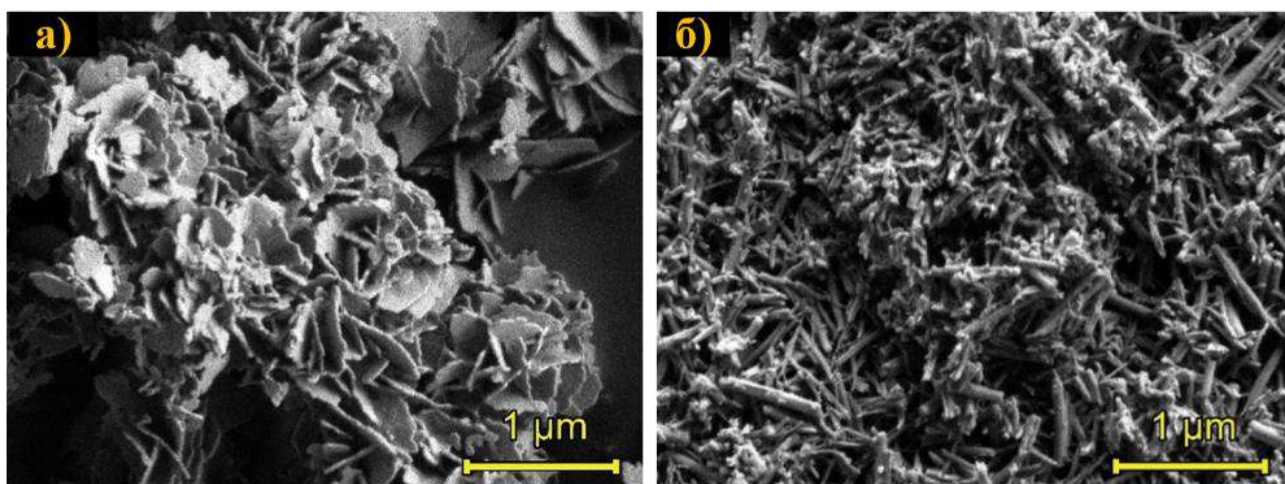


Рисунок 98. РЭМ-изображения а) пластинчатых частиц  $(Y,Gd,Eu,Er,Sm)_2O_3$ , использованных для синтеза б) многокатионных наностержней на основе Y-Gd-Eu-Er-Sm.

Дифрактограмма наностержней многокатионного гидроксоглицината РЗЭ (рис. 99, а) совпадает с дифрактограммами наностержней, полученных из индивидуальных оксидов (ср. с рис. 94). В результате отжига полученных многокатионных наностержней при 600 °С можно получить многокатионный оксид РЗЭ (рис. 99, а), частицы которого будут также представлять собой наностержни (рис. 99, б). При этом распределение катионов РЗЭ до и после отжига наностержней остается равномерным (рис. 99, в).



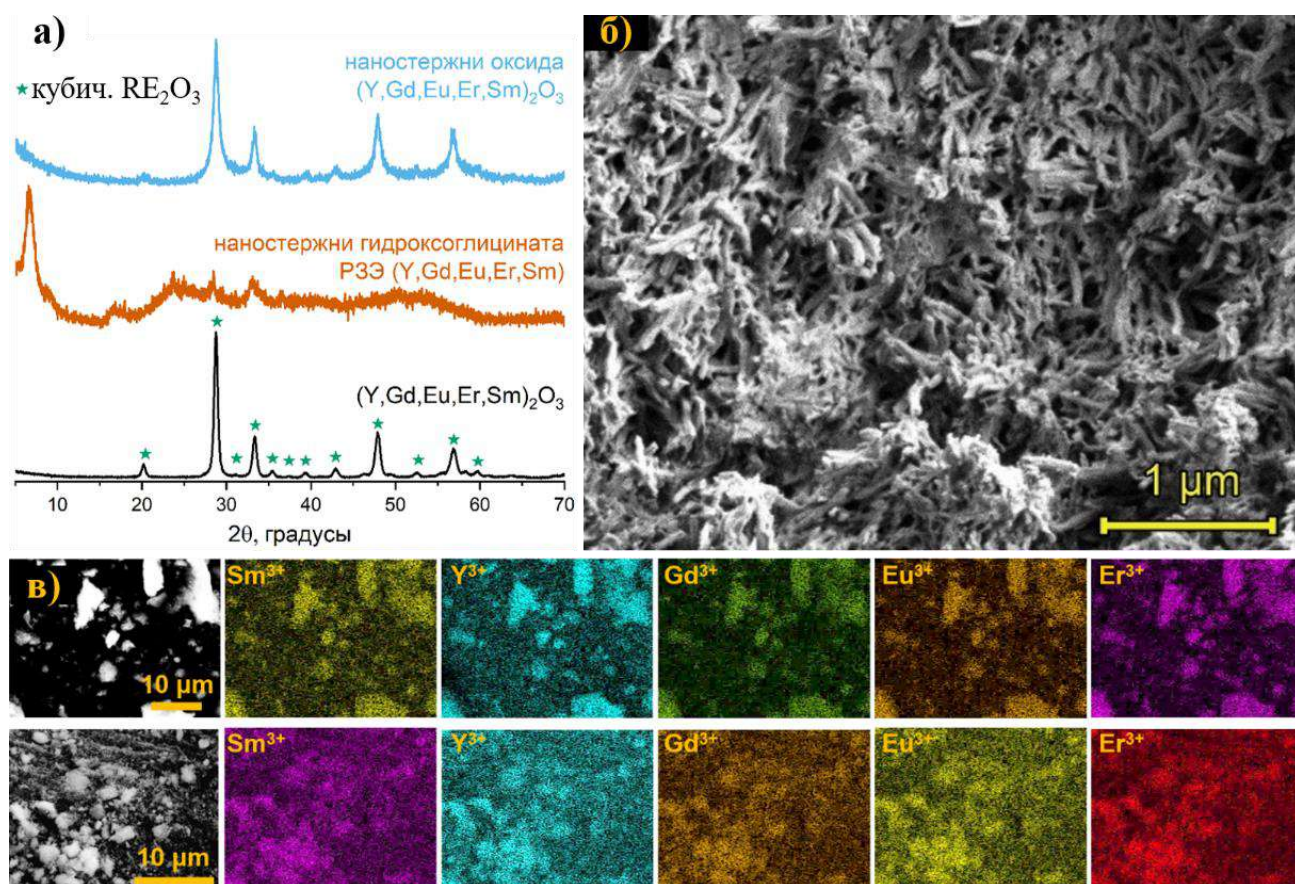


Рисунок 99. а) Порошковые дифрактограммы многокатионного оксида P3Э, полученных из него наностержней многокатионного гидроксоглицината P3Э и продукта отжига многокатионного гидроксоглицината P3Э при 600 °С; б) РЭМ-изображение наностержней многокатионного оксида P3Э; в) РСМА-картирование наностержней многокатионного гидроксоглицината P3Э (верхний ряд) и продукта их отжига до многокатионного оксида P3Э (нижний ряд).

Таким образом, разработанные в данной диссертационной работе подходы позволяют получать соединения заданного состава – индивидуальные и многокатионные (оксо)гидроксо-соединения, оксиды, – с заданной морфологией частиц (пластинки, наностержни) практически в любых комбинациях состава и морфологии.

#### 4.4.9. Механические характеристики наностержней гидроксоглицината европия

Для изучения механических свойств наностержней гидроксоглицината европия с помощью АСМ были выбраны частицы, образующие консоли над углублениями в подложке (рис. 100, а). Принцип проведения теста на изгиб консоли с помощью зонда АСМ проиллюстрирован на рис. 100, б. Скорректированные и нормированные профили изгиба аппроксимировали теоретическими зависимостями для консоли с различными условиями



закрепления: защемленной (модель 1), на кольцевой пружине (модель 2), на упругом основании (модель 3) [193], [195]. Полученные параметры подгонки позволили определить модули упругости материала наностержней. На рис. 100, в–г, приведен пример экспериментальных АСМ-данных для консоли, образованной частицей гидроксоглицината европия, а также профиль деформации этой частицы, аппроксимированный теоретической кривой  $\zeta(\chi)$  по модели изгиба консоли на упругом основании [193].

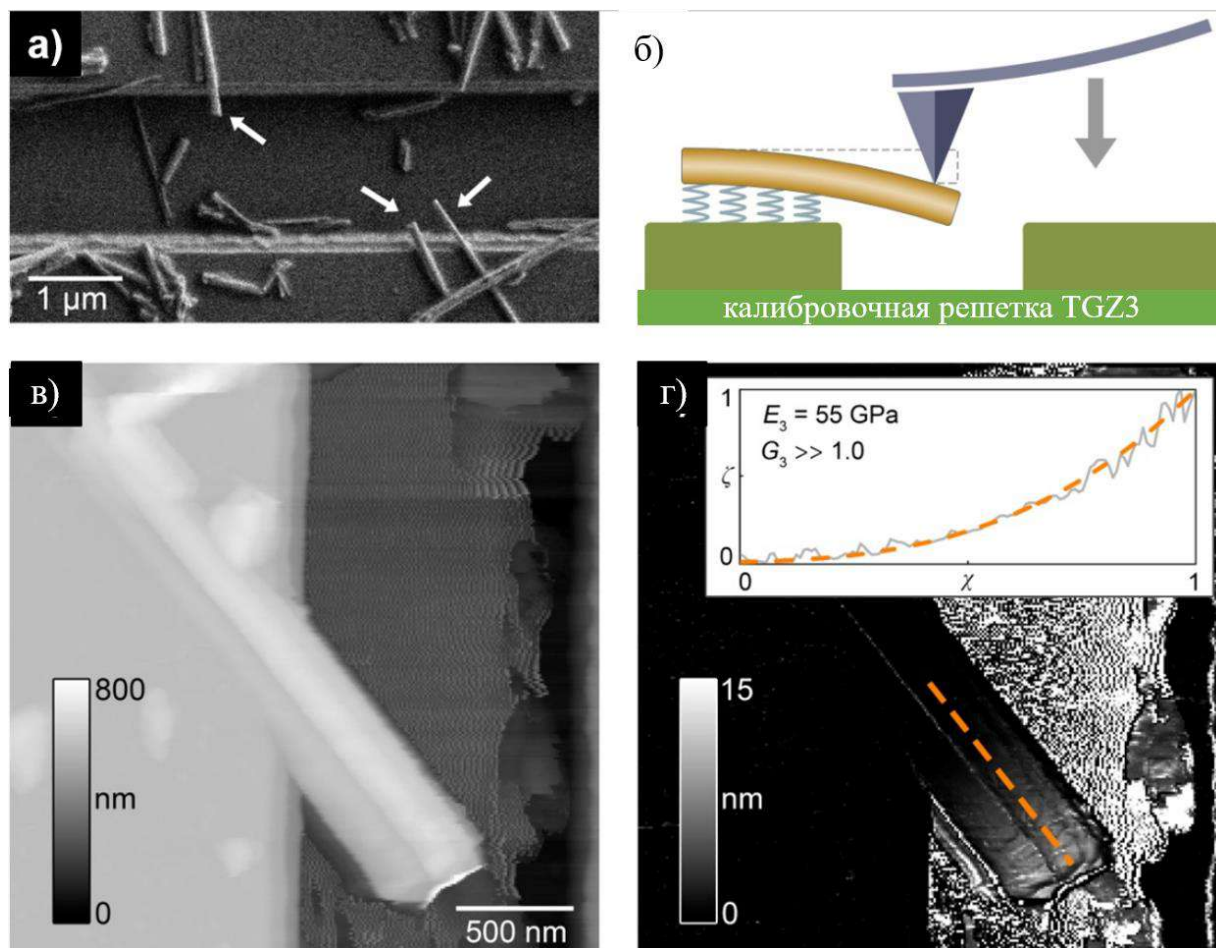


Рисунок 100. а) РЭМ-изображение калибровочной решетки для АСМ TGZ3 с наностержнями гидроксоглицината европия (стрелками показаны частицы, образовавшие консоли); б) схема АСМ-теста консоли на изгиб; в) АСМ-изображения топографии поверхности и г) скорректированного сигнала деформации калибровочной решетки с консолью из наностержней гидроксоглицината европия; на вставке сплошной линией показан нормированный профиль прогиба консоли (место извлечения профиля – пунктирная линия вдоль наностержня), пунктирной линией показана теоретическая кривая прогиба консоли по модели 3.

В результате обработки экспериментальных АСМ-данных в соответствии с тремя моделями изгиба консоли были получены средние значения модуля Юнга  $E_i$  и модуля сдвига

$G_i$  (табл. 15). Ранее было показано, что наиболее адекватной является модель 3 [193]. Ее применение, однако, дает формально бесконечное значение модуля сдвига (табл. 15), лишенное физического смысла, поэтому далее приведена оценка нижней границы для модуля сдвига  $G_3$ .

Таблица 15. Модули упругости наностержней гидроксоглицината европия, рассчитанные по различным моделям обработки данных АСМ-теста консолей на изгиб. Число измерений для каждой модели = 24.

Номер модели, $i$	$E_i \pm \sigma(E_i)$ , ГПа	$G_i \pm \sigma(G_i)$ , ГПа
1	$25 \pm 23$	$0,6 \pm 0,8$
2	$26 \pm 24$	$0,5 \pm 0,6$
3	$36 \pm 33$	$\rightarrow \infty$

Согласно работе [193], формальное стремление к бесконечности модуля сдвига соответствует формуле 9:

$$G_3 \gg \frac{\beta_l^2 d^2}{32l^2} E_3, \quad (9)$$

где  $\beta_l$  – параметр подгонки,  $d$  – диаметр консоли (наностержня),  $l$  – длина консоли,  $E_3$  – модуль Юнга по модели 3. В результате усреднения 24 измеренных консолей получена оценка нижней границы  $G_3 \gg 2,0$  ГПа. Определить модуль сдвига точнее оказывается весьма затруднительно, т.к. среднее отличие нормированных экспериментальных зависимостей от модельных кривых составляет всего 0,3%. Интересно отметить, что полученные средние значения модуля Юнга для наностержней гидроксоглицината европия приблизительно в три раза ниже модуля Юнга наносвтков филлосиликатов состава  $\text{MgNi}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [193]. В то же время, нижняя граница модуля сдвига наностержней гидроксоглицината европия (2,0 ГПа) оказалась выше среднего модуля сдвига наносвтков филлосиликатов (1,7 ГПа).

Таким образом, в данной работе было установлено, что оксиды РЗЭ способны взаимодействовать с водными растворами глицина с образованием различных гидроксоглицинатов РЗЭ в зависимости от мольного соотношения реагентов и температур обработки реакционных смесей. При больших избытках глицина по отношению к РЗЭ ( $\sim 35 : 1$ ) были получены наностержни гидроксоглицинатов РЗЭ. При относительно небольших избытках (от  $2 : 1$  до  $20 : 1$ ) получены новые представители класса анионообменных соединений – слоистые оксогидроксоглицинаты РЗЭ. Кристаллическая структура слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ является своеобразным «переходным звеном» от структуры

оксидов РЗЭ к структуре СГ РЗЭ. И наностержни гидроксоглицинатов РЗЭ, и нанопластинки слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ можно получать в виде многокатионных твердых растворов замещения. В целом, разработанные в разделах 4.1–4.5 подходы позволяют получать оксо- и гидроксосоединения РЗЭ с заданным катионным составом и с заданной морфологией частиц.

#### 4.5. Функционализация СГ РЗЭ фотоактивными анионами<sup>17</sup>

Как следует из проведенного обзора литературы (раздел 2.3.2.3, подраздел «Управление межслоевым расстоянием через воздействие на интеркалированные анионы»), СГ РЗЭ, по аналогии с СДГ, являются перспективной матрицей для создания фотоуправляемых супрамолекулярных структур. Данный раздел диссертации посвящен экспериментальному подтверждению этой идеи. В качестве фотоактивного аниона, способного к изомеризации под действием света, был выбран анион коричной кислоты (циннамат). Циннамат-анион является одним из наиболее простых органических анионов со стереоизомерией, а также содержит ароматическое кольцо, что в перспективе можно будет использовать для сенсibilизации люминесценции катионов РЗЭ [269].

##### 4.5.1. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом

###### *Разработка метода синтеза*

Первый этап работы состоял в разработке подходов к синтезу СГ РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами. Для этого было проведено сравнение двух подходов: гидролиза циннамата РЗЭ и анионного обмена между предварительно полученным слоистым гидроксонитратом РЗЭ и циннаматом калия. Метод анионного обмена является наиболее распространенным способом синтеза СГ РЗЭ, интеркалированных органическими анионами (см. раздел 2.3.1). Подход с использованием одностадийного гидролиза соли РЗЭ в присутствии интеркалируемого аниона также описан в литературе [109], [270].

В рамках данной диссертации циннамат иттрия  $Y(cin)_3$  был получен путем смешения растворов циннамата калия и нитрата иттрия при комнатной температуре. Согласно результатам РФА (рис. 101, а), порошковая дифрактограмма продукта реакции  $Y(cin)_3$  соответствует ранее опубликованной дифрактограмме циннамата иттрия [271]. Последующая

<sup>17</sup> 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%).

ГТ-обработка  $Y(cin)_3$  в присутствии ГМТА привела к формированию неоднородного продукта (рис. 101, а, врезка). На это указывает наличие рефлекса при  $\sim 8^\circ 2\theta$ , помимо рефлексов серии  $00l$ , характерных для слоистых гидроксидов, а также плечо у рефлекса при  $\sim 4^\circ 2\theta$ . Вероятно, обнаруженная примесь соответствует фазе слоистого гидроксида иттрия с другим гидратным составом. Наличие нескольких гидратных фаз – типичное явление для СГ РЗЭ. Межслоевое расстояние в таких фазах может различаться на 0,2–0,3 Å [14].

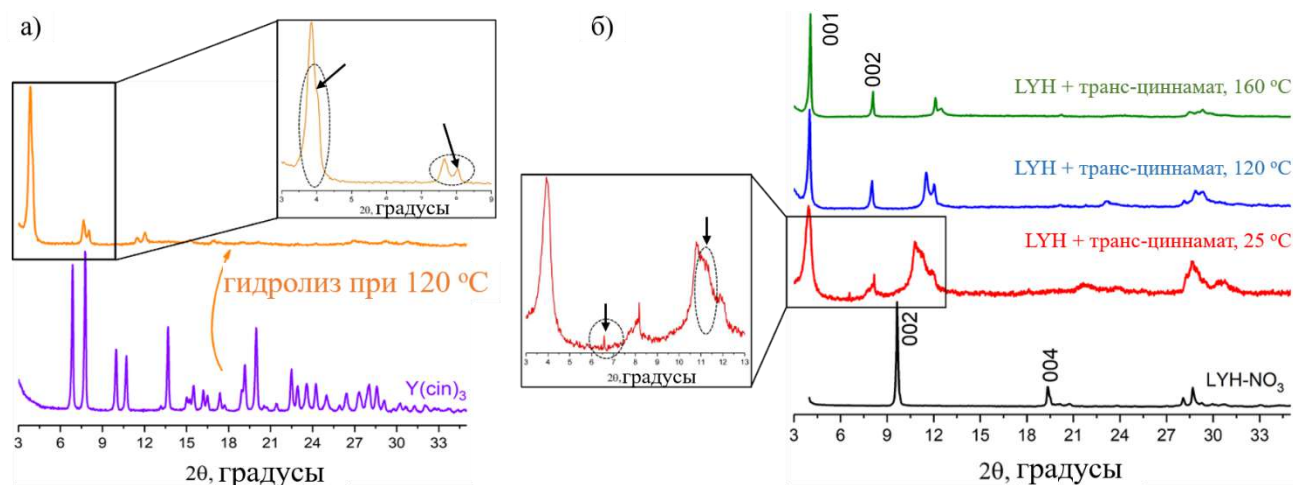


Рисунок 101. Порошковые дифрактограммы слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом методами а) гидролиза циннамата иттрия  $Y(cin)_3$  и б) анионного обмена между слоистым гидроксонитратом иттрия  $LYH-NO_3$  и циннаматом калия.

Слоистый гидроксонитрат иттрия ( $LYH-NO_3$ ), который далее был использован для анионного обмена с транс-циннаматом калия, был синтезирован методом гомогенного гидролиза нитрата иттрия [272]. Согласно результатам РФА, дифрактограмма твердофазного продукта синтеза ( $LYH-NO_3$  на рис. 101, б) соответствует ранее опубликованным дифрактограммам слоистого гидроксонитрата иттрия  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  [43]. Слоистый гидроксонитрат иттрия кристаллизуется в моноклинной сингонии [16] с параметрами элементарной ячейки  $a = 13,229 \pm 0,001$ ,  $b = 7,010 \pm 0,002$  и  $c = 9,162 \pm 0,001$  Å (пр. гр.  $P2_1$ ; см. результаты уточнения параметров в Приложении, рис. П12 и табл. П13). Зная величину параметра  $c$  элементарной ячейки, соответствующую базальному расстоянию в слоистых гидроксидах, и вычитая из нее толщину металл-гидроксидного слоя в слоистом гидроксиде иттрия ( $\sim 5,5$ – $6,5$  Å, согласно расчетам по кристаллографическим данным [35]), можно оценить межслоевое расстояние. В случае слоистого гидроксонитрата иттрия межслоевое расстояние составляет  $\sim 4,3$  Å.

Согласно результатам РФА (рис. 101, б), продукты анионного обмена между гидроксонитратом иттрия и транс-циннаматом калия представляют собой слоистые фазы,

характеризующиеся набором кратных рефлексов серии 00 $\bar{l}$ . В случае анионного обмена при 25 °С образуется слоистая фаза с базальным межплоскостным расстоянием  $\sim 22,2$  Å. Увеличение базального расстояния в продукте обмена по сравнению с расстоянием в исходном слоистом гидроксонитрате иттрия ( $\sim 9,8$  Å) связано с заменой нитрат-ионов на более крупные транс-циннамат-анионы. Вместе с тем, широкие рефлексы на дифрактограмме продукта анионного обмена, проведенного при 25 °С, свидетельствуют о невысокой степени кристалличности образца, а рефлексы при  $6,5$  и  $10^\circ 2\theta$  – о его неоднородности (рис. 101, б, врезка). Соотнести указанные рефлексы с дифрактограммами из базы данных PDF2 не удалось. Однако они не относятся к карбонатам иттрия ( $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ , карточки базы данных PDF2 № 24-1419, № 30-1444, № 70-278, № 81-1538) – часто формирующимся примесям при синтезах слоистого гидроксида иттрия. В случае анионного обмена при 120–160 °С образуется хорошо закристаллизованная слоистая фаза с базальным межплоскостным расстоянием  $\sim 21,7$  Å. Следовательно, межслоевое расстояние составляет  $\sim 16$  Å, что превышает размер транс-циннамат-аниона ( $10,6$ – $10,7$  Å [76], [273], [274]) и указывает на его бислойную упаковку в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия с возможным частичным перекрыванием анионных слоев. Полученный результат согласуется с результатами работы [76], согласно которым межслоевое расстояние в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, составило  $20,0$  Å, на основании чего авторы также сделали вывод о бислойной упаковке анионов с частичным взаимопроникновением слоев. Кроме частичного перекрывания анионных слоев, возможно также наклонное расположение анионов относительно металл-гидроксидных слоев. Такое предположение было высказано для  $Zn_2Ti$ -СДГ, интеркалированного транс-циннаматом [274].

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.

*Подтверждение химического состава слоистого гидроксида иттрия,  
интеркалированного транс-циннаматом*

Поскольку термическое разложение коричной кислоты начинается при 140–155 °С [275], было проведено исследование полученных соединений методами КР-спектроскопии, чтобы подтвердить их термическую стабильность и, дополнительно, установить полноту анионного обмена. КР-спектры подтверждают наличие транс-циннамат аниона в составе слоистого гидроксида иттрия, полученного обоими методами: анионным обменом и гидролизом циннамата иттрия при 120 °С и даже при 160 °С (рис. 102). Сопоставление с

литературными данными показало, что в спектрах полученных соединений присутствуют полосы, характерные для производных коричной кислоты: полосы при  $620\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям бензольного кольца, при  $850\text{--}880\text{ см}^{-1}$  – колебаниям карбоксилатных групп; в области  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  находятся полосы, отвечающие деформационным колебаниям связей С-Н алифатических и ароматических фрагментов, при  $1450\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  находятся полосы деформационных колебаний С-Н при двойных связях (табл. П14, Приложение) [276]. При  $1640\text{ см}^{-1}$  присутствует интенсивный пик, отвечающий двойной связи С=С. Полученные КР-спектры свидетельствуют о том, что циннамат-анион присутствует в составе слоистого гидроксида иттрия в виде мономера, хотя для производных циннаматов в определенных условиях возможно образование димера по двойной связи – так называемой труксильной кислоты [277]. По данным КР-спектроскопии, такие димеры в системе отсутствуют, на что указывает отсутствие характерных для них полос при  $1289\text{ см}^{-1}$ ,  $1360\text{ см}^{-1}$ ,  $2915\text{ см}^{-1}$ ,  $2942\text{ см}^{-1}$ ,  $2964\text{ см}^{-1}$ ,  $2986\text{ см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям связей С-Н в насыщенных соединениях [276]. Во всех спектрах отсутствуют полосы при  $719\text{ см}^{-1}$  и  $1054\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям нитрат-аниона [214], что указывает на полноту анионного обмена в межслоевом пространстве слоистого гидроксида. Итак, данные КР-спектроскопии подтверждают успешную интеркаляцию транс-циннамата в слоистый гидроксид иттрия методами анионного обмена и гидролиза циннамата иттрия.

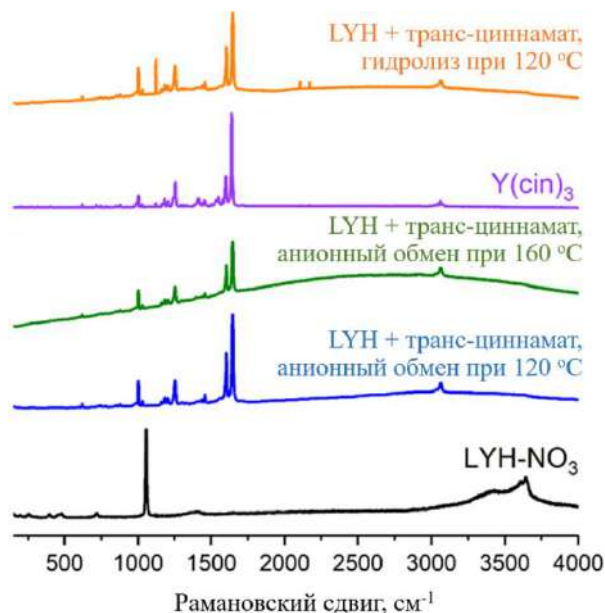


Рисунок 102. КР-спектры слоистого гидроксонитрата иттрия  $\text{LYH-NO}_3$  и слоистых гидроксидов иттрия, интеркалированных транс-циннаматом методом анионного обмена и гомогенного гидролиза циннамата иттрия  $\text{Y(cin)}_3$ .

Для всех дальнейших экспериментов был выбран слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный транс-циннамат-анионом методом анионного обмена при  $120\text{ °C}$ .



#### 4.5.2. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом

Следующий блок исследований был сфокусирован на интеркаляции цис-формы циннамат-аниона в слоистый гидроксид иттрия. Отметим, что ранее в литературе отсутствовали данные об интеркаляции этой формы аниона в СГ РЗЭ.

Для перевода коммерчески доступной транс-формы циннамата в цис-форму водный раствор транс-циннамата калия подвергали УФ-облучению при 312 нм (мощность лампы 65 Вт). Спектр поглощения в УФ-видимом диапазоне продукта облучения соответствует литературным данным о спектре цис-циннамата (рис. 103) [278]. Как правило, переход из транс-конформации в цис-конформацию протекает неполностью: степень превращения составляет обычно 3–80% [279]. Полное превращение в цис-форму возможно только при использовании таких специфических растворителей, как ионные жидкости [280]. Цис-форма достаточно стабильна и может быть переведена в транс-форму с высоким выходом только в особых условиях с использованием тетрагидрофурана в качестве растворителя и иода  $I_2$  в качестве катализатора [279]. В рамках данной диссертации обратный перевод цис-конформации в транс-конформацию не осуществляли.

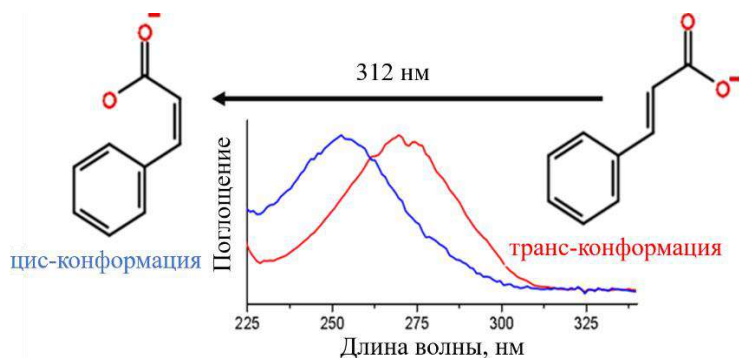


Рисунок 103. Спектры поглощения растворов в УФ-видимом диапазоне транс- и цис-форм циннамата калия.

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 $l$  (рис. 104). 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 [278]). Отметим, что в случае цис-конформации,

вероятно, также реализуется бислойная упаковка анионов (рис. 104), поскольку толщина металл-гидроксидного слоя составляет 5–6 Å, и, соответственно, на межслоевое пространство приходится ~14,5 Å, что примерно в 2 раза больше размера цис-аниона. Вероятнее всего, бислойная упаковка в случае цис-циннамата реализуется без взаимопроникновения анионных слоев, в отличие от слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, в котором происходит перекрывание анионных слоев. Это предположение согласуется с литературными данными об интеркаляции цис-циннамата в  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -СДГ и  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -СДГ [278].

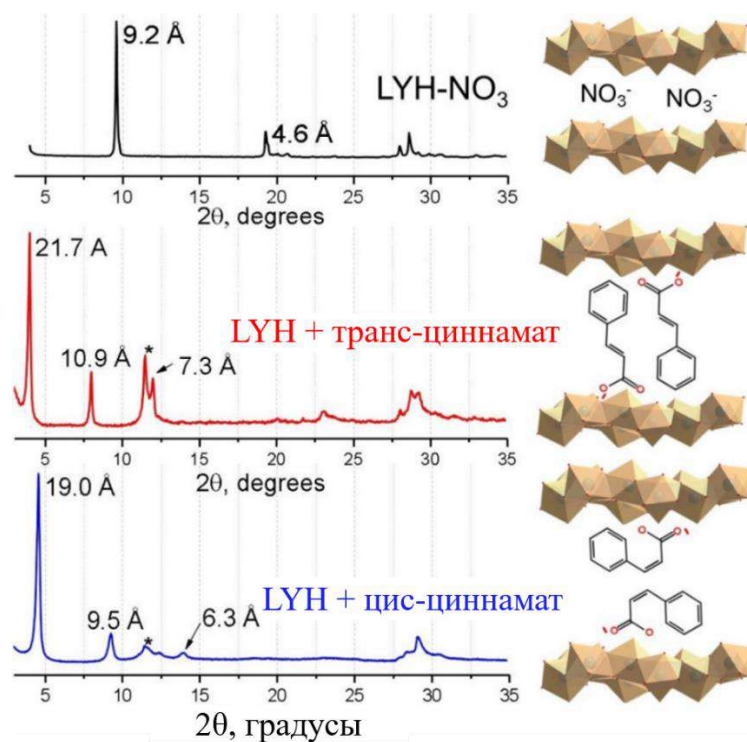


Рисунок 104. Порошковые дифрактограммы и предполагаемые схемы кристаллических структур слоистого гидроксонитрата иттрия  $\text{LYH-NO}_3$  и продуктов его взаимодействия в ГТ-условиях при 120 °С с водными растворами транс- и цис-циннамата калия.

Для контроля полноты протекания реакции анионного обмена и для подтверждения наличия циннамат-анионов в продуктах синтеза, были получены ИК- и КР-спектры образцов. КР-спектры слоистых гидроксидов иттрия, интеркалированных транс- и цис-формами циннамата, практически не различаются (рис. 105, а), что согласуется с литературными данными о КР-спектрах цис- и транс-циннамата [281]. В полученных КР-спектрах хорошо выражены полосы, соответствующие колебаниям связей  $\text{C}=\text{C}$  ( $1644\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{H}$  ( $1497\text{ см}^{-1}$ ,  $1456\text{ см}^{-1}$ ,  $1253\text{ см}^{-1}$ ,  $1203\text{ см}^{-1}$ ,  $1182\text{ см}^{-1}$ ,  $1158\text{ см}^{-1}$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ ), а также колебаниям ароматического кольца ( $1603\text{ см}^{-1}$ ,  $1002\text{ см}^{-1}$ ), что подтверждает наличие циннамата в составе слоистого гидроксида иттрия. Отметим, что в спектрах слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного циннамат-анионами, отсутствуют полосы, отвечающие колебаниям  $\text{NO}_3^-$ -

группы ( $1406\text{ см}^{-1}$ ,  $1055\text{ см}^{-1}$ ,  $719\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о полноте протекания анионного обмена. Детальное отнесение полос с отвечающими им колебаниями приведено в табл. П14 Приложения.

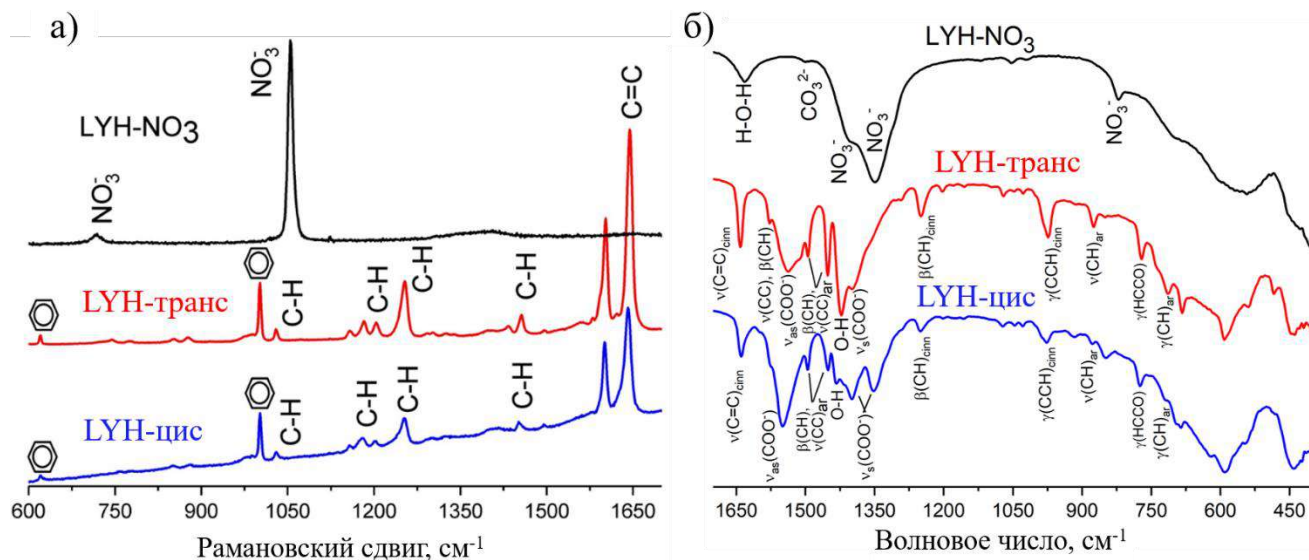


Рисунок 105. а) КР- и б) ИК-спектры слоистого гидроксонитрата иттрия  $\text{LYH-NO}_3$  и слоистых гидроксидов иттрия  $\text{LYH}$ , интеркалированных транс- ( $\text{LYH-trans}$ ) и цис-формами циннамата ( $\text{LYH-cis}$ ).

ИК-спектр образца LYH-NO<sub>3</sub> содержит интенсивные полосы колебаний, типичные для слоистых гидроксонитратов РЗЭ (рис. 105, б) [43], [282]. Полоса при 1633 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям моды  $\nu_2$  колебаний связи Н–О–Н [35]. Серия полос в диапазоне 1350–1410 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям нитрат-ионов в структуре СГ РЗЭ [211], [212], [283]–[285]; точное соотнесение этих полос затрудняется разупорядочением нитрат-ионов в структуре СГ РЗЭ. Полоса при 1402 см<sup>-1</sup> отвечает  $\nu_4$  ассиметричным растягивающим колебаниям связи О–NO<sub>2</sub> [35]. Полоса при 1348 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к  $\nu_3$  колебаниям некоординированных нитратных групп (D<sub>3h</sub>), расположенных в межслоевом пространстве [207], [282]. Полоса при 821 см<sup>-1</sup> соответствует  $\nu_7$ -моду колебаний группы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [283].

В ИК-спектрах слоистых гидроксидов иттрия, интеркалированных транс- и цис-формами циннамата, присутствуют интенсивные полосы, отвечающие колебаниям связи C=C ( $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$ ), O-H-группы в плоскости связи ( $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$ ), ассиметричным и симметричным колебаниям группы  $\text{COO}^-$  ( $\sim 1550$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$ , соответственно; рис. 105, б), что согласуется с литературными данными о спектрах СДГ, интеркалированных циннаматом [274], [278]. В целом, сопоставление полученных ИК-спектров с литературными данными [278] и ИК-спектром используемой в качестве прекурсора транс-коричной кислоты (табл. П15, Приложение) позволило подтвердить, что в образцах слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, анион находится именно в транс-форме (характерные

полосы колебаний при  $\sim 1578\text{ см}^{-1}$ ,  $1398\text{ см}^{-1}$ ,  $1292\text{ см}^{-1}$ ,  $1250\text{ см}^{-1}$ ). На ИК-спектре слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом, появляются полосы, характерная для этой формы аниона ( $1555\text{ см}^{-1}$  и  $1356\text{ см}^{-1}$ ); данные полосы отсутствуют в ИК-спектре слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-формой (табл. П15, Приложение) [278]. Однако большинство полос, отвечающих колебаниям транс-циннамата, сохраняется и в ИК-спектре образца, интеркалированного цис-формой ( $1577\text{ см}^{-1}$ ,  $1292\text{ см}^{-1}$ ,  $1249\text{ см}^{-1}$ ). Сохранение полос транс-циннамата свидетельствует о неполном переходе транс- в цис-конформацию при УФ-облучении раствора циннамата калия перед интеркаляцией, что согласуется с литературными данными о неполноте перехода транс-формы в цис-форму при обычных условиях [280]. Однако результаты РФА показывают заметную разницу между дифрактограммами продуктов интеркаляции транс- и цис-форм в слоистый гидроксид иттрия, главным образом в положении пиков серии 00 $l$  (см. рис. 105). Дифрактограмма продукта интеркаляции цис-формы в слоистый гидроксид иттрия не содержит рефлекса при  $4^\circ$ , соответствующего базальному межплоскостному расстоянию в  $21,7\text{ \AA}$  в слоистом гидроксида иттрия, интеркалированном транс-циннаматом. Исходя из этого следует предположить, что транс-циннамат содержится преимущественно на поверхности слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом. В смешанном растворе цис- и транс-форм цис-форма, вероятно, будет иметь преимущество перед транс-формой при интеркаляции в межслоевое пространство слоистого гидроксида иттрия благодаря меньшему размеру аниона. В результате транс-форма остается в маточном растворе и может быть адсорбирована на поверхность слоистого гидроксида, интеркалированного цис-формой.

Таким образом, с помощью ИК- и КР-спектроскопии установлено, что в слоистом гидроксида иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, присутствует только транс-форма; в слоистом гидроксида иттрия, интеркалированном цис-формой, присутствует смесь цис- и транс-форм циннамат-аниона.

#### **4.5.3. Изомеризация транс-циннамата в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия, вызванная УФ-облучением**

Как упоминалось выше, циннамат-анион способен изменять конформацию при УФ-облучении, что приводит к изменению его геометрических размеров. Если циннамат находится в межслоевом пространстве слоистого гидроксида, изменение размеров аниона могло бы приводить к изменению межслоевого расстояния. Однако подобные изменения не были обнаружены при УФ-облучении СДГ, интеркалированных циннамат-анионами [278]. Согласно нашим предположениям, СГ РЗЭ являются более подходящей матрицей, чем СДГ, для УФ-управляемого изменения межслоевого расстояния при изменении конформации

интеркалированного аниона по следующим причинам. Во-первых, поверхностная плотность заряда металл-гидроксидных слоев СГ РЗЭ больше поверхностной плотности заряда металл-гидроксидных слоев СДГ [14]; следовательно, плотность интеркалированных анионов будет выше в СГ РЗЭ, чем в СДГ. Во-вторых, в межслоевом пространстве СГ РЗЭ молекулы воды напрямую координированы катионами РЗЭ; напротив, в СДГ молекулы воды располагаются в межслоевом пространстве не упорядочено [35]. Из этого следует, что в СГ РЗЭ водородные связи между слоями должны быть слабее, чем в СДГ. Таким образом, учитывая более высокую плотность анионов и более слабые водородные связи в СГ РЗЭ, можно предположить, что изменить межслоевое расстояние легче в СГ РЗЭ, чем в СДГ.

Для того чтобы экспериментально проверить эту гипотезу, мы провели УФ-обработку порошков в различных условиях. В качестве исходного материала для проведения всех экспериментов с УФ-облучением был выбран слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный транс-формой циннамата. Дифрактограммы записывали через каждые  $\sim 12$  ч УФ-облучения (рис. 106). Согласно результатам полнопрофильного анализа, параметр элементарной ячейки  $c$  составил  $22,00 \pm 0,01$  Å,  $21,96 \pm 0,01$  Å,  $21,83 \pm 0,03$  Å и  $21,45 \pm 0,02$  Å после 0, 13, 24 и 48 ч УФ-облучения порошка, соответственно. Таким образом, при УФ-облучении в течение 48 ч порошка слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, происходит уменьшение базального межплоскостного расстояния менее чем на  $\sim 0,5$  Å. Увеличение продолжительности УФ-облучения до 7 суток не привело к заметному изменению достигнутого значения базального расстояния. Отметим, что Ким и соавт. [76] не зафиксировали никаких изменений в кристаллической структуре слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного циннаматом, после 24 ч УФ-облучения порошка. Однако результаты, полученные в рамках данной диссертационной работы, показывают, что после УФ-облучения происходит небольшое уширение дифракционных рефлексов: ширина на полувысоте  $\beta_{001}$  изменяется от  $0,11^\circ$  до  $0,32^\circ$  (рис. 106), что указывает на возможное возникновение дополнительных микронапряжений между металл-гидроксидными слоями. Эти микронапряжения могли появиться в результате изменения конформации отдельных циннамат-анионов, вызывающих искажения в структуре слоев.

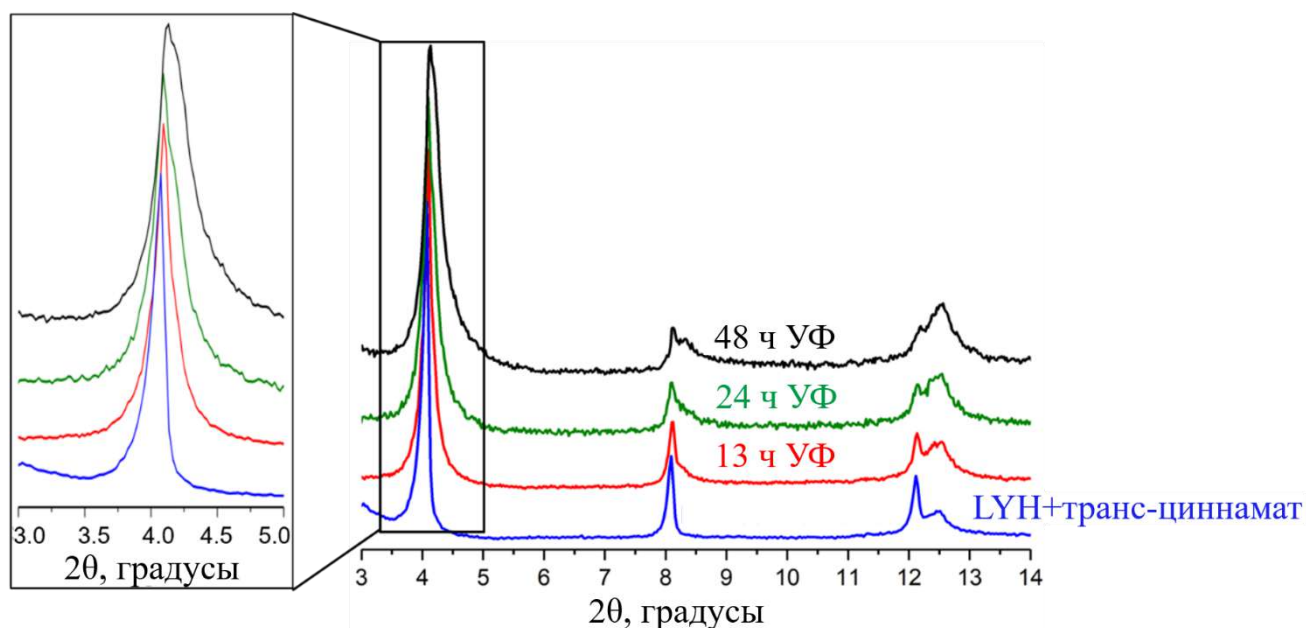


Рисунок 106. Порошковые дифрактограммы исходного слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, и продуктов его УФ-облучения в течение 13, 24 и 48 ч.

Таким образом, кристаллическая структура слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, мало изменилась после 48 ч УФ-облучения порошка. Этот результат побудил нас найти способы облегчения изомеризации циннамат-аниона в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия.

Согласно результатам Тимара и соавт. [278], жесткость металл-гидроксидной матрицы обусловлена водородными связями между слоями. Тимар и соавт. предложили ослабить водородные связи в  $Mg_2Al$ -СДГ, интеркалированных транс-циннаматом, путем замены воды на метанол в межслоевом пространстве слоистого гидроксида. Аналогичный подход был использован и в данной диссертационной работе: УФ-облучению подвергали изопропанольную суспензию порошка слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом.

Порошковые дифрактограммы твердофазных продуктов УФ-облучения изопропанольных суспензий слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, приведены на рис. 107. Был выполнен полнопрофильный анализ полученных дифрактограмм и уточнены параметры элементарной ячейки. Установлено, что в процессе УФ-облучения рефлексы серии 00 $l$  смещаются в область больших углов  $2\theta$ . Наиболее вероятно, что это связано с постепенным превращением транс-циннамата в цис-форму в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия. Подчеркнем, что значительной аморфизации продуктов не наблюдалось. Ширина на полувысоте  $\beta_{001}$  увеличилась от  $0,08^\circ$  до



0,15°, что указывает на меньшее количество микронапряжений в полученном образце по сравнению с образцом после УФ-облучения порошка (см. обсуждение выше).

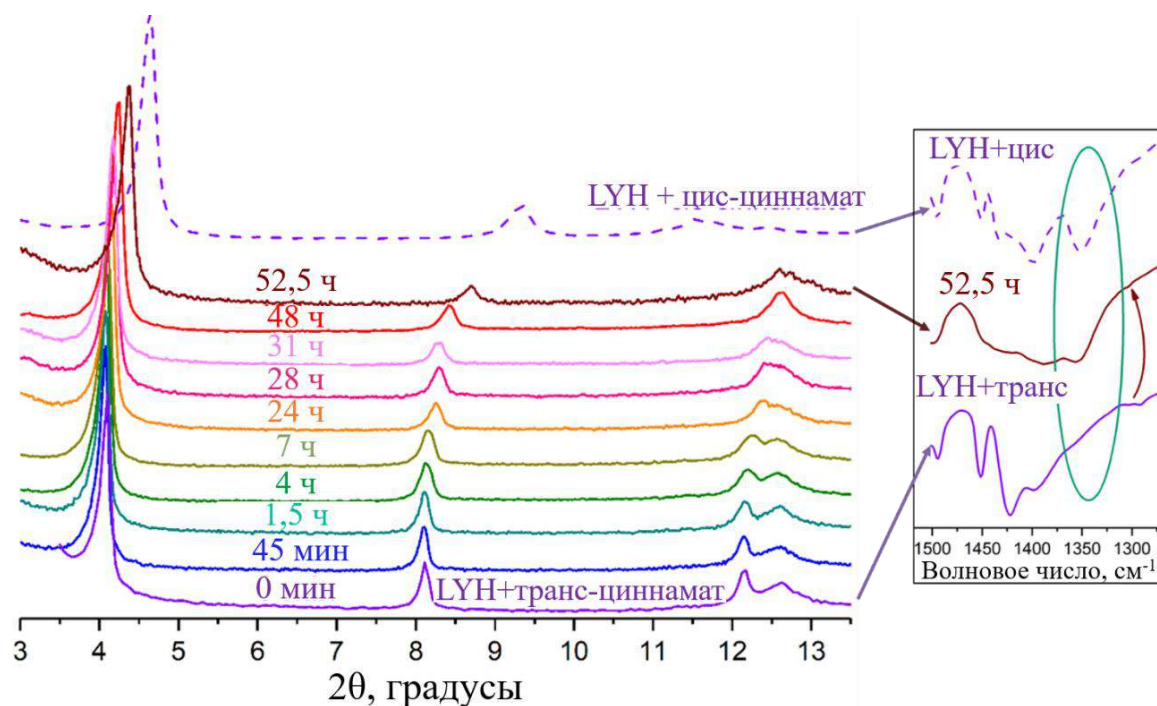


Рисунок 107. Порошковые дифрактограммы слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, до и после УФ-облучения его суспензии в изопропанолe (слева); для сравнения приведена дифрактограмма слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом. Фрагмент ИК-спектров некоторых образцов (справа).

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. 108; результаты уточнения параметров приведены в Приложении, рис. П12 и табл. П13).

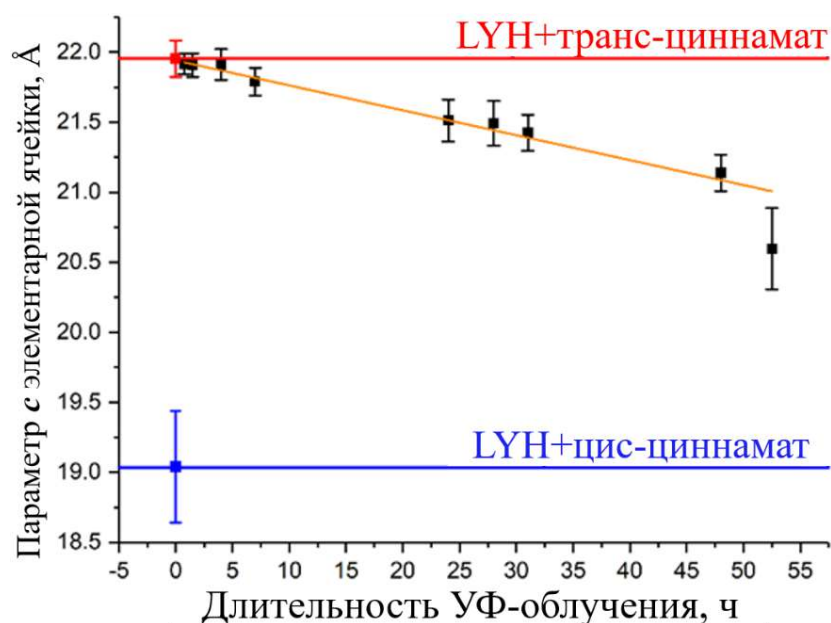


Рисунок 108. Зависимость базального межплоскостного расстояния (параметра  $c$  элементарной ячейки) в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, в зависимости от продолжительности УФ-облучения изопропанольной суспензии.

В результате УФ-облучения конечное значение базального межплоскостного расстояния в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, так и не достигло значения, характерного для слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного цис-циннаматом, что указывает на неполноту перехода транс-конформации в цис-конформацию (см. рис. 107 и 108). Этот результат согласуется с литературными данными схожих экспериментов с СДГ, интеркалированными циннаматом [278]. Причины этого следующие. Во-первых, в межслоевом пространстве СГ РЗЭ на интеркалированные анионы может влиять эффект пространственного ограничения [286]–[289], в результате чего изомеризация анионов может быть затруднена. Во-вторых, металл-гидроксидные матрицы представляют собой жесткие, малоподвижные структуры по сравнению с гибкими изомеризирующимися анионами. В-третьих, УФ-излучение частично рассеивается на металл-гидроксидной матрице [290], что снижает эффективность облучения. Тем не менее, изменение межслоевого расстояния в слоистом гидроксиде иттрия, интеркалированном транс-циннаматом, при УФ-облучении изопропанольной суспензии четко выражено.

ИК-спектр слоистого гидроксида иттрия, подвергнутого УФ-облучению в течение 52,5 ч, содержит полосу поглощения при  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ , указывающую на присутствие цис-циннамат-аниона в составе слоистого иттрия, что подтверждает изомеризацию циннамата под действием УФ-излучения (см. врезку на рис. 107).

Можно было бы предположить, что межслоевое пространство в слоистом гидроксиде иттрия изменяется в результате деинтеркаляции циннамат-анионов в изопропанол. Схожий эффект был описан для водных суспензий СДГ, в которых происходило замещение циннамат-анионов на карбонат-анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  [291]. Однако в другой работе было показано, что слоистый гидроксид иттрия обладает достаточно высокой стабильностью в отношении деинтеркаляции циннамат-анионов [76]. Чтобы подтвердить незначительное влияние деинтеркаляции циннамат-аниона на изменение межслоевого расстояния в ходе УФ-облучения суспензии, был проведен контрольный эксперимент: порошок слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, суспендировали в изопропанолу и перемешивали в течение 48 ч без УФ-облучения. В этих условиях действительно происходила деинтеркаляция транс-циннамат-анионов, что подтверждается спектрами поглощения маточного раствора (рис. 109, а). Полученные спектры соответствовали спектрам транс-циннамата с максимумом поглощения при 270 нм. Однако, по нашим оценкам, количество деинтеркалированного циннамата не превышало 4–10 мол. %. Кроме того, на дифрактограммах продукта контрольного эксперимента не наблюдалось смещения положения рефлексов серии 00l (рис. 109, б).

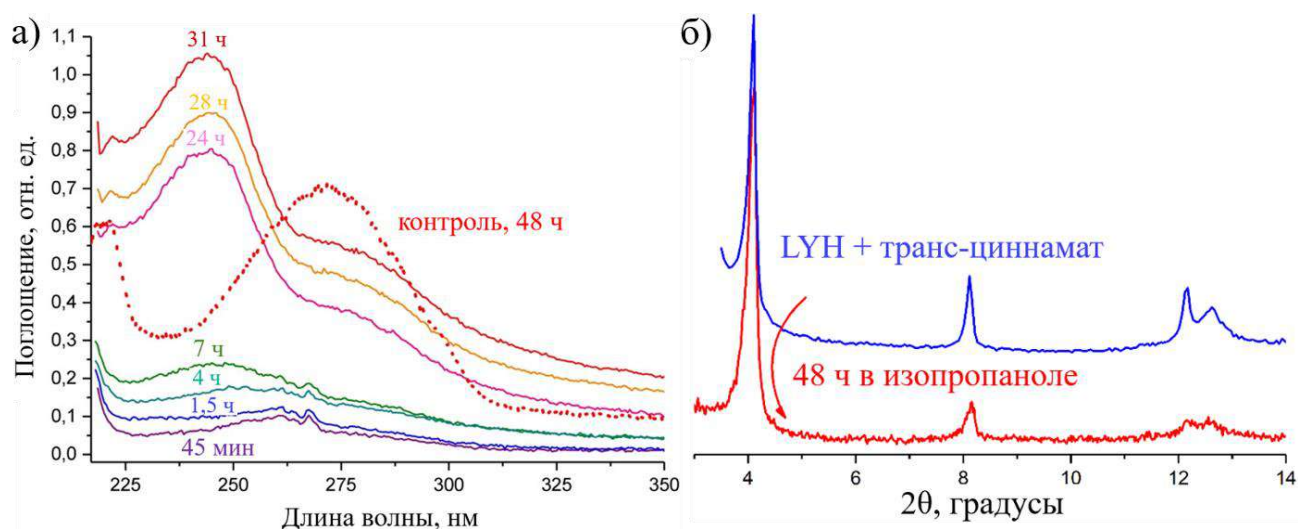


Рисунок 109. а) Спектры поглощения аликвот, отобранных через различные интервалы времени из изопропанольных суспензий слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, в процессе его УФ-облучения; б) порошковые дифрактограммы исходного слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, и продукта его выдерживания в суспензии в изопропанолу в течение 48 ч (без УФ-облучения).

Отметим, что в суспензиях слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, отсутствовали посторонние анионы (органические, нитрат-, хлорид-анионы и т.д.). Это означает, что единственной примесной фазой, которая могла образоваться в этих

суспензиях, был слоистый гидроксокарбонат иттрия; однако образование этой фазы не было подтверждено результатами РФА продукта – на дифрактограмме отсутствуют дополнительные рефлексы серии 00*l*. Согласно результатам полнопрофильного анализа, при выдержке в изопропанолe в течение 48 ч в темноте не произошло изменения параметра элементарной ячейки слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом:  $c = 21,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$  для исходного соединения и  $c = 21,97 \pm 0,01 \text{ \AA}$  для продукта. Таким образом, можно сделать вывод, что замена циннамат-иона на карбонат-ион если и происходила, то в пренебрежимо малой степени, а изменение межслоевого расстояния, наблюдаемое при УФ-облучении суспензии, является именно результатом УФ-изомеризации циннамата, интеркалированного в слоистый гидроксид иттрия.

В целом, проведенные исследования продемонстрировали возможность целенаправленного изменения кристаллической структуры СГ РЗЭ с интеркалированным органическим анионом, способным к стереоизомеризации, при воздействии светом. В результате УФ-облучения порошка слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, межслоевое расстояние уменьшилось с 22,0  $\text{\AA}$  до 21,5  $\text{\AA}$ . При УФ-облучении изопропанольной суспензии этого соединения межслоевое расстояние уменьшилось значительнее – с 21,9  $\text{\AA}$  до 20,6  $\text{\AA}$ .

#### 4.5.4. УФ-облучение многокатионного СГ РЗЭ, интеркалированного транс-циннаматом

На завершающем этапе работы была проверена применимость разработанных подходов к изменению межслоевого расстояния в СГ РЗЭ, интеркалированных циннамат-анионами, к многокатионным твердым растворам СГ РЗЭ. Интеркаляцию транс-формы циннамата в многокатионный слоистый гидроксонитрат  $\text{HELH-(Y, Eu, Gd, Er)-Sm}$  осуществили методом анионного обмена при 120 °С, как описано в соответствующем подразделе раздела 3.2.

При УФ-облучении в течение 72 ч суспензии в изопропанолe многокатионного слоистого гидроксида, интеркалированного транс-циннамат-анионом  $\text{HELH\_cin}$ , было зафиксировано изменение межплоскостного расстояния от 22,20  $\text{\AA}$  до 20,54  $\text{\AA}$  (рис. 110).

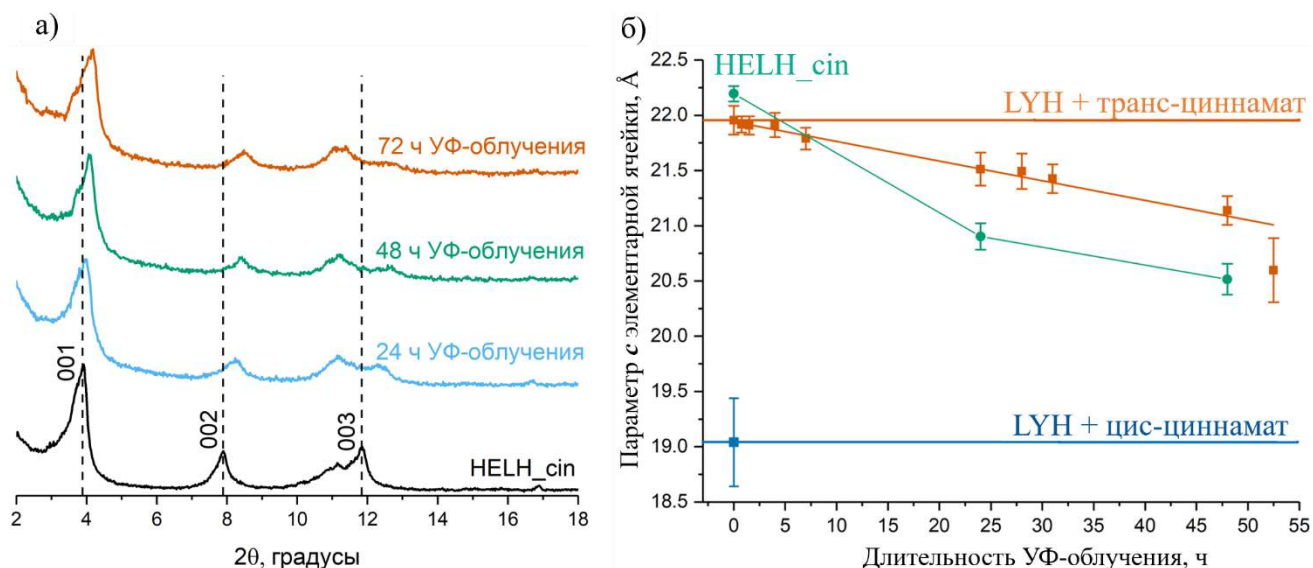


Рисунок 110. а) Порошковые дифрактограммы и б) изменение параметра  $c$  элементарной ячейки пятикатионного слоистого гидроксида, интеркалированного транс-циннамат-анионом HELH\_cin, при УФ-облучении его суспензии в изопропанолe.

Параметры элементарной ячейки многокатионного слоистого гидроксида, интеркалированного транс-циннаматом, постепенно изменяются в течение ~50 ч УФ-облучения, а затем выходят на плато (рис. 111). Как указано выше, параметр элементарной ячейки  $c$  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. 111, б), то есть изменяются существенно меньше, чем параметр  $c$ . Незначительное увеличение параметров  $a$  и  $b$ , отвечающих направлениям вдоль металл-гидроксидного слоя, при УФ-облучении суспензии многокатионного слоистого гидроксида может быть связано с искажением металл-гидроксидных слоев вследствие общего изменения структуры из-за увеличения параметра  $c$ . Полученные для многокатионного СГ РЗЭ результаты хорошо согласуются с результатами аналогичных экспериментов с индивидуальным слоистым гидроксидом иттрия.

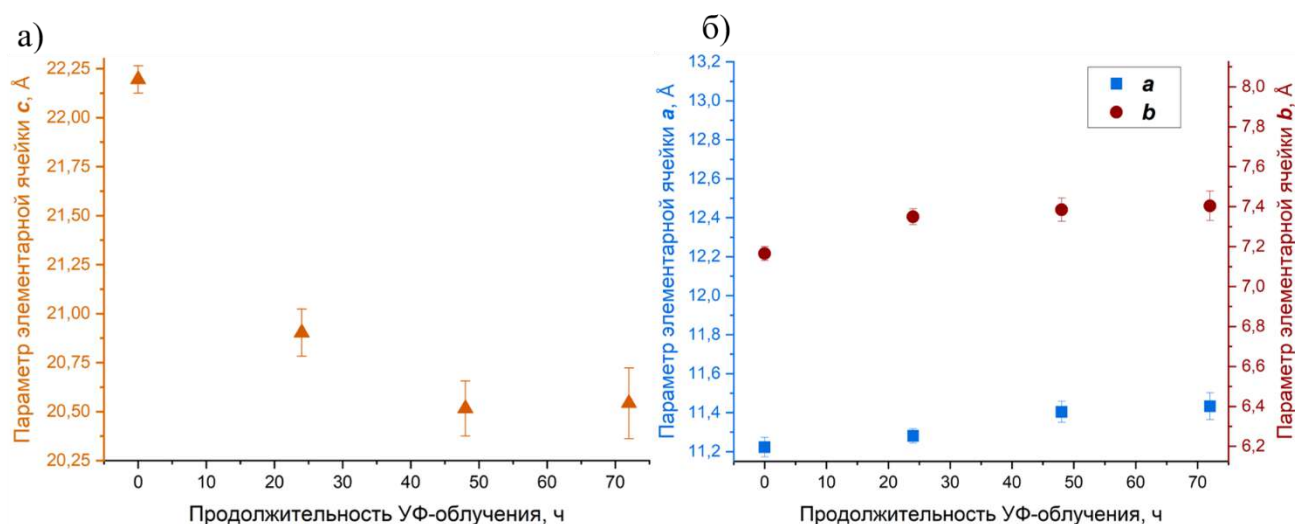


Рисунок 111. Параметры элементарной ячейки – а)  $c$ , б)  $a$  и  $b$  – многокатионного слоистого гидроксида РЗЭ, интеркалированного транс-циннамат-анионом, в зависимости от продолжительности УФ-облучения его суспензии в изопропанолe. Все оси ординат приведены в сопоставимых масштабах (интервал  $\sim 2$  Å).

Отметим, что в результате УФ-облучения суспензии многокатионного слоистого гидроксида РЗЭ, интеркалированного транс-циннамат-анионом, другие свойства этого фотоактивного материала (например, морфология частиц или гомогенность распределения катионов РЗЭ, см. рис. П13 в Приложении) не изменяются.

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)гидроксосоединений 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 эквимоллярных 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 эквимоллярными 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.

## 6. Перечень сокращений и условных обозначений

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ГТ – гидротермальный

ГТМВ – гидротермально-микроволновой

ГМТА – гексаметилентетрамин

ДДС – додецилсульфат

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

КЧ – координационное число

ОКР – область когерентного рассеяния

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПР – произведение растворимости

пр. гр. – пространственная группа

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

РЗЭ – редкоземельный(-е) элемент(-ы)

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СДГ – слоистый(-ые) двойной(-ые) гидроксид(-ы)

СГ РЗЭ – слоистые гидроксиды РЗЭ

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГА-МС – термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим определением выделяющихся газов

ТФП – теория функционала плотности

УФ – ультрафиолетовый

PDF – Powder Diffraction File<sup>TM</sup>, база данных порошковой дифракции

## 7. Перечень условных обозначений образцов

**LHEu, LHY** – индивидуальные слоистые гидроксохлориды европия и иттрия, полученные гидролизом ГМТА при 90-95 °C

**HE\_RE\_MW**, где RE – варьируемый катион РЗЭ:  $\text{Nd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ , – многокатионные слоистые гидроксохлориды РЗЭ состава  $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{RE})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученные в ГТМВ-условиях

**Eu\_MW, Tb\_MW, Er\_MW** – индивидуальные слоистые гидроксохлориды европия / тербия / эрбия состава  $(\text{RE})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученные в ГТМВ-условиях

**EuEr, EuY** – двухкатионные слоистые гидроксохлориды европия-эрбия и европия-иттрия, полученные в ГТМВ-условиях

**EuErGd, YEuErGd** – трехкатионный и четырехкатионный слоистые гидроксохлориды эрбия-европия-гадолиния и иттрия-европия-эрбия-гадолиния, полученные в ГТМВ-условиях

**EuGdYSmDy\_MW** – пятикатионный слоистый гидроксохлорид европия-гадолиния-иттрия-самария-диспрозия, полученный в ГТМВ-условиях

**HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE**, где RE – варьируемый катион РЗЭ:  $\text{Nd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$ , – многокатионные слоистые гидроксонитраты РЗЭ состава  $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{RE})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученные в ГТМВ-условиях

**LH-Eu** – индивидуальный слоистый гидроксонитрат европия, полученный в ГТМВ-условиях

**LH-(Y,Eu,Gd,Er)** – четырехкатионный слоистый гидроксонитрат иттрия-европия-эрбия-гадолиния, полученный в ГТМВ-условиях

**HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb** – семикатионный слоистый гидроксонитрат иттрия-европия-эрбия-гадолиния-неодима-самария-тербия, полученный в ГТМВ-условиях

**HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-RE**, где RE – варьируемый катион РЗЭ:  $\text{Nd}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$ , – многокатионные оксиды РЗЭ, полученные отжигом многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ

**RE-gly**, где RE = Eu / Sm / Y / Gd / Er, – слоистые оксогидроглицинаты РЗЭ, полученные при соотношении «глицин : оксид РЗЭ» от 2 : 1 до 21 : 1

**GLY\_RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, где RE = Y / Eu / Ho / Sm / Gd / Er, – наностержни гидроксоглицинатов РЗЭ, полученные при соотношении «глицин : оксид РЗЭ» 35 : 1

**LYH-NO<sub>3</sub>** – слоистый гидроксонитрат иттрия, полученный гидролизом ГМТА при 90–95 °C

**LYH+транс, LYH+цис** – слоистые гидроксиды иттрия, интеркалированные транс- и цис-формами циннамат-анионов, соответственно

**HELH\_cin** – продукт анионного обмена между многокатионным слоистым гидроксонитратом HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm и циннаматом калия при ГТ-обработке при 120 °C

## 8. Список литературы

1. Sugahara, Y. Chemical processes employing inorganic layered compounds for inorganic and inorganic-organic hybrid materials // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2014, V. 122, № 1427, P. 523–529, DOI: 10.2109/jcersj2.122.523.
2. Park, C., Snyder, R. L. Structures of High-Temperature Cuprate Superconductors // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, V. 78, № 12, P. 3171–3194.
3. Rouxel, J., Meerschaut, A., Wiegers, G. A. Chalcogenide misfit layer compounds // *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, V. 229, № 1, P. 144–157, DOI: 10.1016/0925-8388(95)01680-5.
4. Seh, Z. W., Yu, J. H., Li, W., Hsu, P., Wang, H., Sun, Y. Two-dimensional layered transition metal disulphides for effective encapsulation of high-capacity lithium sulphide cathodes // *Nature Communications*, 2014, V. 5, № 5017, P. 1–8, DOI: 10.1038/ncomms6017.
5. He, Z., Que, W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction // *Applied Materials Today*, 2016, V. 3, P. 23–56, DOI: 10.1016/j.apmt.2016.02.001.
6. Menezes, P. W., Yao, S., Beltrán-Suito, R., Hausmann, J. N., Menezes, P. V., Driess, M. Facile Access to an Active  $\gamma$ -NiOOH Electrocatalyst for Durable Water Oxidation Derived From an Intermetallic Nickel Germanide Precursor // *Angewandte Chemie - International Edition*, 2021, V. 60, № 9, P. 4640–4647, DOI: 10.1002/anie.202014331.
7. Evrard, Q., Leuvre, C., Farger, P., Delahaye, E., Rabu, P., Taupier, G., et al. Noncentrosymmetric Cu(II) Layered Hydroxide: Synthesis, Crystal Structure, Nonlinear Optical, and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)$  // *Crystal Growth and Design*, 2018, V. 18, № 3, P. 1809–1817, DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01692.
8. Arrabito, G., Bonasera, A., Prestopino, G., Orsini, A., Mattoccia, A., Martinelli, E., et al. Layered double hydroxides: A toolbox for chemistry and biology // *Crystals*, 2019, V. 9, № 7, DOI: 10.3390/cryst9070361.
9. Lagaly, G., Beneke, K. Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds // *Colloid & Polymer Science*, 1991, V. 269, № 12, P. 1198–1211, DOI: 10.1007/BF00652529.
10. Cygan, R. T., Greathouse, J. A., Heinz, H., Kalinichev, A. G. Molecular models and simulations of layered materials // *Journal of Materials Chemistry*, 2009, V. 19, № 17, P. 2470–2481, DOI: 10.1039/b819076c.
11. Delahaye, É., Eyele-Mezui, S., Bardeau, J. F., Leuvre, C., Mager, L., Rabu, P., et al. New layered organic-inorganic magnets incorporating azo dyes // *Journal of Materials Chemistry*, 2009, V. 19, № 34, P. 6106–6115, DOI: 10.1039/b905557f.
12. Taviot-Guého, C., Prévot, V., Forano, C., Renaudin, G., Mousty, C., Leroux, F. Tailoring



Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications // *Advanced Functional Materials*, 2018, V. 28, № 27, P. 1–33, DOI: 10.1002/adfm.201703868.

13. Fan, G., Li, F., Evans, D. G., Duan, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives // *Chemical Society Reviews*, 2014, V. 43, № 20, P. 7040–7066, DOI: 10.1039/c4cs00160e.

14. Япрынцева А.Д., Баранчиков А. Е., Иванов В. К. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов // *Успехи химии*, 2020, Т. 89, № 6, с. 629–666, DOI: 10.1070/RCR4920.

15. Zhu, Q., Wang, X., Li, J. G. Recent progress in layered rare-earth hydroxide (LRH) and its application in luminescence // *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, V. 6, № 3, P. 177–186, DOI: 10.1007/s40145-017-0238-0.

16. Feng, Z., Xiao, D., Liu, Z., Hou, G., Xu, J. “X Factor” in the Structure and Anion Exchange of Layered Yttrium Hydroxides // *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, V. 125, № 13, P. 7251–7258, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c00086.

17. Li, F., Jin, M., Li, Z., Wang, X., Zhu, Q., Li, J.-G. Vertically aligned  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4\text{:Ln}$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Ln}$  luminescent films with super-hydrophobicity via a novel precursor route (Ln = Pr, Eu, Tb) // *Applied Surface Science*, 2023, V. 609, P. 155323, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155323.

18. Li, F., Song, Z., Pan, Z., Feng, S., Zhu, Q., Li, J.-G. Crystallization of  $\text{RE}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  as a new family of layered hydroxides (RE = Gd–Lu lanthanides and Y), derivation of  $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , photoluminescence and optical thermometry // *Journal of Rare Earths*, 2024, V. 42, № 8, P. 1496–1506, DOI: 10.1016/j.jre.2023.07.008.

19. Wu, K., Xu, J. The Ordering and Arrangement of Intercalated Carboxylate Ions in Anion-Exchangeable Layered Yttrium Hydroxides // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, V. 202400477, P. 1–8, DOI: 10.1002/ejic.202400477.

20. Carlino, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods // *Solid State Ionics*, 1997, V. 98, № 1–2, P. 73–84, DOI: 10.1016/s0167-2738(96)00619-4.

21. Xiao, Y., Zhong, Y., Liu, X., Zhang, N., Liang, S., Ma, R. Terbium-Doped Layered Yttrium Hydroxide Nanocone: Controlled Synthesis, Structure Variations, Phase Conversion to Oxide/Oxysulfate Nanocone and Their Luminescence Properties // *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, V. 35, № 7, DOI: 10.1002/ppsc.201800075.

22. Chen, C., Tao, L., Du, S., Chen, W., Wang, Y., Zou, Y., et al. Advanced Exfoliation Strategies for Layered Double Hydroxides and Applications in Energy Conversion and Storage // *Advanced Functional Materials*, 2020, V. 30, № 14, DOI: 10.1002/adfm.201909832.

23. Yu, J., Wang, Q., O’Hare, D., Sun, L. Preparation of two dimensional layered double

- hydroxide nanosheets and their applications // *Chemical Society Reviews*, 2017, V. 46, № 19, P. 5950–5974, DOI: 10.1039/C7CS00318H.
24. Mao, N., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yu, W. H., Cynthia Lin, C. X. Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets // *Applied Clay Science*, 2017, V. 144, P. 60–78, DOI: 10.1016/j.clay.2017.04.021.
  25. Chen, G., Wan, H., Ma, W., Zhang, N., Cao, Y., Liu, X., et al. Layered Metal Hydroxides and Their Derivatives: Controllable Synthesis, Chemical Exfoliation, and Electrocatalytic Applications // *Advanced Energy Materials*, 2020, V. 10, № 11, DOI: 10.1002/aenm.201902535.
  26. Zhu, Q., Li, J.-G., Li, X., Qi, Y., Sun, X.  $[(Y_{1-x}Gd_x)_{0.95}Eu_{0.05}]_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ) layered rare-earth hydroxides: exfoliation of unilamellar and single-crystalline nanosheets, assembly of highly oriented and transparent oxide films, and greatly enhanced red photoluminescence by  $Gd^{3+}$  doping // *RSC Advances*, 2015, V. 5, № 79, P. 64588–64595, DOI: 10.1039/C5RA09784C.
  27. Bai, M., Wan, H., Zhang, Y., Chen, S., Lu, C., Liu, X., et al. Two-dimensional nanomaterials based on rare earth elements for biomedical applications // *Chemical Science*, 2024, V. 15, № 41, P. 16887–16907, DOI: 10.1039/D4SC02625J.
  28. Tan, X., Jiang, Z., Ding, W., Zhang, M., Huang, Y. Multiple interactions steered high affinity toward PFAS on ultrathin layered rare-earth hydroxide nanosheets: Remediation performance and molecular-level insights // *Water Research*, 2023, V. 230, № October 2022, P. 119558, DOI: 10.1016/j.watres.2022.119558.
  29. Bai, M., Liu, X., Sakai, N., Ebina, Y., Jia, L., Tang, D., et al. General Synthesis of Layered Rare-Earth Hydroxides (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) and Direct Exfoliation into Monolayer Nanosheets with High Color Purity // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, V. 12, № 41, P. 10135–10143, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c03047.
  30. Yapyntsev, A. D., Ustinovich, K. B., Rodina, A. A., Lebedev, V. A., Pokrovskiy, O. I., Yarov, K. E., et al. Exfoliation of layered yttrium hydroxide by rapid expansion of supercritical suspensions // *Journal of Supercritical Fluids*, 2019, V. 150, P. 40–48, DOI: 10.1016/j.supflu.2019.04.012.
  31. Ding, P., Zhang, M., Gai, J., Qu, B. Homogeneous dispersion and enhanced thermal properties of polystyrene-layered double hydroxide nanocomposites prepared by in situ reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization // *J. Mater. Chem.*, 2007, V. 17, № 11, P. 1117–1122, DOI: 10.1039/B615334H.
  32. Lee, B.-I. Il, Lee, E.-S. S., Byeon, S.-H. H. Assembly of layered rare-earth hydroxide nanosheets and  $SiO_2$  nanoparticles to fabricate multifunctional transparent films capable of combinatorial color generation // *Advanced Functional Materials*, 2012, V. 22, № 17, P. 3562–3569, DOI: 10.1002/adfm.201200295.

33. Bai, M., Liu, X., Sasaki, T., Ma, R. Superlattice films of semiconducting oxide and rare-earth hydroxide nanosheets for tunable and efficient photoluminescent energy transfer // *Nanoscale*, 2021, V. 13, № 8, P. 4551–4561, DOI: 10.1039/d0nr08824b.
34. Li, J., Wang, X., Zhu, Q., Kim, B. N., Sun, X., Li, J. G. Interacting layered hydroxide nanosheets with KF leading to Y/Eu hydroxyfluoride, oxyfluoride, and complex fluoride nanocrystals and investigation of photoluminescence // *RSC Advances*, 2017, V. 7, № 83, P. 53032–53042, DOI: 10.1039/c7ra10508h.
35. Geng, F., Xin, H., Matsushita, Y., Ma, R., Tanaka, M., Izumi, F., et al. New Layered Rare-Earth Hydroxides with Anion-Exchange Properties // *Chemistry - A European Journal*, 2008, V. 14, № 30, P. 9255–9260, DOI: 10.1002/chem.200800127.
36. Lee, K. H., Byeon, S. H. Synthesis and aqueous colloidal solutions of  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (RE = Nd and La) // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, V. 2, № 31, P. 4727–4732, DOI: 10.1002/ejic.200900635.
37. Haschke, J. M. Preparation, Phase Equilibria, Crystal Chemistry, and Some Properties of Lanthanide Hydroxide Nitrates // *Inorganic Chemistry*, 1974, V. 13, № 8, P. 1812–1818, DOI: 10.1021/ic50138a006.
38. Zhu, Q., Li, J.-G. G., Li, X., Sun, X., Qi, Y., Zhu, M., et al. Tens of micron-sized unilamellar nanosheets of Y/Eu layered rare-earth hydroxide: Efficient exfoliation via fast anion exchange and their self-assembly into oriented oxide film with enhanced photoluminescence // *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, V. 15, № 1, P. 014203, DOI: 10.1088/1468-6996/15/1/014203.
39. Poudret, L., Prior, T. J., McIntyre, L. J., Fogg, A. M. Synthesis and crystal structures of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br; Ln = Y, Dy, Er, Yb) // *Chemistry of Materials*, 2008, V. 20, № 24, P. 7447–7453, DOI: 10.1021/cm802301a.
40. Strimaite, M., Wells, C. J. R., Prior, T. J., Stuckey, D. J., Wells, J. A., Davies, G. L., et al. Layered rare-earth hydroxides as multi-modal medical imaging probes: particle size optimisation and compositional exploration // *Dalton Transactions*, 2024, V. 53, № 19, P. 8429–8442, DOI: 10.1039/d4dt00371c.
41. Sun, Y., Chu, N., Gu, Q., Pan, G., Sun, G., Ma, S., et al. Hybrid of Europium-Doped Layered Yttrium Hydroxide and Organic Sensitizer – Effect of Solvent on Structure and Luminescence Behavior // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, V. 2013, № 1, P. 32–38, DOI: 10.1002/ejic.201201048.
42. Hara, T., Habe, M., Nakanishi, H., Fujimura, T., Sasai, R., Moriyoshi, C., et al. Specific lift-up behaviour of acetate-intercalated layered yttrium hydroxide interlayer in water: application for heterogeneous Brønsted base catalysts toward Knoevenagel reactions // *Catalysis Science and*

Technology, 2022, V. 12, № 7, P. 2061–2070, DOI: 10.1039/d1cy02328d.

43. Yaprntsev, A. D., Baranchikov, A. E., Skogareva, L. S., Goldt, A. E., Stolyarov, I. P., Ivanova, O. S., et al. High-yield microwave synthesis of layered  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  materials // CrystEngComm, 2015, V. 17, № 13, P. 2667–2674, DOI: 10.1039/C4CE02303J.

44. Yaprntsev, A., Baranchikov, A., Goldt, A., Ivanov, V. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Layered Europium Hydroxynynitrate,  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  // Current Microwave Chemistry, 2015, V. 3, № 1, P. 3–8, DOI: 10.2174/2213335602666150119220922.

45. Япрынцеv А.Д., Баранчиков А.Е., Заболотская А.В., Борило Л.П., Иванов В.К. Синтез слоистого гидроксонитрата гадолиния в условиях гидротермально-микроволновой обработки // Журнал неорганической химии, 2014, Т. 59, № 12, с. 1633–1640, DOI: 10.7868/S0044457X14120289.

46. Rodina, A. A., Yaprntsev, A. D., Abdusatorov, B. A., Belova, E. V., Baranchikov, A. E., Ivanov, V. K. Layered Gadolinium-Europium-Terbium Hydroxides Sensitised with 4-Sulfobenzoate as All Solid-State Luminescent Thermometers // Inorganics, 2022, V. 10, № 12, DOI: 10.3390/inorganics10120233.

47. Zhang, H., Chen, T., Qin, S., Huang, J., Wu, X. Fabrication of  $\text{REVO}_4$  films via sacrificial conversion from layered rare-earth hydroxide (LRH) films: the investigation of the transition mechanism and their photoluminescence // Dalton Transactions, 2022, V. 51, № 14, P. 5577–5586, DOI: 10.1039/d1dt03724b.

48. Mallakpour, S., Hatami, M., Hussain, C. M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications // Advances in Colloid and Interface Science, 2020, V. 283, P. 102216, DOI: 10.1016/j.cis.2020.102216.

49. Лукашин А.В. Создание функциональных нанокомпозитов на основе оксидных матриц с упорядоченной пористой структурой // Автореф. дисс. д-ра хим. наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2009, 47 с.

50. Ameen Shirin, V. K., Sankar, R., Johnson, A. P., Gangadharappa, H. V., Pramod, K. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide // Journal of Controlled Release, 2021, V. 330, № August 2020, P. 398–426, DOI: 10.1016/j.jconrel.2020.12.041.

51. Lee, B.-I., Jeong, H., Bae, J., Byeon, S.-H. A layered polymorph of rare earth hydroxides // Chemical Communications, 2013, V. 49, № 54, P. 6051, DOI: 10.1039/c3cc42760a.

52. Gama, B. M. V. da, Selvasembian, R., Giannakoudakis, D. A., Triantafyllidis, K. S., McKay, G., Meili, L. Layered Double Hydroxides as Rising-Star Adsorbents for Water Purification: A Brief Discussion // Molecules, 2022, V. 27, № 15, DOI: 10.3390/molecules27154900.

53. Liu, W., Zhang, J., Yin, X., He, X., Wang, X., Wei, Y. Luminescent layered europium hydroxide as sensor for multi-response to  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  or  $\text{MnO}_4^-$  based on static quenching and inner

filter effect // *Materials Chemistry and Physics*, 2021, V. 266, № March, P. 124540, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124540.

54. Shen, Y., Hong, R., He, X., Wang, C., Wang, X., Li, S., et al. Utilizing excited-state proton transfer fluorescence quenching mechanism, layered rare earth hydroxides enable ultra-sensitive detection of nitroaromatic // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, V. 673, № June, P. 564–573, DOI: 10.1016/j.jcis.2024.06.075.

55. Kim, M., Kim, H., Byeon, S. H. Layered Yttrium Hydroxide  $\text{1-Y(OH)}_3$  Luminescent Adsorbent for Detection and Recovery of Phosphate from Water over a Wide pH Range // *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, V. 9, № 46, P. 40461–40470, DOI: 10.1021/acsami.7b13437.

56. Wang, C., Shen, Y., Wang, X., Zhang, Y., Wang, C., Wang, Q., et al. Imparting Stable and Ultrahigh Proton Conductivity to a Layered Rare Earth Hydroxide via Ion Exchange // *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2024, V. 16, № 17, P. 22648–22656, DOI: 10.1021/acsami.4c01241.

57. Kim, H., Lee, B. Il, Jeong, H., Byeon, S. H. Relationship between interlayer anions and photoluminescence of layered rare earth hydroxides // *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, V. 3, № 28, P. 7437–7445, DOI: 10.1039/c5tc01339a.

58. Ma, L., Yuan, M., Liu, C., Xie, L., Su, F., Ma, S., et al. Enhanced luminescence of delaminated layered europium hydroxide (LEuH) composites with sensitizer anions of coumarin-3-carboxylic acid // *Dalton Transactions*, 2017, V. 46, № 37, P. 12724–12731, DOI: 10.1039/c7dt02662e.

59. Ju, R., Gu, Q. Biohybrid based on layered terbium hydroxide and applications as drug carrier and biological fluorescence probe // *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, V. 32, № 1, P. 1–8, DOI: 10.1002/aoc.3926.

60. Gu, Q., Chen, W., Duan, F., Ju, R. Fabrication of a nano-drug delivery system based on layered rare-earth hydroxides integrating drug-loading and fluorescence properties // *Dalton Transactions*, 2016, V. 45, № 30, P. 12137–12143, DOI: 10.1039/c6dt01875k.

61. Xu, Y., Goyanes, A., Wang, Y., Weston, A. J., So, P. W., Geraldes, C. F. G. C., et al. Layered gadolinium hydroxides for simultaneous drug delivery and imaging // *Dalton Transactions*, 2018, V. 47, № 9, P. 3166–3177, DOI: 10.1039/c7dt03729e.

62. Zhao, Z., Lin, H., Yang, T., Zhang, L., Liu, Q., Zhang, C., et al. Coordination-induced and tunable layered rare-earth hydroxide-complex intercalated nanohybrid phosphorescent photosensitizer and therapy // *RSC Advances*, 2024, V. 14, № 11, P. 7430–7439, DOI: 10.1039/D3RA07310F.

63. Abellán, G., Jordá, J. L., Atienzar, P., Varela, M., Jaafar, M., Gómez-Herrero, J., et al. Stimuli-responsive hybrid materials: Breathing in magnetic layered double hydroxides induced by a thermoresponsive molecule // *Chemical Science*, 2015, V. 6, № 3, P. 1949–1958, DOI:

10.1039/c4sc03460k.

64. Abellán, G., Coronado, E., Martí-Gastaldo, C., Ribera, A., Jordá, J. L., García, H. Photo-switching in a hybrid material made of magnetic layered double hydroxides intercalated with azobenzene molecules // *Advanced Materials*, 2014, V. 26, № 24, P. 4156–4162, DOI: 10.1002/adma.201400713.
65. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов // *Координационная химия*, 2016, Т. 42, № 10, с. 640–656, DOI: 10.7868/S0132344X16090073.
66. Jeon, H. G., Kim, H., Byeon, S. H. Flexibly transparent luminescent organic-inorganic-polymer composite films: Intense full-color emissions at a single excitation wavelength // *Chemical Engineering Journal*, 2021, V. 405, № July 2020, P. 126675, DOI: 10.1016/j.cej.2020.126675.
67. Chu, N., Sun, Y., Zhao, Y., Li, X., Sun, G., Ma, S., et al. Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property // *Dalton Transactions*, 2012, V. 41, № 24, P. 7409, DOI: 10.1039/c2dt30678f.
68. Li, J., Gu, Q., Jin, H., Sun, J., Er, X. Fluorescence/colorimetric dual-signal sensor based on rare-earth nanosheets for quantitative detection of dopamine // *Microchemical Journal*, 2024, V. 196, № October 2023, P. 109664, DOI: 10.1016/j.microc.2023.109664.
69. Gao, M., Yu, J., Shi, S., Wang, J., Fu, L. Fabrication, spectroscopic and photofunctional studies of layered lutetium-dysprosium hydroxides // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, V. 326, № September 2024, DOI: 10.1016/j.saa.2024.125194.
70. Yu, J., Xu, Y., Shi, S., Wang, J., Song, H., Fu, L. Spectroscopic properties and fluorescent recognition of dye sensitized layered lutetium-terbium hydroxides // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022, V. 276, P. 121240, DOI: 10.1016/j.saa.2022.121240.
71. Gu, Q.-Y., Qiu, X., Liu, J.-J., Fu, M., Chao, J.-P., Ju, R.-J., et al. Nanostructured Layered Terbium Hydroxide Containing NASIDs: In Vitro Physicochemical and Biological Evaluations // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, V. 18, № 8, P. 5320–5326, DOI: 10.1166/jnn.2018.15447.
72. Gu, Q., Li, J., Ji, L., Ju, R., Jin, H., Zhang, R. Fabrication of novel bifunctional nanohybrid based on layered rare-earth hydroxide with magnetic and fluorescent properties // *Frontiers of Materials Science*, 2020, V. 14, № 4, P. 488–496, DOI: 10.1007/s11706-020-0529-1.
73. Tanaka, N., Okazawa, A., Sugahara, A., Kojima, N. Development of a photoresponsive organic-inorganic hybrid magnet: Layered cobalt hydroxides intercalated with spiropyran anions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2015, V. 88, № 8, P. 1150–1155, DOI: 10.1246/bcsj.20150129.



74. Fujita, W., Awaga, K. Reversible structural transformation and drastic magnetic change in a copper hydroxides intercalation compound // *Journal of the American Chemical Society*, 1997, V. 119, № 19, P. 4563–4564, DOI: 10.1021/ja970239o.
75. Fujita, W., Awaga, K. Photoisomerism of azobenzene derivatives in layered magnetic materials // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1998, V. 314, № December 2014, P. 37–41, DOI: 10.1080/10587259808044306.
76. Kim, H., Gang, B., Jung, H., Byeon, S. H. Cinnamate intercalated-layered yttrium hydroxide: A potential hybrid UV filter // *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, V. 269, P. 233–238, DOI: 10.1016/j.jssc.2018.09.037.
77. Li, X., Xue, Z., Xia, J., Zhou, G., Jiang, D., Dai, M., et al. Gd/Y hydroxide nanosheets as highly efficient T<sub>1</sub>/T<sub>2</sub> MRI contrast agents // *Nanomaterials*, 2021, V. 11, № 1, P. 1–10, DOI: 10.3390/nano11010017.
78. Monteiro, B., Coutinho, J. T., Pereira, C. C. L., Pereira, L. C. J., Marçalo, J., Almeida, M., et al. Magnetic properties of the layered lanthanide hydroxide series Y<sub>x</sub>Dy<sub>8-x</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O: From single ion magnets to 2d and 3d interaction effects // *Inorganic Chemistry*, 2015, V. 54, № 4, P. 1949–1957, DOI: 10.1021/ic502839c.
79. Feng, P., Wang, X., Zhao, Y., Fang, D. C., Yang, X. Energy transfer between rare earths in layered rare-earth hydroxides // *RSC Advances*, 2018, V. 8, № 7, P. 3592–3598, DOI: 10.1039/c7ra12206c.
80. Zhu, Q., Li, S., Wang, Q., Qi, Y., Li, X., Sun, X., et al. Grafting of terbium(III) complexes onto layered rare-earth hydroxide nanosheets to fabricate novel optical fiber temperature sensors // *Nanoscale*, 2019, V. 11, № 6, P. 2795–2804, DOI: 10.1039/c8nr08900k.
81. Liang, J., Ma, R., Sasaki, T. Layered rare earth hydroxides: Structural aspects and photoluminescence properties // *Photofunctional Layered Materials*, 2015, V. 166, P. 69–103.
82. Zhu, Q., Li, S., Jin, J., Xu, Z., Li, X., Sun, X., et al. Luminescent Thermometry by a Y/Eu Binary Layered Rare-Earth Hydroxide (LRH) via In Situ Intercalation with Neutral Terbium(III) Complexes // *Chemistry - An Asian Journal*, 2018, V. 13, № 23, P. 3664–3669, DOI: 10.1002/asia.201801447.
83. Hu, L., Ma, R., Ozawa, T. C., Sasaki, T., Renzhi, M., Ozawa, T. C., et al. Oriented monolayer film of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05Eu crystallites: Quasi-Topotactic transformation of the hydroxide film and drastic enhancement of photoluminescence properties // *Angewandte Chemie*, 2009, V. 121, № 21, P. 3846–3849, DOI: 10.1002/anie.200806206.
84. Gu, Q., Sun, Y., Chu, N., Ma, S., Jia, Z., Yang, X. Intercalation of amino acids into Eu<sup>3+</sup>-doped layered gadolinium hydroxide and quenching of Eu<sup>3+</sup> luminescence // *European Journal of*

Inorganic Chemistry, 2012, № 28, P. 4407–4412, DOI: 10.1002/ejic.201200662.

85. Liang, J., Ma, R., Ebina, Y., Geng, F., Sasaki, T. New Family of Lanthanide-Based Inorganic–Organic Hybrid Frameworks:  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4[\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $n = 3, 4$ ) and Their Derivatives // Inorganic chemistry, 2013, V. 52, № 4, P. 1755–1761, DOI: 10.1021/ic301294j.

86. Wang, X., Li, J. G., Zhu, Q., Li, X., Sun, X., Sakka, Y. Synthesis, characterization, and photoluminescent properties of  $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{SO}_4$  red phosphors with layered hydroxyl sulfate as precursor // Journal of Alloys and Compounds, 2014, V. 603, P. 28–34, DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.062.

87. Wang, L., Yan, D., Qin, S., Li, S., Lu, J., Evans, D. G., et al. Tunable compositions and luminescent performances on members of the layered rare-earth hydroxides  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$ ) // Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, 2011, V. 40, № 44, P. 11781–11787, DOI: 10.1039/c1dt10810g.

88. Yu, J., Zhao, X., Gao, M., Shi, S., Wang, J., Fu, L. Assemblies of organic/inorganic colloids and composite films with controlled luminescence through layered Lu-(Eu,Tb,Ce) hydroxides // Applied Surface Science, 2024, P. 161939, DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161939.

89. Hu, L., Renzhi, M., Ozawa, T. C., Sasaki, T. Synthesis of a solid solution series of layered  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  and its transformation into  $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3$  with enhanced photoluminescence properties // Inorganic Chemistry, 2010, V. 49, № 6, P. 2960–2968, DOI: 10.1021/ic902484v.

90. Geng, F., Matsushita, Y., Ma, R., Xin, H., Tanaka, M., Izumi, F., et al. General synthesis and structural evolution of a layered family of  $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Y}$ ) // Journal of the American Chemical Society, 2008, V. 130, № 48, P. 16344–16350, DOI: 10.1021/ja807050e.

91. Xiang, Y., Yu, X.-F. F., He, D.-F. F., Sun, Z., Cao, Z., Wang, Q.-Q. Q. Synthesis of highly luminescent and anion-exchangeable cerium-doped layered yttrium hydroxides for sensing and photofunctional applications // Advanced Functional Materials, 2011, V. 21, № 22, P. 4388–4396, DOI: 10.1002/adfm.201101808.

92. Valandro, S. R., Herber, M., Xiang, H., Hill, E. H. The Role of Aggregation on Energy Transfer in Layered Rare-Earth Hydroxide/Naphthalene Diimide Hybrid Materials // Journal of Physical Chemistry C, 2024, V. 128, № 6, P. 2529–2535, DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c07131.

93. Li, J., Li, J.-G., Zhu, Q., Sun, X. Room-temperature fluorination of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to fluoride nanocrystals and elucidation of down-/up-conversion photoluminescence // Materials and Design, 2016, V. 112, P. 207–216, DOI: 10.1016/j.matdes.2016.09.055.

94. Sen, S., Palabathuni, M., Ryan, K. M., Singh, S. High Entropy Oxides: Mapping the Landscape from Fundamentals to Future Vistas // *ACS Energy Letters*, 2024, V. 9, № 8, P. 3694–3718, DOI: 10.1021/acsenenergylett.4c01129.
95. Bui, L. M., Cam, S. T., Buryanenko, I. V., Semenov, V. G., Nazarov, D. V., Kazin, P. E., et al. An ultra-high-entropy rare earth orthoferrite (UHE REO): solution combustion synthesis, structural features and ferrimagnetic behavior // *Dalton Transactions*, 2023, V. 52, № 15, P. 4779–4786, DOI: 10.1039/D2DT04103K.
96. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. Ч. 1. Мир, 1988.
97. Zhang, Y. High-Entropy Materials – A Brief Introduction, V. 113, № 9. 2019.
98. Sarkar, A., Wang, Q., Schiele, A., Chellali, M. R., Bhattacharya, S. S., Wang, D., et al. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties // *Advanced Materials*, 2019, V. 31, № 26, DOI: 10.1002/adma.201806236.
99. Yeh, J. W., Lin, S. J. Breakthrough applications of high-entropy materials // *Journal of Materials Research*, 2018, V. 33, № 19, P. 3129–3137, DOI: 10.1557/jmr.2018.283.
100. Ushakov, S. V., Hayun, S., Gong, W., Navrotsky, A. Thermal analysis of high entropy rare earth oxides // *Materials*, 2020, V. 13, № 14, DOI: 10.3390/ma13143141.
101. Sarkar, A., Velasco, L., Wang, D., Wang, Q., Talasila, G., de Biasi, L., et al. High entropy oxides for reversible energy storage // *Nature Communications*, 2018, V. 9, № 1, P. 3400, DOI: 10.1038/s41467-018-05774-5.
102. Miura, A., Ishiyama, S., Kubo, D., Rosero-Navarro, N. C., Tadanaga, K. Synthesis and ionic conductivity of a high-entropy layered hydroxide // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, V. 128, № 7, P. 336–339, DOI: 10.2109/jcersj2.20001.
103. Yu, X., Wang, B., Wang, C., Zhuang, C., Yao, Y., Li, Z., et al. 2D High-Entropy Hydrotalcites // *Small*, 2021, V. 17, № 45, DOI: 10.1002/sml.202103412.
104. Gu, K., Zhu, X., Wang, D., Zhang, N., Huang, G., Li, W., et al. Ultrathin defective high-entropy layered double hydroxides for electrochemical water oxidation // *Journal of Energy Chemistry*, 2021, V. 60, P. 121–126, DOI: 10.1016/j.jechem.2020.12.029.
105. Knorpp, A. J., Zawisza, A., Huangfu, S., Borzi, A., Clark, A. H., Kata, D., et al. Hydrothermal synthesis of multi-cationic high-entropy layered double hydroxides // *RSC Advances*, 2022, V. 12, № 40, P. 26362–26371, DOI: 10.1039/d2ra05435c.
106. Kim, M., Oh, I., Choi, H., Jang, W., Song, J., Kim, C. S., et al. A solution-based route to compositionally complex metal oxide structures using high-entropy layered double hydroxides // *Cell Reports Physical Science*, 2022, V. 3, № 1, P. 100702, DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100702.
107. Witte, R., Sarkar, A., Kruk, R., Eggert, B., Brand, R. A., Wende, H., et al. High-entropy oxides: an emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites // *Physical Review*

Materials, 2019, V. 3, № 3, P. 034406, DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.034406.

108. Nundy, S., Tatar, D., Kojčinović, J., Ullah, H., Ghosh, A., Mallick, T. K., et al. Bandgap Engineering in Novel Fluorite-Type Rare Earth High-Entropy Oxides (RE-HEOs) with Computational and Experimental Validation for Photocatalytic Water Splitting Applications // Advanced Sustainable Systems, 2022, V. 6, № 7, P. 1–20, DOI: 10.1002/adsu.202200067.

109. Yapyrintsev, A., Abdusatorov, B., Yakushev, I., Svetogorov, R., Gavrikov, A., Rodina, A., et al. Eu-Doped layered yttrium hydroxides sensitized by a series of benzenedicarboxylate and sulphobenzoate anions // Dalton Transactions, 2019, V. 48, № 18, P. 6111–6122, DOI: 10.1039/c9dt00390h.

110. Wang, X., Li, J. G., Zhu, Q., Li, X., Sun, X., Sakka, Y. Facile and green synthesis of  $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  red phosphors with sulfate-ion pillared layered hydroxides as a new type of precursor: Controlled hydrothermal processing, phase evolution and photoluminescence // Science and Technology of Advanced Materials, 2014, V. 15, № 1, DOI: 10.1088/1468-6996/15/1/014204.

111. Aleshin, D. K., Mashkovtsev, M. A., Kuznetsova, Y. A., Rychkov, V. N., Zatsepin, A. F., Gordeev, E. V. Fabrication of  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide // Journal of Alloys and Compounds, 2019, V. 805, P. 258–266, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.07.046.

112. Wang, P. P., Bai, B., Hu, S., Zhuang, J., Wang, X. Family of multifunctional layered-lanthanum crystalline nanowires with hierarchical pores: Hydrothermal synthesis and applications // Journal of the American Chemical Society, 2009, V. 131, № 46, P. 16953–16960, DOI: 10.1021/ja907043b.

113. Zhong, Y., Chen, G., Liu, X., Zhang, D., Zhang, N., Li, J., et al. Layered rare-earth hydroxide nanocones with facile host composition modification and anion-exchange feature: Topotactic transformation into oxide nanocones for upconversion // Nanoscale, 2017, V. 9, № 24, P. 8185–8191, DOI: 10.1039/c7nr02001e.

114. Li, J., Duan, J., He, Z., Liao, Y., Liu, X., Rong, P., et al. Facile Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Layered Rare-Earth Hydroxide Nanocone for Multifunctional Drug Delivery System with Fluorescence Probe and Simultaneous Magnetic Resonance Imaging // Advanced Optical Materials, 2023, V. 2203146, P. 1–10, DOI: 10.1002/adom.202203146.

115. Zhu, Q., Li, J. G., Ma, R., Sasaki, T., Yang, X., Li, X., et al. Well-defined crystallites autoclaved from the nitrate/ $\text{NH}_4\text{OH}$  reaction system as the precursor for  $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$  red phosphor: Crystallization mechanism, phase and morphology control, and luminescent property // Journal of Solid State Chemistry, 2012, V. 192, № 3, P. 229–237, DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.015.

116. Zheng, H., Zhu, K., Onda, A., Yanagisawa, K. Hydrothermal synthesis of various shape-controlled europium hydroxides // Nanomaterials, 2021, V. 11, № 2, P. 1–10, DOI:

10.3390/nano11020529.

117. Wang, P. P., Bai, B., Huang, L., Hu, S., Zhuang, J., Wang, X. General synthesis and characterization of a family of layered lanthanide (Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) hydroxide nanowires // *Nanoscale*, 2011, V. 3, № 6, P. 2529–2535, DOI: 10.1039/c1nr10065c.
118. Fang, Y. P., Xu, A. W., You, L. P., Song, R. Q., Yu, J. C., Zhang, H. X., et al. Hydrothermal Synthesis of Rare Earth (Tb, Y) Hydroxide and Oxide Nanotubes // *Advanced Functional Materials*, 2003, V. 13, № 12, P. 955–960, DOI: 10.1002/adfm.200304470.
119. Wu, Y., Sun, W., Zhou, X., Jiao, X., Ding, J., Li, Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3\text{:Eu}^{3+}$  nanotubes and the photoluminescence of  $\text{Y}(\text{OH})_3\text{:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  // *Journal of Rare Earths*, 2009, V. 27, № 5, P. 767–772, DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60332-4.
120. Wang, X., Sun, X., Yu, D., Zou, B., Li, Y. Rare earth compound nanotubes // *Advanced Materials*, 2003, V. 15, № 17, P. 1442–1445, DOI: 10.1002/adma.200305164.
121. Nanclares, D., Morais, A. F., Calaça, T., Silva, I. G. N., Mustafa, D. A class of novel luminescent layered double hydroxide nanotubes // *RSC Advances*, 2021, V. 11, № 40, P. 24747–24751, DOI: 10.1039/d1ra03948b.
122. Lee, B.-I. Il, Jeong, H., Byeon, S.-H. H. Oxychloride-hydroxychloride-trihydroxide phase relationships of rare earths in aqueous solution // *Inorganic Chemistry*, 2014, V. 53, № 10, P. 5212–5221, DOI: 10.1021/ic500403v.
123. Huang, J. J., Liu, Q. R., Zhang, R., Wu, X. L. The effects of halogen exchange on the structural features, thermal behavior and photoluminescence of Y/Eu layered rare-earth hydroxide (LRH) nanosheets // *Solid State Phenomena*, 2018, V. 281 SSP, № 3, P. 667–672, DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.281.667.
124. Liu, W., Wu, X., Zhu, Q., Li, J. G., Sun, X. The effects of sulfate anion exchange on structural feature and thermal behavior of  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  layered hydroxide nanosheets // *Key Engineering Materials*, 2014, V. 633, № 3, P. 204–209, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.633.204.
125. Lu, B., Cheng, H., Xu, X., Chen, H. Preparation and characterization of transparent magneto-optical  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, V. 102, № 1, P. 118–122, DOI: 10.1111/jace.16096.
126. Stoica, G., Pérez-Ramírez, J. Reforming dawsonite by memory effect of AACH-derived aluminas // *Chemistry of Materials*, 2007, V. 19, № 19, P. 4783–4790, DOI: 10.1021/cm071351g.
127. Knorpp, A. J., Allegri, P., Huangfu, S., Vogel, A., Stuer, M. Synthesis and Characterization of High-Entropy Dawsonite-Type Structures // *Inorganic Chemistry*, 2023, V. 62, № 12, P. 4999–5007, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00179.
128. Mascolo, G., Mascolo, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by

reconstruction method based on the “memory effect” // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, V. 214, P. 246–248, DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.03.024.

129. Pérez-Ramírez, J., Abelló, S., Van Der Pers, N. M. Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction // *Chemistry - A European Journal*, 2007, V. 13, № 3, P. 870–878, DOI: 10.1002/chem.200600767.

130. Jin, L., Zhou, X., Wang, F., Ning, X., Wen, Y., Song, B., et al. Insights into memory effect mechanisms of layered double hydroxides with solid-state NMR spectroscopy // *Nature communications*, 2022, V. 13, № 1, P. 6093, DOI: 10.1038/s41467-022-33912-7.

131. Lee, S. S., Lee, B. Il, Kim, S. J., Byeon, S. H., Kang, J. K. Thermal decomposition and recovery behaviors of layered gadolinium hydroxychloride // *Inorganic Chemistry*, 2012, V. 51, № 19, P. 10222–10232, DOI: 10.1021/ic301143r.

132. Lee, B. Il, Byeon, S. H. Memory Effect of Calcined Layered Samarium Hydroxychlorides in Aqueous Solution // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2015, V. 36, № 3, P. 804–809, DOI: 10.1002/bkcs.10149.

133. Rodrigues, J. C., Costa, T. M. H., Gallas, M. R., Moro, C. C. Influence of high-pressure processing on the structure and memory effect of synthetic layered double hydroxides // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2009, V. 36, № 8, P. 439–446, DOI: 10.1007/s00269-009-0290-6.

134. Wong, F., Buchheit, R. G. Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings // *Progress in Organic Coatings*, 2004, V. 51, № 2, P. 91–102, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.07.001.

135. Abelló, S., Medina, F., Tichit, D., Pérez-Ramírez, J., Groen, J. C., Sueiras, J. E., et al. Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: Structure-activity relationships related to the rehydration method // *Chemistry - A European Journal*, 2005, V. 11, № 2, P. 728–739, DOI: 10.1002/chem.200400409.

136. Dubnová, L., Daňhel, R., Meinhardová, V., Korolova, V., Smoláková, L., Kondratowicz, T., et al. Reconstruction of the ZnAl Mixed Oxides Into the Layered Double Hydroxide Catalysts Active in the Aldol Condensation of Furfural: The Role of ZnO Particles // *Frontiers in Chemistry*, 2022, V. 9, № January, P. 1–13, DOI: 10.3389/fchem.2021.803764.

137. Takehira, K., Kawabata, T., Shishido, T., Murakami, K., Ohi, T., Shoro, D., et al. Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg-Al mixed oxide // *Journal of Catalysis*, 2005, V. 231, № 1, P. 92–104, DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.025.

138. Zhao, L., Qi, Z., Blanc, F., Yu, G., Wang, M., Xue, N., et al. Investigating local structure in layered double hydroxides with  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopy // *Advanced Functional Materials*, 2014, V. 24, № 12, P. 1696–1702, DOI: 10.1002/adfm.201301157.

139. Dávila, V., Lima, E., Bulbulian, S., Bosch, P. Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the



combustion method and their recrystallization to hydrotalcites // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, V. 107, № 3, P. 240–246, DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.03.013.

140. Mascolo, G., Marino, O. A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides // *Mineralogical Magazine*, 1980, V. 43, № 329, P. 619–621, DOI: 10.1180/minmag.1980.043.329.09.

141. Yuan, Z., Bak, S. M., Li, P., Jia, Y., Zheng, L., Zhou, Y., et al. Activating Layered Double Hydroxide with Multivacancies by Memory Effect for Energy-Efficient Hydrogen Production at Neutral pH // *ACS Energy Letters*, 2019, V. 4, № 6, P. 1412–1418, DOI: 10.1021/acsenergylett.9b00867.

142. Teixeira, A. C., Morais, A. F., Silva, I. G. N., Breynaert, E., Mustafa, D. Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via the memory effect // *Crystals*, 2019, V. 9, № 3, P. 1–11, DOI: 10.3390/cryst9030153.

143. Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M. R., Barriga, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye // *Chemical Engineering Journal*, 2012, V. 213, P. 392–400, DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.042.

144. Kowalik, P., Konkol, M., Kondracka, M., Próchniak, W., Bicki, R., Wiercioch, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor – in situ XRD studies // *Applied Catalysis A: General*, 2013, V. 464–465, P. 339–347, DOI: 10.1016/j.apcata.2013.05.048.

145. Lv, L., He, J., Wei, M., Duan, X. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, V. 45, № 25, P. 8623–8628, DOI: 10.1021/ie050363d.

146. Аксельруд Н.В. Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов // *Успехи химии*, 1963, Т. 32, № 7, с. 800–822, DOI: 10.1070/RC1963v032n07ABEH001348.

147. Golovin, S. N., Yaprntsev, M. N., Lebedeva, O. E. Synthesis and thermal transformations of layered double hydroxide containing samarium // *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2022, V. 58, № 5, P. 1615–1622, DOI: 10.1007/s41779-022-00798-z.

148. Zhao, Y., Li, J. G., Fang, F., Chu, N., Ma, H., Yang, X. Structure and luminescence behaviour of as-synthesized, calcined, and restored MgAlEu-LDH with high crystallinity // *Dalton Transactions*, 2012, V. 41, № 39, P. 12175–12184, DOI: 10.1039/c2dt31249b.

149. Marchi, A. J., Apesteguía, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides // *Applied Clay Science*, 1998, V. 13, № 1, P. 35–48, DOI: 10.1016/S0169-1317(98)00011-8.

150. Kooli, F., Depège, C., Ennaqadi, A., De Roy, A., Besse, J. P. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides // *Clays and Clay Minerals*, 1997, V. 45, № 1, P. 92–98, DOI:

10.1346/CCMN.1997.0450111.

151. Hibino, T., Tsunashima, A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure // *Chemistry of Materials*, 1998, V. 10, № 12, P. 4055–4061, DOI: 10.1021/cm980478q.
152. Zăvoianu, R., Bîrjega, R., Angelescu, E., Pavel, O. D. Effect of hydration temperature on the structure reconstruction of Mg-Al-Y layered materials // *Comptes Rendus Chimie*, 2018, V. 21, № 3–4, P. 318–326, DOI: 10.1016/j.crci.2017.07.002.
153. Rocha, J., Del Arco, M., Rives, V., Ulibarri, M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: A powder XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study // *Journal of Materials Chemistry*, 1999, V. 9, № 10, P. 2499–2503, DOI: 10.1039/a903231b.
154. Agachi, G., Imanaka, N., Kang, Z. C. *Binary Rare Earth Oxides*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
155. Bernal, S., Botana, F. J., García, R., Rodríguez-Izquierdo, J. M. Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water // *Reactivity of Solids*, 1987, V. 4, № 1–2, P. 23–40, DOI: 10.1016/0168-7336(87)80085-2.
156. Wu, X., Li, J. G., Ping, D. H., Li, J., Zhu, Q., Li, X., et al. Structure characterization and photoluminescence properties of  $(\text{Y}_{0.95-x}\text{Gd}_x\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  red phosphors converted from layered rare-earth hydroxide (LRH) nanoflake precursors // *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, V. 559, P. 188–195, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.072.
157. Lu, B., Li, J. G., Suzuki, T. S., Estili, M., Liu, W., Sun, X., et al. Controlled synthesis of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to highly transparent  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, V. 98, № 5, P. 1413–1422, DOI: 10.1111/jace.13488.
158. Huang, J., Zhang, T., Ren, K., Zhang, R., Wu, X., Li, J. Guang. Fabrication of oriented oxide films from exfoliated yttrium hydroxide layers: Enhanced photoluminescence and unexplored behavior of energy transfer // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, V. 763, P. 815–821, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.011.
159. Zhu, Q., Zhang, X., Li, J.-G., Li, X., and Sun, X. Oriented and Yellow-Emitting Nano-Phosphor Films of High Transparency Assembled from Exfoliated // 2017, V. 17, № 4, P. 2471–2477, DOI: 10.1166/jnn.2017.12696.
160. Hu, L., Ma, R., Ozawa, T. C., Geng, F., Iyi, N., Sasaki, T. Oriented films of layered rare-earth hydroxide crystallites self-assembled at the hexane/water interface // *Chemical Communications*, 2008, № 40, P. 4897–4899, DOI: 10.1039/b812111g.
161. Yao, J., Zhu, Q., Li, J.-G. Garnet transparent ceramic film of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  fabricated through an interface reaction of layered rare-earth hydroxide nanosheets on amorphous alumina //

- Applied Surface Science, 2021, V. 579, № December 2021, P. 152226, DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152226.
162. Jeon, H. G., Kim, H., Byeon, S. H. Vertically Oriented Films of Layered Rare Earth Hydroxides Grown Directly on Flat and Tubular Substrates // *Advanced Materials Interfaces*, 2019, V. 6, № 22, P. 1–9, DOI: 10.1002/admi.201901385.
163. Wu, X., Guo, Y., Li, J.-G. G., Liu, Y. Fast and versatile electrodeposition of vertically aligned layered rare-earth hydroxide nanosheets for multicolour luminescence and oil/water separation // *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, V. 12, № 9, P. 3116–3123, DOI: 10.1039/D3TC04685K.
164. Matijević, E., Hsu, W. P. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of lanthanide compounds // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987, V. 118, № 2, P. 506–523, DOI: 10.1016/0021-9797(87)90486-3.
165. Ji, P., Xing, M., Bagwasi, S., Tian, B., Chen, F., Zhang, J. Preparation with a facile template-free method of uniform-sized mesoporous microspheres of rare earth (La, Ce, Pr, Nd) oxides // *Materials Research Bulletin*, 2011, V. 46, № 11, P. 1902–1907, DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.07.027.
166. Gupta, B. K., Singh, S., Kumar, P., Lee, Y., Kedawat, G., Narayanan, T. N., et al. Bifunctional Luminomagnetic Rare-Earth Nanorods for High-Contrast Bioimaging Nanoprobes // *Scientific Reports*, 2016, V. 6, № August, P. 1–12, DOI: 10.1038/srep32401.
167. Kang, J. G., Jung, Y., Min, B. K., Sohn, Y. Full characterization of  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods // *Applied Surface Science*, 2014, V. 314, P. 158–165, DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.165.
168. Song, H., Yu, L., Yang, L. M., Lu, S. Luminescent properties of rare earth ions in one-dimensional oxide nanowires // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, V. 5, № 9, P. 1519–1531, DOI: 10.1166/jnn.2005.318.
169. Hazarika, S., Morozkin, A. V., Gururaj, K., Nama, R., Pradeep, K. G., Nirmala, R. Magnetic and magnetocaloric properties of rare-earth substituted  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanorods // *AIP Advances*, 2022, V. 12, № 3, DOI: 10.1063/9.0000278.
170. Hazarika, S., Behera, P. S., Mohanta, D., Nirmala, R. Magnetocaloric effect of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanorods with 5% Eu-substitution // *Applied Surface Science*, 2019, V. 491, № February, P. 779–783, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.266.
171. Singh, J., Roychoudhury, A., Srivastava, M., Solanki, P. R., Lee, D. W., Lee, S. H., et al. A highly efficient rare earth metal oxide nanorods based platform for aflatoxin detection // *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, V. 1, № 35, P. 4493–4503, DOI: 10.1039/c3tb20690d.
172. Devaraju, M. K., Yin, S., Sato, T. A rapid hydrothermal synthesis of rare earth oxide activated  $\text{Y}(\text{OH})_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanotubes // *Nanotechnology*, 2009, V. 20, № 30, DOI: 10.1088/0957-4484/20/30/305302.

173. Xu, A. W., Fang, Y. P., You, L. P., Liu, H. Q. A simple method to synthesize  $\text{Dy}(\text{OH})_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  nanotubes // *Journal of the American Chemical Society*, 2003, V. 125, № 6, P. 1494–1495, DOI: 10.1021/ja029181q.
174. Gao, L., Wang, G., Zhu, H., Zhou, W., Ou, G. Hydrothermal synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coated  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  nanotubes for enhanced photoluminescence properties // *Materials Research Bulletin*, 2015, V. 70, P. 876–880, DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.06.013.
175. Jeon, K. W., Zhang, L., Choi, S., Lee, I. S. Colloids of Holey  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanosheets Converted from Exfoliated Gadolinium Hydroxide Layers // *Small*, 2018, V. 14, № 36, P. 1–9, DOI: 10.1002/smll.201802174.
176. Wu, M., Wu, T., Sun, M., Lu, L., Li, N., Zhang, C., et al. General synthesis of large-area flexible bi-atomic subnano thin lanthanide oxide nanoscrolls // *Nano Energy*, 2020, V. 78, № August, DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105318.
177. Tanaka, K., Okawa, H., Fujiwara, T., Kato, T., Sugawara, K. Desorption of  $\text{CO}_2$  from low concentration monoethanolamine solutions using calcium chloride and ultrasound irradiation // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, V. 54, № 7S1, P. 07HE08, DOI: 10.7567/JJAP.54.07HE08.
178. Shannon, R. D., Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1969, V. 25, № 5, P. 925–946, DOI: 10.1107/s0567740869003220.
179. Svetogorov, R. D., Dorovatovskii, P. V., Lazarenko, V. A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Crystal Research and Technology*, 2020, V. 55, № 5, DOI: 10.1002/crat.201900184.
180. Svetogorov, R. D. Dionis – Diffraction Open Integration Software. National Research Center “Kurchatov Institute,” Moscow, 2018.
181. Coelho, A. TOPAS User Manual // Bruker AXS GmbH, 2003, V. Version 3.
182. GmbH, B. A., Ed. Bruker TOPAS 5 User Manual. 2014.
183. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K., Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*, 2009, V. 42, № 2, P. 339–341, DOI: 10.1107/S0021889808042726.
184. Kresse, G., Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Physical Review B*, 1993, V. 47, № 1, P. 558–561, DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
185. Kresse, G., Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Physical Review B*, 1994, V. 49, № 20, P. 14251–14269, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.
186. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations

using a plane-wave basis set // *Physical Review B*, 1996, V. 54, № 16, P. 11169–11186, DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

187. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*, 1996, V. 6, № 1, P. 15–50, DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

188. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*, 1994, V. 50, № 24, P. 17953–17979, DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

189. Kresse, G., Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*, 1999, V. 59, № 3, P. 1758–1775, DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.

190. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallographica*, 1967, V. 22, № 1, P. 151–152, DOI: 10.1107/S0365110X67000234.

191. Анкудинов А.В., Халисов М.М. Тестирование на изгиб наноразмерных консолей в атомно-силовом микроскопе // *Письма в Журнал технической физики*, 2022, Т. 48, вып. 3, с. 24–27, DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51978.19010.

192. Ankudinov, A., Dunaevskiy, M., Khalisov, M., Khrapova, E., Krasilin, A. Atomic force microscopy bending tests of a suspended rod-shaped object: Accounting for object fixing conditions // *Physical Review E*, 2023, V. 107, № 2, P. 025005, DOI: 10.1103/PhysRevE.107.025005.

193. Ankudinov, A. V., Dunaevskiy, M. S., Krasilin, A. A., Khalisov, M. M., Khrapova, E. K. Determining Young's and shear moduli of a rod-shaped object in an AFM bending test // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2024, V. 15, № 1, P. 122–129, DOI: 10.17586/2220-8054-2024-15-1-122-129.

194. Hutter, J. L., Bechhoefer, J. Calibration of atomic-force microscope tips // *Review of Scientific Instruments*, 1993, V. 64, № 7, P. 1868–1873, DOI: 10.1063/1.1143970.

195. Krasilin, A. A., Khalisov, M. M., Khrapova, E. K., Kunkel, T. S., Kozlov, D. A., Anuchin, N. M., et al. Surface Tension and Shear Strain Contributions to the Mechanical Behavior of Individual Mg-Ni-Phyllosilicate Nanoscrolls // *Particle and Particle Systems Characterization*, 2021, V. 38, № 12, P. 1–13, DOI: 10.1002/ppsc.202100153.

196. Анкудинов А.В., Халисов М.М. Измерения контактной жесткости в атомно-силовом микроскопе // *Журнал технической физики*, 2020, Т. 90, вып. 11, с. 1951–1957, DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49989.117-20.

197. Geng, F., Matsushita, Y., Ma, R., Xin, H., Tanaka, M., Iyi, N., et al. Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation // *Inorganic Chemistry*, 2009, V. 48, № 14, P. 6724–6730, DOI: 10.1021/ic900669p.

198. Bonnet, E., Grenier, J. C., Bassat, J. M., Jacob, A., Delatouche, B., Bourdais, S. On the ionic conductivity of some zirconia-derived high-entropy oxides // *Journal of the European Ceramic*

- Society, 2021, V. 41, № 8, P. 4505–4515, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.021.
199. Pianassola, M., Loveday, M., McMurray, J. W., Koschan, M., Melcher, C. L., Zhuravleva, M. Solid-state synthesis of multicomponent equiatomic rare-earth oxides // *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, V. 103, № 4, P. 2908–2918, DOI: 10.1111/jace.16971.
200. Holcombe, C. E. E. J. Yttria Hydroxy-Salt Binders // *Journal of the American Ceramic Society*, 1978, V. 61, № 11–12, P. 481–486, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1978.tb16122.x.
201. McIntyre, L. J., Jackson, L. K., Fogg, A. M. Synthesis and anion exchange chemistry of new intercalation hosts containing lanthanide cations,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd-Lu}$ ) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, V. 69, № 5–6, P. 1070–1074, DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.11.004.
202. Wu, X., Liu, W., Li, J.-G., Zhu, Q., Li, X., Sun, X. Sulfate Exchange of the Nitrate-Type Layered Hydroxide Nanosheets of  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  for Better Dispersed and Multi-color Luminescent  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  Nanophosphors ( $\text{Ln} = \text{Y}_{0.98}\text{RE}_{0.02}$ ,  $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{and Tm}$ ) // *Nanoscale Research Letters*, 2016, V. 11, № 1, P. 328, DOI: 10.1186/s11671-016-1544-0.
203. Koryttseva, A., Navrotsky, A. Energetic insights into the crystallization of lanthanum carbonate amorphous precursors // *Thermochimica Acta*, 2020, V. 688, № April, P. 178605, DOI: 10.1016/j.tca.2020.178605.
204. Koryttseva, A., Navrotsky, A. Formation and energetics of amorphous rare earth (RE) carbonates in the  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$  system // *Thermochimica Acta*, 2020, V. 692, № June, P. 178753, DOI: 10.1016/j.tca.2020.178753.
205. Cui, Z., Guo, J., Wang, D., Cao, J., Wang, Z. Stability of amorphous neodymium carbonate and morphology control of neodymium carbonate in non-hydrothermal synthesis // *Journal of Crystal Growth*, 2022, V. 579, № 1, P. 126460, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126460.
206. Zhu, D., Chen, Q., Qiu, T., Zhao, G., Fang, X. Optimization of rare earth carbonate reactive-crystallization process based on response surface method // *Journal of Rare Earths*, 2021, V. 39, № 1, P. 98–104, DOI: 10.1016/j.jre.2020.03.011.
207. Newman, S. P., Jones, W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions // *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, V. 148, № 1, P. 26–40, DOI: 10.1006/jssc.1999.8330.
208. Li, K., Kumada, N., Yonesaki, Y., Takei, T., Kinomura, N., Wang, H., et al. The pH effects on the formation of Ni/Al nitrate form layered double hydroxides (LDHs) by chemical precipitation and hydrothermal method // *Materials Chemistry and Physics*, 2010, V. 121, № 1–2, P. 223–229, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.026.
209. Conterosito, E., Palin, L., Antonioli, D., Viterbo, D., Mugnaioli, E., Kolb, U., et al. Structural Characterisation of Complex Layered Double Hydroxides and TGA-GC-MS Study on Thermal



- Response and Carbonate Contamination in Nitrate- and Organic-Exchanged Hydrotalcites // Chemistry - A European Journal, 2015, V. 21, № 42, P. 14975–14986, DOI: 10.1002/chem.201500450.
210. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки // Журнал неорганической химии, 2006, Т. 51, № 11, с. 1797–1803.
211. Socrates, G., Tammer, M. IR and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts, 3rd Edition, V. 283, № 2. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
212. Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th ed. Wiley, 2009.
213. Liang, J., Ma, R., Geng, F., Ebina, Y., Sasaki, T.  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  to  $\text{Tb}$ ;  $N \sim 2$ ): A new family of layered rare-earth hydroxides rigidly pillared by sulfate ions // Chemistry of Materials, 2010, V. 22, № 21, P. 6001–6007, DOI: 10.1021/cm102236n.
214. Япрынцева А.Д., Скогарева Л.С., Гольдт А.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия // Журнал неорганической химии, 2015, Т. 60, № 9, с. 1131–1138.
215. Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of Applied Crystallography, 2010, V. 43, № 5, P. 1126–1128, DOI: 10.1107/S0021889810030499.
216. Xia, G., Wang, S. Microwave-assisted facile and rapid synthesis of layered metal hydroxide nanosheet arrays towards high-performance aqueous hybrid supercapacitors // Ceramics International, 2019, V. 45, № 16, P. 20810–20817, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.068.
217. Brown, P. L., Ekberg, C., Eds. Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
218. De Yoreo, J. J. Principles of Crystal Nucleation and Growth // Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, V. 54, № 1, P. 57–93, DOI: 10.2113/0540057.
219. Coutures, J., Rand, M. Melting Temperatures of Refractory Oxides: Part II Lanthanoid Sesquioxides // Pure and Applied Chemistry, 1989, V. 61, № 8, P. 1461–1482.
220. Sun, J., Kyotani, T., Tomita, A. Preparation and characterization of lanthanum hydroxide bromide hydrates // Journal of Solid State Chemistry, 1986, V. 64, № 2, P. 200–205, DOI: 10.1016/0022-4596(86)90139-8.
221. Caro, P. E., Sawyer, J. O., Evning, L. R. The infrared spectra of rare earth carbonates // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1972, V. 28, № 6, P. 1167–1173, DOI: 10.1016/0584-8539(72)80088-6.
222. Amiri, A., Shahbazian-Yassar, R. Recent progress of high-entropy materials for energy

- storage and conversion // *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, V. 9, № 2, P. 782–823, DOI: 10.1039/d0ta09578h.
223. Li, H., Zhou, Y., Liang, Z., Ning, H., Fu, X., Xu, Z., et al. High-entropy oxides: Advanced research on electrical properties // *Coatings*, 2021, V. 11, № 6, P. 1–17, DOI: 10.3390/coatings11060628.
224. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, V. 295, P. 1–45, DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
225. Mahjoubi, F. Z., Khalidi, A., Abdennouri, M. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties // *Integrative Medicine Research*, 2018, V. 11, № 1, P. 90–100, DOI: 10.1016/j.jtusci.2015.10.007.
226. Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., Bhattacharjee, P. P. *High-Entropy Alloys*, Second. Elsevier, 2019.
227. Zakiryanova, I. D., Korzun, I. V., Vovkotrub, E. G., Antonov, B. D. A comprehensive study of the thermal behavior of rare earth chloride hydrates: resolving contradictions // *Electrochemical Materials and Technologies*, 2024, V. 3, № 1, P. 20243028, DOI: 10.15826/elmattech.2024.3.028.
228. Łażewski, J., Sternik, M., Jochym, P. T., Kalt, J., Stankov, S., Chumakov, A. I., et al. Lattice Dynamics and Structural Phase Transitions in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  // *Inorganic Chemistry*, 2021, V. 60, № 13, P. 9571–9579, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00708.
229. Dilawar Sharma, N., Singh, J., Vijay, A., Samanta, K., Dogra, S., Bandyopadhyay, A. K. Pressure-Induced Structural Transition Trends in Nanocrystalline Rare-Earth Sesquioxides: A Raman Investigation // *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, V. 120, № 21, P. 11679–11689, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02104.
230. Meyer, G., Staffel, T. Die Tieftemperatur-Synthese von Oxidhalogeniden,  $\text{YOX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), als Quelle der Verunreinigung von Yttriumtrihalogeniden,  $\text{YX}_3$ , bei der Gewinnung nach der Ammoniumhalogenid-Methode. Die Analogie von  $\text{YOCl}$  und  $\text{YSCl}$  // *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*, 1986, V. 532, № 1, P. 31–36, DOI: 10.1002/zaac.19865320106.
231. Hölsä, J., Lahtinen, M., Lastusaari, M., Valkonen, J., Viljanen, J. Stability of rare-earth oxychloride phases: Bond valence study // *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, V. 165, № 1, P. 48–55, DOI: 10.1006/jssc.2001.9491.
232. Yu, J., Cui, L., He, H., Yan, S., Hu, Y., Wu, H. Raman spectra of  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$  and  $\text{Y}$ ): Laser-excited luminescence and trace impurity analysis // *Journal of Rare Earths*, 2014, V. 32, № 1, P. 1–4, DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60025-9.
233. Benhiti, R., Bahnariu, T., Carja, G., Sinan, F., Chiban, M. Layered double hydroxides with tuned nanoscale morphology as active adsorbents of two industrial dyes from water // *Nano-*

- Structures and Nano-Objects, 2023, V. 36, № May, P. 101043, DOI: 10.1016/j.nanoso.2023.101043.
234. Cotton, S.A. Scandium, Yttrium and the Lanthanide Metals, in *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley, 2016, P. 225–324.
235. Tesfay Reda, A., Zhang, D., Lu, X. Rapid and selective uranium adsorption by glycine functionalized europium hydroxide // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, V. 556, № June, P. 299–308, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.039.
236. Goulding, H. V., Hulse, S. E., Clegg, W., Harrington, R. W., Playford, H. Y., Walton, R. I., et al.  $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : An anion-exchangeable hydroxide with a cationic inorganic framework structure // *Journal of the American Chemical Society*, 2010, V. 132, № 39, P. 13618–13620, DOI: 10.1021/ja104636x.
237. Heiba, Z. K., Akin, Y., Sigmund, W., Hascicek, Y. S. X-ray structure and microstructure determination of the mixed sesquioxides  $(\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$  prepared by a sol-gel process // *Journal of Applied Crystallography*, 2003, V. 36, № 6, P. 1411–1416, DOI: 10.1107/S0021889803019319.
238. Tsuboi, M., Onishi, T., Nakagawa, I., Shimanouchi, T., Mizushima, S. I. Assignments of the vibrational frequencies of glycine // *Spectrochimica Acta*, 1958, V. 12, № 2–3, P. 253–261, DOI: 10.1016/0371-1951(58)80041-7.
239. Kumar, S., Rai, A. K., Singh, V. B., Rai, S. B. Vibrational spectrum of glycine molecule // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, V. 61, № 11–12, P. 2741–2746, DOI: 10.1016/j.saa.2004.09.029.
240. McDevitt, N. T., Davidson, A. D. Infrared Lattice Spectra of Cubic Rare Earth Oxides in the Region 700 to 50  $\text{cm}^{-1}$  // *Journal of the Optical Society of America*, 1966, V. 56, № 5, P. 636, DOI: 10.1364/josa.56.000636.
241. Shi, Y., Wang, L. Collective vibrational spectra of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, V. 38, № 19, P. 3741–3745, DOI: 10.1088/0022-3727/38/19/024.
242. Kumar, A., Wolf, E. E., Mukasyan, A. S. Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel—Reaction pathways // *AIChE Journal*, 2011, V. 57, № 8, P. 2207–2214, DOI: 10.1002/aic.12416.
243. Dent Glasser, L. S., Glasser, F. P., Taylor, H. F. W. Topotactic reactions in inorganic oxy-compounds // *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 1962, V. 16, № 4, P. 343–360, DOI: 10.1039/qr9621600343.
244. Zhao, Y., Li, J. G., Guo, M., Yang, X. Structural and photoluminescent investigation of LTbH/LEuH nanosheets and their color-tunable colloidal hybrids // *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, V. 1, № 22, P. 3584–3592, DOI: 10.1039/c3tc30205a.
245. Sergo, K. M., Han, C. S., Bresler, M. R., Citrak, S. C., Abdollahian, Y., Fei, H., et al. Erbium

- Hydroxide Ethanedisulfonate: A Cationic Layered Material with Organic Anion Exchange Capability // *Inorganic Chemistry*, 2015, V. 54, № 8, P. 3883–3888, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b00073.
246. Lee, K. H., Byeon, S. H. Extended members of the layered rare-earth hydroxide family,  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (RE=Sm, Eu, and Gd): Synthesis and anion-exchange behavior // *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, V. 2, № 7, P. 929–936, DOI: 10.1002/ejic.200801052.
247. Wang, X., Li, Y. Rare-Earth-Compound Nanowires, Nanotubes, and Fullerene-Like Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Properties // *Chemistry - A European Journal*, 2003, V. 9, № 22, P. 5627–5635, DOI: 10.1002/chem.200304785.
248. Yan, Z. G., Yan, C. H. Controlled synthesis of rare earth nanostructures // *Journal of Materials Chemistry*, 2008, V. 18, № 42, P. 5046–5059, DOI: 10.1039/b810586c.
249. Vadivel Murugan, A., Kasi Viswanath, A., Kakade, B. A., Ravi, V., Saaminathan, V.  $\text{Eu}^{3+}$  doped lanthanum oxide nanowhiskers: Microwave hydrothermal synthesis, characterization and photoluminescence properties // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, V. 39, № 18, P. 3974–3977, DOI: 10.1088/0022-3727/39/18/008.
250. Wang, X., Li, Y. Synthesis and characterization of lanthanide hydroxide single-crystal nanowires // *Angewandte Chemie - International Edition*, 2002, V. 41, № 24, P. 4790–4793, DOI: 10.1002/anie.200290049.
251. Tanner, P. A., Fu, L. Morphology of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  prepared by hydrothermal synthesis // *Chemical Physics Letters*, 2009, V. 470, № 1–3, P. 75–79, DOI: 10.1016/j.cplett.2009.01.023.
252. Huang, S., Xu, H. L., Wang, L., Zhong, S. L. Microwave-hydrothermal synthesis, characterization and upconversion luminescence of rice-like  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  nanorods // *Rare Metals*, 2022, V. 41, № 12, P. 4273–4278, DOI: 10.1007/s12598-016-0816-2.
253. He, W., Liu, Z., Liu, Z. Phase and Structure Evolution of Dysprosium Carbonate during Hydrothermal Processes in  $\text{Dy}^{3+}\text{-NH}_4^+\text{-CO}_3^{2-}$  System // *Inorganic Chemistry*, 2022, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04438.
254. Garduño-Wilches, I. A., Alarcón-Flores, G., Carmona-Téllez, S., Guzmán, J., Aguilar-Frutis, M. Luminescent properties of  $\text{Y}(\text{OH})_3:\text{Tb}$  nanopowders synthesized by microwave-assisted hydrothermal method // *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, V. 21, № 5, DOI: 10.1007/s11051-019-4546-x.
255. Yang, Y., Sun, Y., Liu, Y., Peng, J., Wu, Y., Zhang, Y., et al. Long-term in vivo biodistribution and toxicity of  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  nanorods // *Biomaterials*, 2013, V. 34, № 2, P. 508–515, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.09.075.
256. Kumar, P., Dwivedi, J., Gupta, B. K. Highly luminescent dual mode rare-earth nanorod assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications // *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, V. 2, № 48, P. 10468–10475, DOI: 10.1039/c4tc02065k.

257. Romero, V. H., De la Rosa, E., Salas, P. Wall Rock-Like  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanorods by hydrothermal synthesis and their luminescence properties // *Science of Advanced Materials*, 2012, V. 4, № 5–6, P. 551–557, DOI: 10.1166/sam.2012.1317.
258. Panda, A. B., Glaspell, G., Samy El-Shall, M. Microwave synthesis and optical properties of uniform nanorods and nanoplates of rare earth oxides // *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, V. 111, № 5, P. 1861–1864, DOI: 10.1021/jp0670283.
259. Hong, S., Wang, L. Up/down conversion luminescence rare-earth ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1D nanocrystals // *Science China Chemistry*, 2012, V. 55, № 7, P. 1242–1246, DOI: 10.1007/s11426-012-4509-x.
260. Yin, S., Akita, S., Shinozaki, M., Li, R., Sato, T. Synthesis and morphological control of rare earth oxide nanoparticles by solvothermal reaction // *Journal of Materials Science*, 2008, V. 43, № 7, P. 2234–2239, DOI: 10.1007/s10853-007-2070-3.
261. Liu, S., Liu, Y., Mu, Q., Zhang, F., Li, H., Wang, Y. Synthesis, characterization and photoluminescent properties of rare-earth hydroxides and oxides nanorods by hydrothermal route // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2013, V. 111, № 4, P. 1229–1240, DOI: 10.1007/s00339-012-7387-3.
262. Minh, L. Q., Endo, T., Huong, T. T., Huong, N. T., Kieu Giang, L. T., Tuyen, L. D., et al. Synthesis, Structures and Properties of Emission Nanomaterials Based on Lanthanide Oxides and Mix oxides // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2010, V. 35, № 2, P. 417–422, DOI: 10.14723/tmrj.35.417.
263. Nguyen, T. D., Dinh, C. T., Do, T. O. Shape- and size-controlled synthesis of monoclinic  $\text{ErOOH}$  and Cubic  $\text{Er}_2\text{O}_3$  from micro- to nanostructures and their upconversion luminescence // *ACS Nano*, 2010, V. 4, № 4, P. 2263–2273, DOI: 10.1021/nn100292s.
264. Cui, F., Zhang, J., Cui, T., Liang, S., Ming, L., Gao, Z., et al. A facile solution-phase approach to the synthesis of luminescent europium methacrylate nanowires and their thermal conversion into europium oxide nanotubes // *Nanotechnology*, 2008, V. 19, № 6, DOI: 10.1088/0957-4484/19/6/065607.
265. Boldyrev, V. V. Topochemistry and topochemical reactions // *Reactivity of Solids*, 1990, V. 8, № 3–4, P. 231–246, DOI: 10.1016/0168-7336(90)80023-D.
266. Meloche, C. C., Vrátný, F. Solubility product relations in the rare earth hydrous hydroxides // *Analytica Chimica Acta*, 1959, V. 20, P. 415–418, DOI: 10.1016/0003-2670(59)80090-8.
267. Huang, C.-H. C., Bian, Z. *Rare Earth Coordination Chemistry*. Wiley, 2010.
268. Панюшкин В.Т., Хасаева С.С. Буков Н.Н., Волынкин В.А., Аксенов Н.А. Строение и свойства хлорида триакватриглицината европия(III) // *Журнал структурной химии*, 2020, Т. 61, № 8, с. 1270–1277, DOI: 10.26902/JSC\_id59829.

269. Калиновская, И.В., Задорожная, А.Н., Эстрин, И. А. Новые метоксициннаматы европия: синтез, термические и люминесцентные свойства // Журнал общей химии, 2023, Т. 93, № 10, с. 1613–1620, DOI: 10.31857/S0044460X23100098.
270. Ogawa, M., Kaiho, H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles // *Langmuir*, 2002, V. 18, № 11, P. 4240–4242, DOI: 10.1021/la0117045.
271. Carvalho Filho, M. A. S., Fernandes, N. S., Fertoni, F. L., Ionashiro, M. A thermal behaviour study of solid-state cinnamates of the latter trivalent lanthanides and yttrium(III) // *Thermochimica Acta*, 2003, V. 398, № 1–2, P. 93–99, DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00325-8.
272. Moskalenko, E., Sadovnikov, A., Baranchikov, A., Goldt, A., Kozik, V., Ivanov, V. Synthesis of Nanocrystalline Titania via Microwave-Assisted Homogeneous Hydrolysis Under Hydrothermal Conditions // *Current Microwave Chemistry*, 2014, V. 1, № 2, P. 81–86, DOI: 10.2174/2213335601666140404163607.
273. Mohsin, S. M. N., Hussein, M. Z., Sarijo, S. H., Fakurazi, S., Arulselvan, P., Hin, T.-Y. Y. Synthesis of (cinnamate-zinc layered hydroxide) intercalation compound for sunscreen application // *Chemistry Central Journal*, 2013, V. 7, № 1, P. 26, DOI: 10.1186/1752-153X-7-26.
274. Li, Y., Tang, L., Ma, X., Wang, X., Zhou, W., Bai, D. Synthesis and characterization of Zn-Ti layered double hydroxide intercalated with cinnamic acid for cosmetic application // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, V. 107, № March, P. 62–67, DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.02.018.
275. Zhao, M. R., Qi, Z. L., Chen, F. X., Yue, X. X. Kinetics of non-isothermal decomposition of cinnamic acid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, V. 88, № 7, P. 1081–1084, DOI: 10.1134/S0036024414070231.
276. Allen, S. D. M., Almond, M. J., Bruneel, J. L., Gilbert, A., Hollins, P., Mascetti, J. Photodimerization of trans-cinnamic acid and its derivatives: A study by vibrational microspectroscopy // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2000, V. 56, № 12, P. 2423–2430, DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00294-8.
277. Khan, M., Brunklaus, G., Enkelmann, V., Spiess, H. W. Transient states in [2 + 2] photodimerization of cinnamic acid: Correlation of solid-state NMR and X-ray analysis // *Journal of the American Chemical Society*, 2008, V. 130, № 5, P. 1741–1748, DOI: 10.1021/ja0773711.
278. Timár, Z., Varga, G., Szabados, M., Csankó, K., Alapi, T., Forano, C., et al. Structural insight into the photoinduced E→Z isomerisation of cinnamate embedded in ZnAl and MgAl layered double hydroxides // *Journal of Molecular Structure*, 2020, V. 1219, DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128561.
279. Li, Z. J., Cai, L., Mei, R. F., Dong, J. W., Li, S. Q., Yang, X. Q., et al. A highly efficient transformation of cis- to trans-cinnamic acid derivatives by iodine // *Tetrahedron Letters*, 2015, V. 56, № 52, P. 7197–7200, DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.11.050.

280. Salum, M. L., Erra-Balsells, R. High purity cis-cinnamic acid preparation for studying physiological role of trans-cinnamic and cis-cinnamic acids in higher plants // *Environmental Control in Biology*, 2013, V. 51, № 1, P. 1–10, DOI: 10.2525/ecb.51.1.
281. Hanai, K., Kuwae, A., Takai, T., Senda, H. A comparative vibrational and NMR study of cis-cinnamic acid polymorphs and trans-cinnamic acid // 2001, V. 57, P. 513–519.
282. Hindocha, S. A., McIntyre, L. J., Fogg, A. M. Precipitation synthesis of lanthanide hydroxynitrate anion exchange materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}$ , Eu-Er) // *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, V. 182, № 5, P. 1070–1074, DOI: 10.1016/j.jssc.2009.01.039.
283. Nakagawa, I., Walter, J. L. Optically active crystal vibrations of the alkali-metal nitrates // *The Journal of Chemical Physics*, 1969, V. 51, № 4, P. 1389–1397, DOI: 10.1063/1.1672186.
284. McIntyre, L. J., Jackson, L. K., Fogg, A. M.  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ , Gd–Lu): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts // *Chemistry of Materials*, 2008, V. 20, № 1, P. 335–340, DOI: 10.1021/cm7019284.
285. Fogg, A. M., Williams, G. R., Chester, R., O'Hare, D. A novel family of layered double hydroxides –  $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}$ , Ni, Cu, Zn) // *Journal of Materials Chemistry*, 2004, V. 14, № 15, P. 2369–2371, DOI: 10.1039/b409027f.
286. Xu, M., Wei, M. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications // *Advanced Functional Materials*, 2018, V. 28, № 47, P. 1–20, DOI: 10.1002/adfm.201802943.
287. Song, L., Shi, W., Lu, C. Confinement effect in layered double hydroxide nanoreactor: Improved optical sensing selectivity // *Analytical Chemistry*, 2016, V. 88, № 16, P. 8188–8193, DOI: 10.1021/acs.analchem.6b02000.
288. Gu, Q., Su, F., Ma, S., Sun, G., Yang, X. Controllable luminescence of layered rare-earth hydroxide composites with a fluorescent molecule: Blue emission by delamination in formamide // *Chemical Communications*, 2015, V. 51, № 13, P. 2514–2517, DOI: 10.1039/c4cc08380f.
289. Gu, Q., Su, F., Ma, L., Ma, S., Sun, G., Yang, X. Intercalation of coumaric acids into layered rare-earth hydroxides: Controllable structure and photoluminescence properties // *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, V. 3, № 18, P. 4742–4750, DOI: 10.1039/c5tc00441a.
290. Shi, W., Lin, Y., Zhang, S., Tian, R., Liang, R., Wei, M., et al. Study on UV-shielding mechanism of layered double hydroxide materials // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, V. 15, № 41, P. 18217–18222, DOI: 10.1039/c3cp52819g.
291. Adam, N., Mohd Ghazali, S. A. I. S., Dzulkifli, N. N., Hak, C. R. C., Sarijo, S. H. Intercalations and characterization of zinc/aluminium layered double hydroxide-cinnamic acid // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering; Catalysis*, 2019, V. 14, № 1, P. 165–172, DOI: 10.9767/bcrec.14.1.3328.165-172.



292. Baun, W. L., McDevitt, N. T. Infrared Absorption Spectra of Rare-Earth Oxides in the Region 800 to  $240\text{ cm}^{-1}$  // Journal of the American Ceramic Society, 1963, V. 46, № 6, P. 294–294, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11729.x.
293. Ambujam, K., Selvakumar, S., Anand, D. P., Mohamed, G., Sagayaraj, P. Crystal growth, optical, mechanical and electrical properties of organic NLO material  $\gamma$ -glycine // Crystal Research and Technology, 2006, V. 41, № 7, P. 671–677, DOI: 10.1002/crat.200510647.
294. Swanson, B. I., Machell, C., Beall, G. W., Milligan, W. O. Vibrational spectra and assignments for the lanthanide trihydroxides // J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, V. 40, P. 694–696.
295. Spiridigliozzi, L., Bortolotti, M., Accardo, G., Vergara, A., Frattini, D., Ferone, C., et al. An in-depth multi-technique characterization of rare earth carbonates –  $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – owning tengerite-type structure // Journal of Rare Earths, 2022, V. 40, № 8, P. 1281–1290, DOI: 10.1016/j.jre.2021.09.020.

## 9. Приложение

Таблица П1. Молярные массы многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE по данным АЭС-ИСП.

Катионный состав образцов HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE	Молярная масса (без учета кристаллизационной воды), г/моль
$(Y_{0.21}Eu_{0.22}Gd_{0.16}Er_{0.28}La_{0.13})_2(OH)_5NO_3$	431,2
$(Y_{0.19}Eu_{0.2}Gd_{0.15}Er_{0.26}Nd_{0.2})_2(OH)_5NO_3$	433,2
$(Y_{0.20}Eu_{0.20}Gd_{0.15}Er_{0.26}Sm_{0.19})_2(OH)_5NO_3$	434,3
$(Y_{0.20}Eu_{0.20}Gd_{0.15}Er_{0.27}Tb_{0.18})_2(OH)_5NO_3$	437,9
$(Y_{0.19}Eu_{0.20}Gd_{0.14}Er_{0.26}Yb_{0.21})_2(OH)_5NO_3$	445,1
$Eu_2(OH)_5NO_3$	451,0

Таблица П2. Потери массы многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE по данным ТГА.

Образец	Общая потеря массы при 1000°C, %	
	расчетная	экспериментальная
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La	27,0	31,0
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	25,7	25,6
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	26,2	27,4
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	26,5	26,6
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	26,3	27,6
LH-Eu	25,15	25,6

Таблица П3. Результаты элементного CHN-анализа слоистых гидроксонитратов РЗЭ.

Образец	N, масс. %	C, масс. %	H, масс. %
LH-Eu	3,04	0,41	1,48
LH-(Y,Eu,Gd,Er)	2,44	0,98	1,79
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La	1,60	5,18	1,93
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	2,40	2,01	1,60
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	2,40	1,26	1,47
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	2,47	0,77	1,63
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	2,45	1,20	1,58
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb	2,33	2,42	1,86

Таблица П4. Содержание кристаллической и аморфной фаз в образцах многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ по данным РФА.

Образец	Площадь, отн. ед.		Содержание фаз, %	
	Дифракц. максимум кристал. фазы	Гало	Кристал.	Аморф.
LH-Eu	1235,4	424,2	74,4	25,6
LH-(Y,Eu,Gd,Er)	1711,5	365,7	82,4	17,6
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-La	899,4	2228,0	28,8	71,2
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	4340,1	1447,6	75,0	25,0
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	2220,1	524,6	80,9	19,1
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	16321,2	3203,1	83,6	16,4
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	2376,0	902,8	72,5	27,5
HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb	1275,7	29,9	97,7	2,3
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565,6	282,9	84,7	15,3
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-La	13239,3	3149,9	80,8	19,2
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd	7854,8	2553,3	75,5	24,5
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Sm	12518,1	1996,7	86,2	13,8
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb	20538,1	6141,0	77,0	23,0
HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-Yb	14893,5	2770,3	84,3	15,7

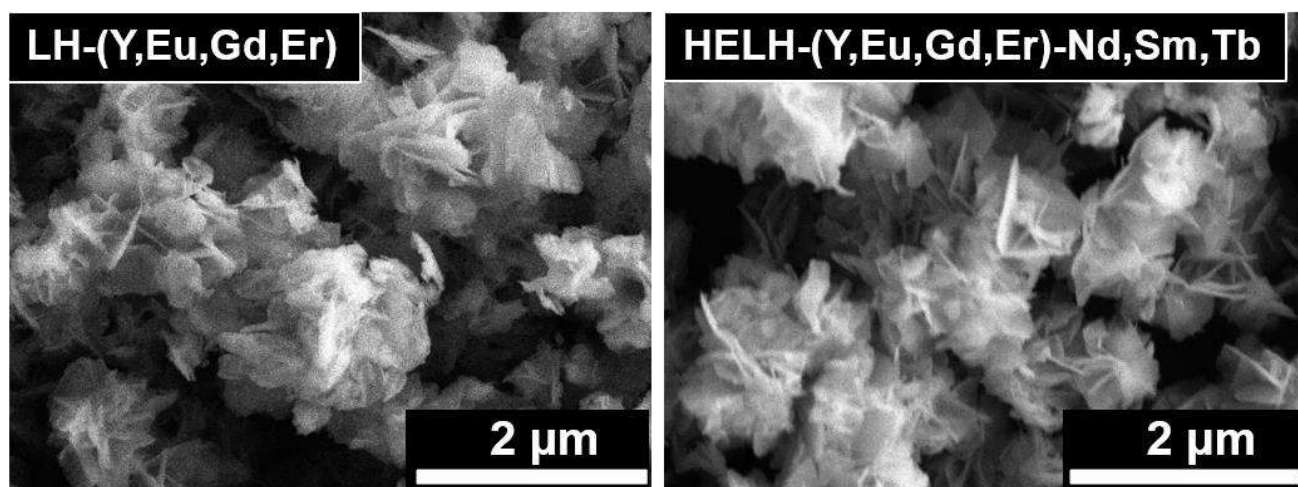


Рисунок П1. РЭМ-изображения многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ: четырехкатионного LH-(Y,Eu,Gd,Er) и семикатионного HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Nd,Sm,Tb.

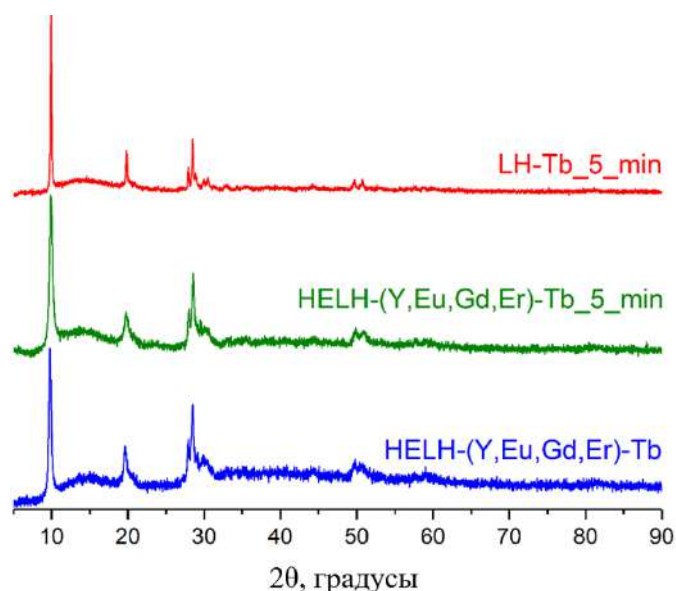


Рисунок П2. Порошковые дифрактограммы многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ, полученных в результате ГТМВ-обработки в течение 30 и 5 минут (HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb и HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-Tb\_5\_min, соответственно); для сравнения приведена дифрактограмма индивидуального слоистого гидроксонитрата тербия, синтезированного в аналогичных условиях (5 минут ГТМВ-обработки, LH-Tb\_5\_min).

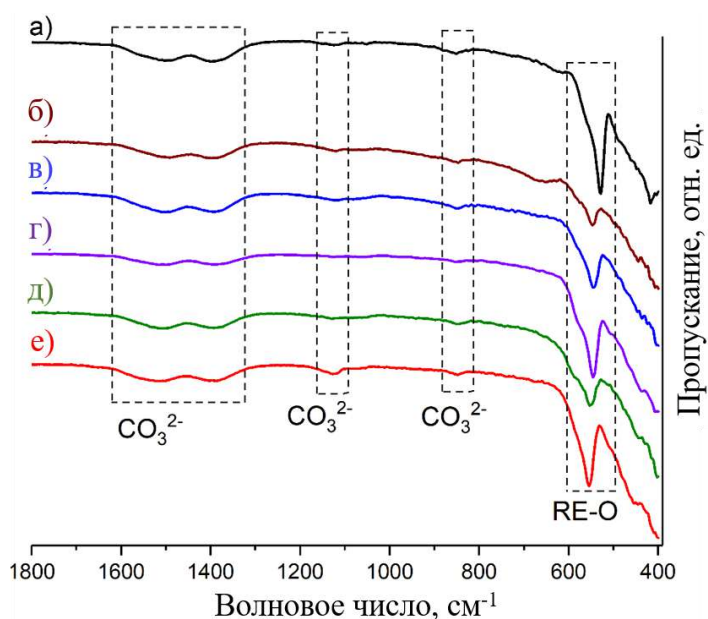


Рисунок П3. ИК-спектры образцов оксидов РЗЭ: а)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , б)  $\text{HEO}-(\text{Y,Eu,Gd,Er})-\text{La}$ , в)  $\text{HEO}-(\text{Y,Eu,Gd,Er})-\text{Nd}$ , г)  $\text{HEO}-(\text{Y,Eu,Gd,Er})-\text{Nd}$ , д)  $\text{HEO}-(\text{Y,Eu,Gd,Er})-\text{Tb}$ , е)  $\text{HEO}-(\text{Y,Eu,Gd,Er})-\text{Yb}$ . Полосы поглощения отнесены по ранее опубликованным данным [155], [220], [221].

Таблица П5. Результаты РСМА многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ HELH-(Y,Eu,Gd,Er)-RE и многокатионных оксидов РЗЭ HEO-(Y,Eu,Gd,Er)-RE, где RE = La / Nd / Sm / Tb / Yb.

Варьируемые катионы RE <sup>3+</sup>	Образец	Содержание катионов RE <sup>3+</sup> (мол.% от общего содержания RE <sup>3+</sup> )									
		Общие катионы RE <sup>3+</sup> для всех образцов				Варьируемый катион RE <sup>3+</sup>					
		Y <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	
La <sup>3+</sup>	HELH	25,0	19,9	15,3	30,1	9,7					
	HEO	20,9	21,5	16,3	27,5	13,8					
Nd <sup>3+</sup>	HELH	17,4	20,2	15,1	27,1		20,2	—			
	HEO	18,9	19,7	14,6	26,2		20,6				
Sm <sup>3+</sup>	HELH	20,9	19,4	14,2	26,5			19,0			
	HEO	23,5	18,4	13,9	26,2			18,0			
Tb <sup>3+</sup>	HELH	21,0	18,8	14,8	26,1				19,3		
	HEO	19,9	19,4	14,8	26,2				19,7		
Yb <sup>3+</sup>	HELH	22,1	18,4	14,2	25,3			—			20,0
	HEO	16,2	19,6	14,8	27,4						22,0
—	LH-4	30,4	26,0	18,2	25,4						
Nd <sup>3+</sup> Sm <sup>3+</sup> Tb <sup>3+</sup>	HELH-7	23,0	14,1	9,8	13,9						

Таблица П6. Концентрации катионов РЗЭ в растворах прекурсоров (нитратов РЗЭ) по данным комплексонометрического титрования и АЭС-ИСП.

Концентрации RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , М	Y <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>
титрование	0,10	0,09	0,12	0,10	0,10	0,08	0,10	0,14	0,11
АЭС-ИСП	0,125	0,117	0,124	0,106	0,124	0,088	0,104	0,111	0,121

Таблица П7. Результаты количественного РСМА многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ состава (Y,Lu,Gd,Eu,Tb) с различным содержанием люминесцирующих и не люминесцирующих катионов.

Образец	Состав не люминесцирующей матрицы, ат.%				Содержание люминесцирующих катионов, ат.%	
	Общее	Y	Gd	Lu	Tb	Eu
80% (Y + Lu + Gd) 20% (Eu + Tb)	83	32	26	25	9	9
60% (Y + Lu + Gd) 40% (Eu + Tb)	64	27	18	19	16	19
40% (Y + Lu + Gd) 60% (Eu + Tb)	47	20	12	15	26	28

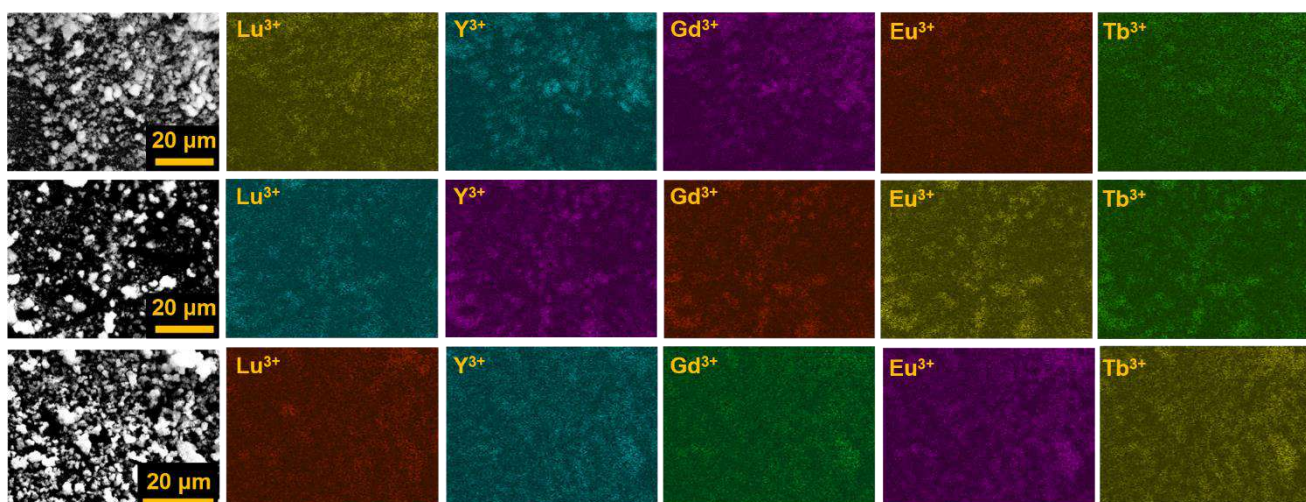


Рисунок П4. РСМА-картирование в РЭМ-режиме образцов многокатионных слоистых гидроксонитратов РЗЭ состава (Y,Lu,Gd,Eu,Tb) с различным содержанием люминесцирующих и не люминесцирующих катионов: верхний ряд – 80% (Y + Lu + Gd), 20% (Eu + Tb); средний ряд – 60% (Y + Lu + Gd), 40% (Eu + Tb); нижний ряд – 40% (Y + Lu + Gd), 60% (Eu + Tb).

Таблица П8. Результаты полнопрофильного описания порошковых дифрактограмм многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ HE\_RE\_MW (RE = Nd / Sm / Tb / Dy / Yb).

Образец		$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_{wp}$
Увеличение среднего радиуса катиона ↓	HE_Yb_MW	12,7088(27)	7,2095(12)	8,4705(24)	776,11(30)	3,00
	HE_Dy_MW	12,7635(16)	7,23858(55)	8,4924(13)	784,61(6)	2,95
	HE_Tb_MW	12,7782(24)	7,2554(11)	8,5036(26)	788,38(30)	3,75
	HE_Sm_MW	12,8145(23)	7,2861(11)	8,5071(26)	794,28(31)	3,24
	HE_Nd_MW	12,7551(23)	7,2866(14)	8,5698(27)	796,48(33)	3,15

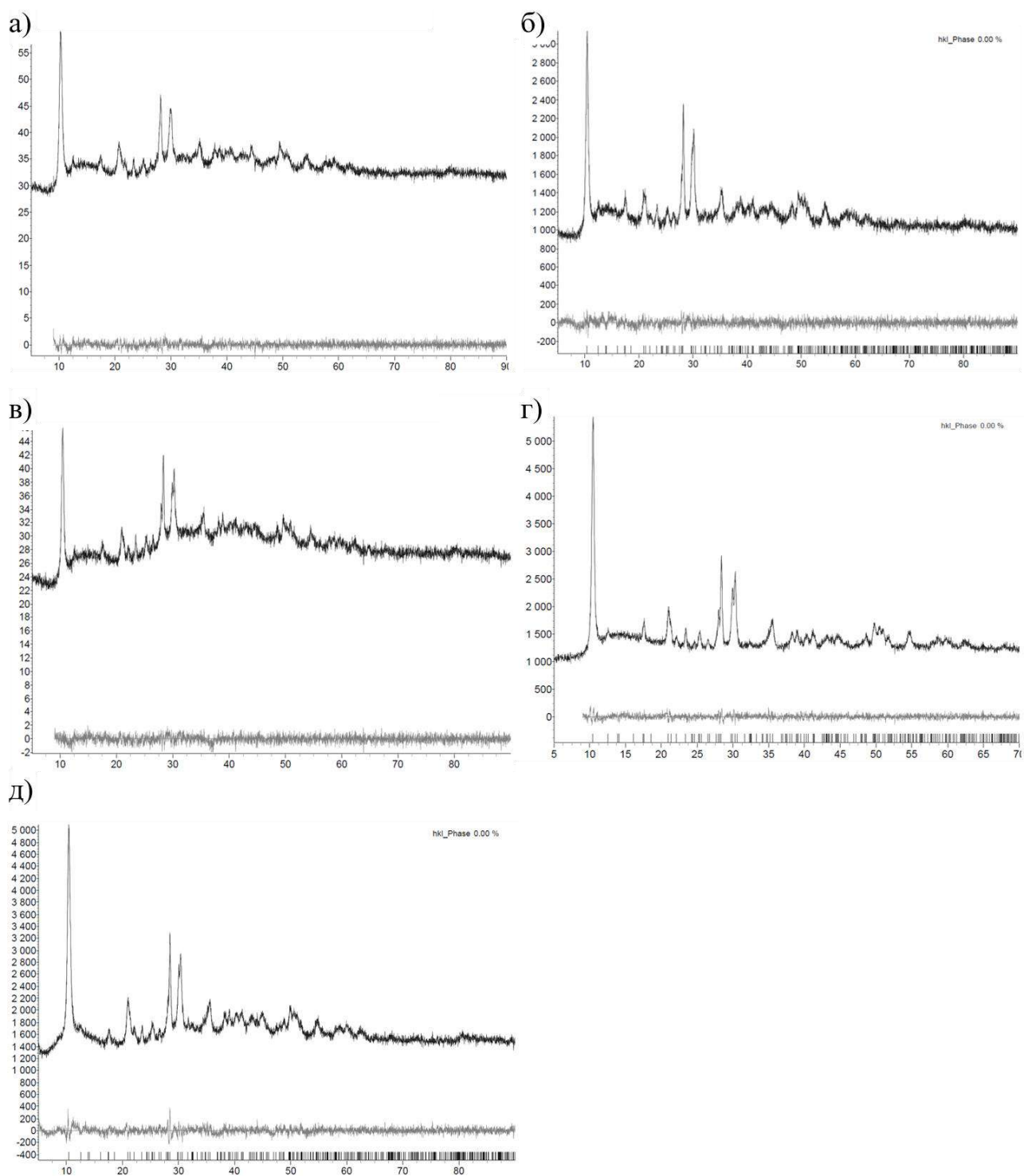


Рисунок П5. Результаты полнопрофильного описания порошковых дифрактограмм многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ HE\_RE\_MW, где RE = а) Nd, б) Sm, в) Tb, г) Dy, д) Yb.



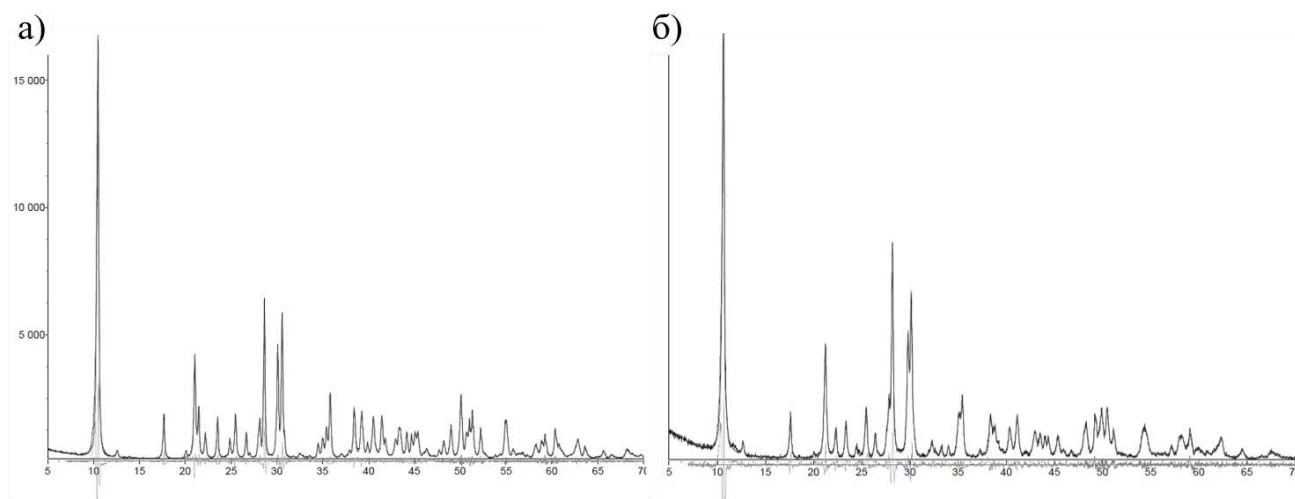


Рисунок П6. Результаты уточнения дифрактограмм а) индивидуального слоистого гидроксохлорида иттрия и б) индивидуального слоистого гидроксохлорида европия.

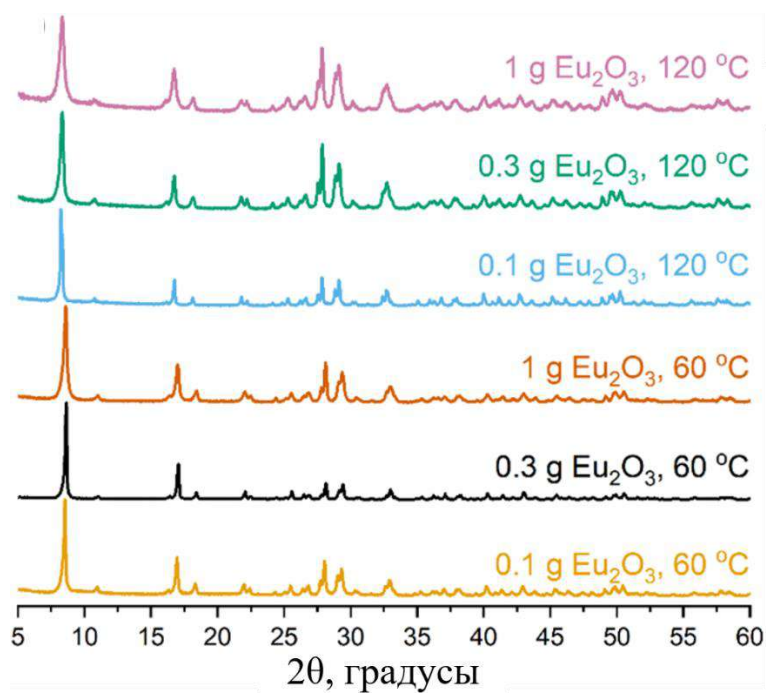


Рисунок П7. Порошковые дифрактограммы продуктов взаимодействия оксида европия(III) с растворами глицина при 60–120 °С при относительно невысоких соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» (от 2,1 : 1 до 21 : 1).

Таблица П9. Соотнесение полос в ИК-спектрах глицина, слоистого оксогидроксиглицината самария Sm-gly, слоистого оксогидроксиглицината европия Eu-gly и продукта анионного обмена между слоистым оксогидроксиглицином европия и додецилсульфонатом натрия (Eu-gly + ДДС) с литературными данными.

Eu-gly	Sm-gly	глицин	Eu-gly + ДДС	Соотнесение полос
			2960-2850	С-Н в алкильной цепи [45], симм. CH <sub>2</sub> [244]
1659	1661			Н-О-Н [221]
		1607		асим. валент. COO <sup>-</sup> [238]
		1582		деформ. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [238], асим. валент. COO <sup>-</sup> [211]
1563	1563		1560	асим. валент. COO <sup>-</sup> в солях [211]
		1500		деформ. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [238]
		1443	1468	деформ. CH <sub>2</sub> [238]
1400	1399	1408	1400, 1380	сим. валент. COO <sup>-</sup> [238]
1323	1323	1331	1323	всеременные CH <sub>2</sub> [238]
			1231, 1193	асим. S-O [244]
1138	1136	1133, 1110		маятн. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [238] / валент. CN [211]
			1096	
			1060, 1042	сим. OSO <sub>3</sub> [244]
1034	1034	1032		асим. валент. CCN [238]
			1025, 1015	
			981	сим. OSO <sub>3</sub> [244]
945	945		952	
911	914	909	919	маятниковые CH <sub>2</sub> [238]
		891		сим. валент. CCN [238]
			868	
849, 818	849, 818		828	ножничные COO <sup>-</sup> [211] / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
			794, 761, 721	
714	706			
		697		всеременные COO <sup>-</sup> [238]
667	662			деформ. в плоскости O-CO [211] / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
			623	
		606		сим. валент. COO <sup>-</sup> [238]
556	556			RE-O [240]
			582-497	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [238] / деформ. CCN [211]
		501		маятн. COO <sup>-</sup> [238]
410	407		410	RE-O [240]

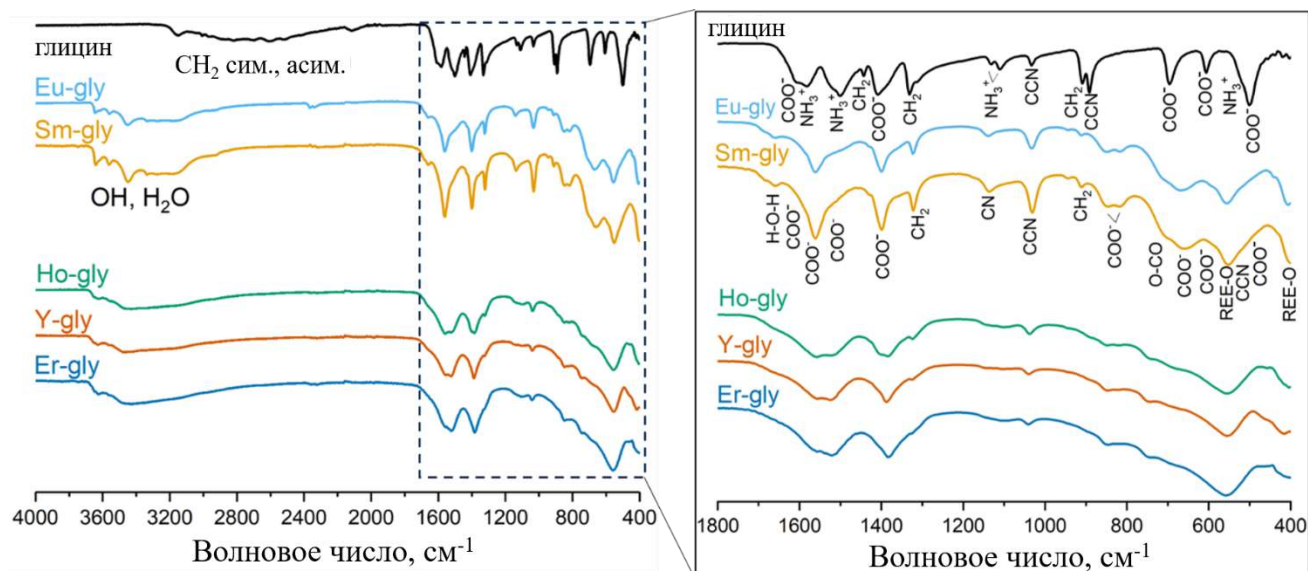


Рисунок П8. ИК-спектры глицина и слоистых оксигидроксиглицинатов европия (Eu-gly), самария (Sm-gly), гольмия (Ho-gly), иттрия (Y-gly) и эрбия (Er-gly).

Таблица П10. Соотнесение полос в КР-спектрах глицина и слоистого гидроксиглицината европия Eu-gly с литературными данными.

Eu-gly	глицин	Соотнесение полос
	1667	валент. C=O [239]
1578, 1610	1565	асимм. валент. COO <sup>-</sup> [211]
1514	1502	деформ. CH <sub>2</sub> , деформ. OH [239]
1491		деформ. NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> [211]
1434	1453, 1438	ножн. CH <sub>2</sub> [241]
1396	1406	ножн. CH <sub>2</sub> [239]
1362		
1318	1321	крутил. NH <sub>2</sub> , крутил. CH <sub>2</sub> [239]
	1135	маятниковые NH <sub>3</sub> [241]
	1105	
	1034	валент. C-N, C-C [239]
910	890	крутил. NH <sub>2</sub> , крутил. CH <sub>2</sub> [239]
	693	деформ. NH <sub>2</sub> [239]
	599	деформ. COOH, деформ. NCCO [239]
521		
	497	COO <sup>-</sup> , деформ. CH <sub>2</sub> [239]
454		
416		
367	356	деформ. CCN [241]
280		межмолекулярные колебания [241]
224		
	194	
	161	
103		

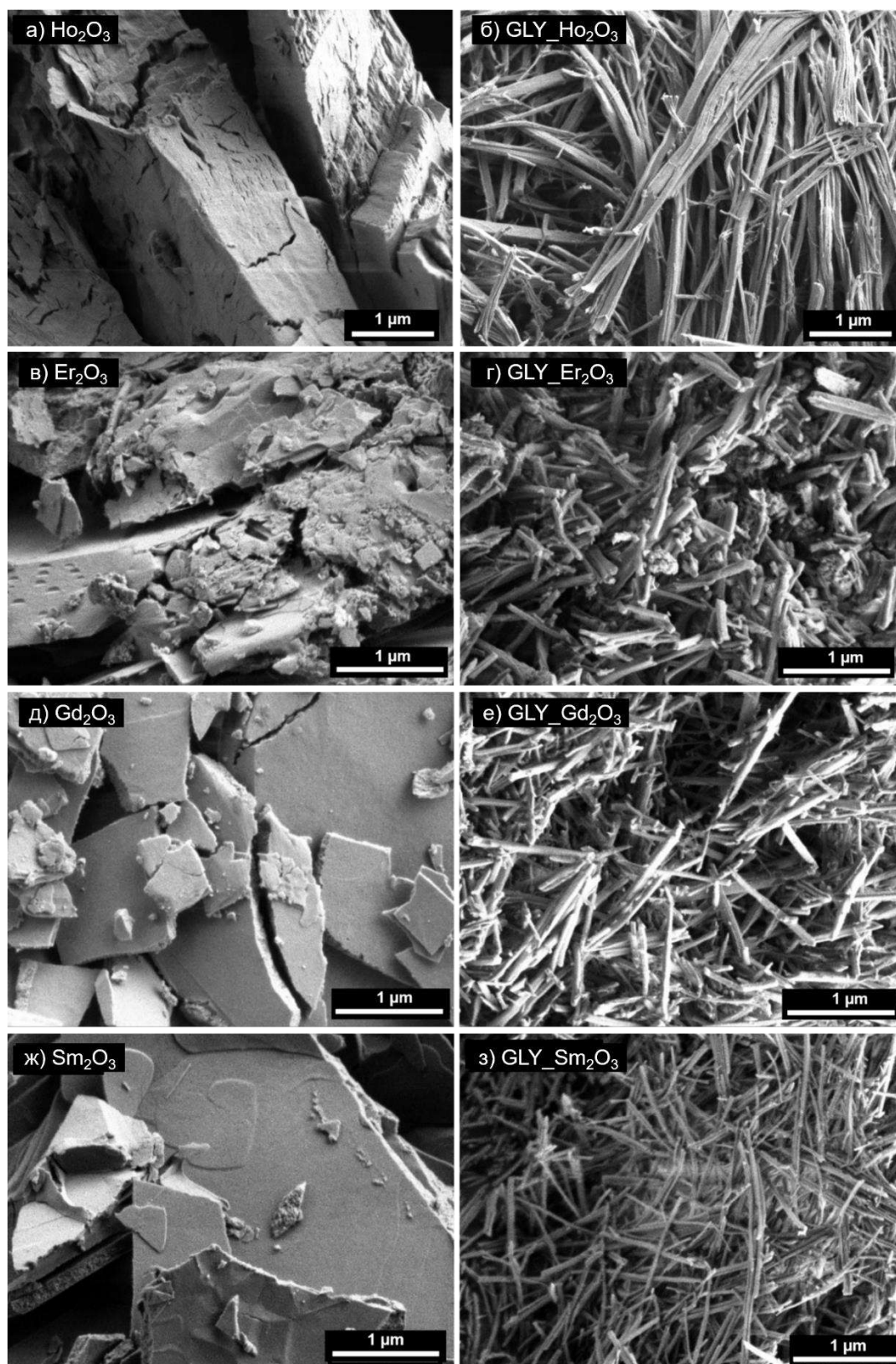


Рисунок П9. РЭМ-изображения оксидов РЗЭ до (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и после (GLY\_RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) обработки в растворах глицина (глицин : оксид РЗЭ = 35 : 1), где RE = Ho, Er, Gd, Sm.

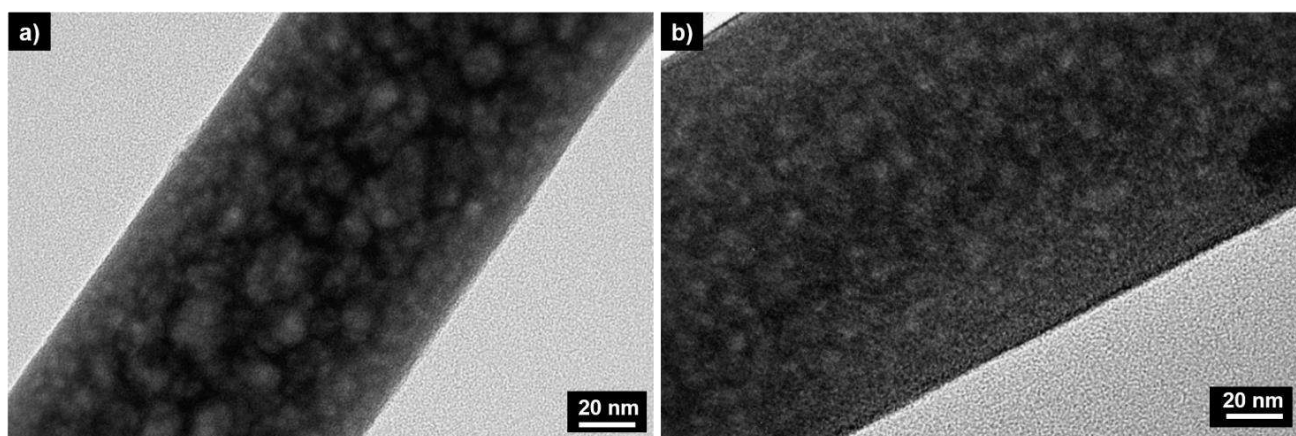


Рисунок П10. ПЭМ-изображения наностержней GLY\_Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица П11. Соотнесение полос колебаний в ИК-спектрах наностержней GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с литературными данными.

Полосы колебаний, см <sup>-1</sup>			Соотнесение полос согласно [211], [292] (оксиды РЗЭ) и [211], [268], [293] (глицин)
GLY_Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GLY_Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	глицин	
1624 (sh)	1632 (sh)	1607	асимм. валент. COO <sup>-</sup> / H <sub>2</sub> O / NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1558	1572	1582	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / асимм. валент. COO <sup>-</sup>
1504	1504	1500	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
1445	1449	1443	CH <sub>2</sub> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
1398	1399	1408	симм. валент. COO <sup>-</sup>
1334	1340	1331	всеребрные CH <sub>2</sub>
1306	1307	1311	крутильные CH <sub>2</sub>
		1133	маятниковые NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1110	1117	1110	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / NH <sub>2</sub> rock / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
1092	1093		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
1037	1041	1032	симм. валент. CCN
939	941	909	маятн. CH <sub>2</sub>
913	921	891	симм. валент. CCN / внеплоскостн. NH <sub>2</sub>
687	707	697	деформ. -COO <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [221]
584	589	606	всеребрные -COO <sup>-</sup>
513	562		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
501	493	501	маятн. -COO <sup>-</sup>
475, 405	483, 418		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Таблица П12. Соотнесение полос колебаний в КР-спектрах наностержней GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с литературными данными.

Полосы колебаний, см <sup>-1</sup>			Соотнесение полос согласно [239], [241] (глицин), [294] (RE(OH) <sub>3</sub> ), RE <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [295]
GLY_Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GLY_Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	глицин	
плечо при ~150	плечо при ~150	159	межмолекулярные колебания / RE-O
		194	
		357	деформ. CCN
385	380		RE-OH

406	405		
		494	NH <sub>3</sub> / деформ. COO <sup>-</sup> / деформ. CH <sub>2</sub>
564	559		
588	588	599	COO <sup>-</sup> wag / деформ. COOH / деформ. NCCO
		693	деформ. COO <sup>-</sup> / деформ. NH <sub>2</sub>
		890	валент. C-C / крутил. NH <sub>2</sub> / крутил. CH <sub>2</sub>
923	918		
		1034	валент. C-N / C-C
1050, 1093	1045, 1086		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		1105	
		1136	маятн. NH <sub>3</sub>
1175	1173		
1304	1301	1321	COO <sup>-</sup> / крутил. NH <sub>2</sub> / крутил. CH <sub>2</sub>
1350	1350		
1413	1409	1406	деформ. CH <sub>2</sub> / CH <sub>2</sub> ножн.
1447	1443	1438, 1454	ножн. CH <sub>2</sub> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
		1503	деформ. CH <sub>2</sub> / деформ. OH
		1565	деформ. NH <sub>3</sub>
1599	1598		OH
		1666	валент. C-O / асимм. COO <sup>-</sup>

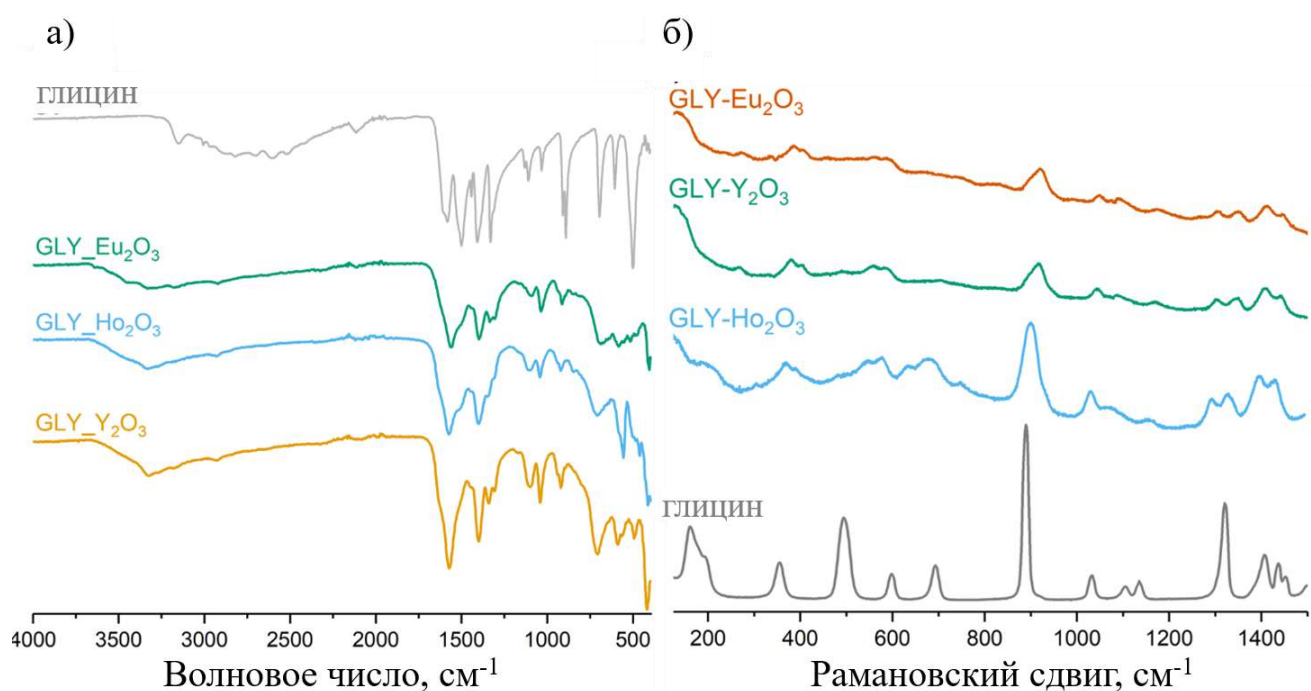


Рисунок П11. а) ИК- и б) КР-спектры исходного глицина и наностержней GLY\_Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для сравнения приведены аналогичные данные для наностержней GLY\_Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GLY\_Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

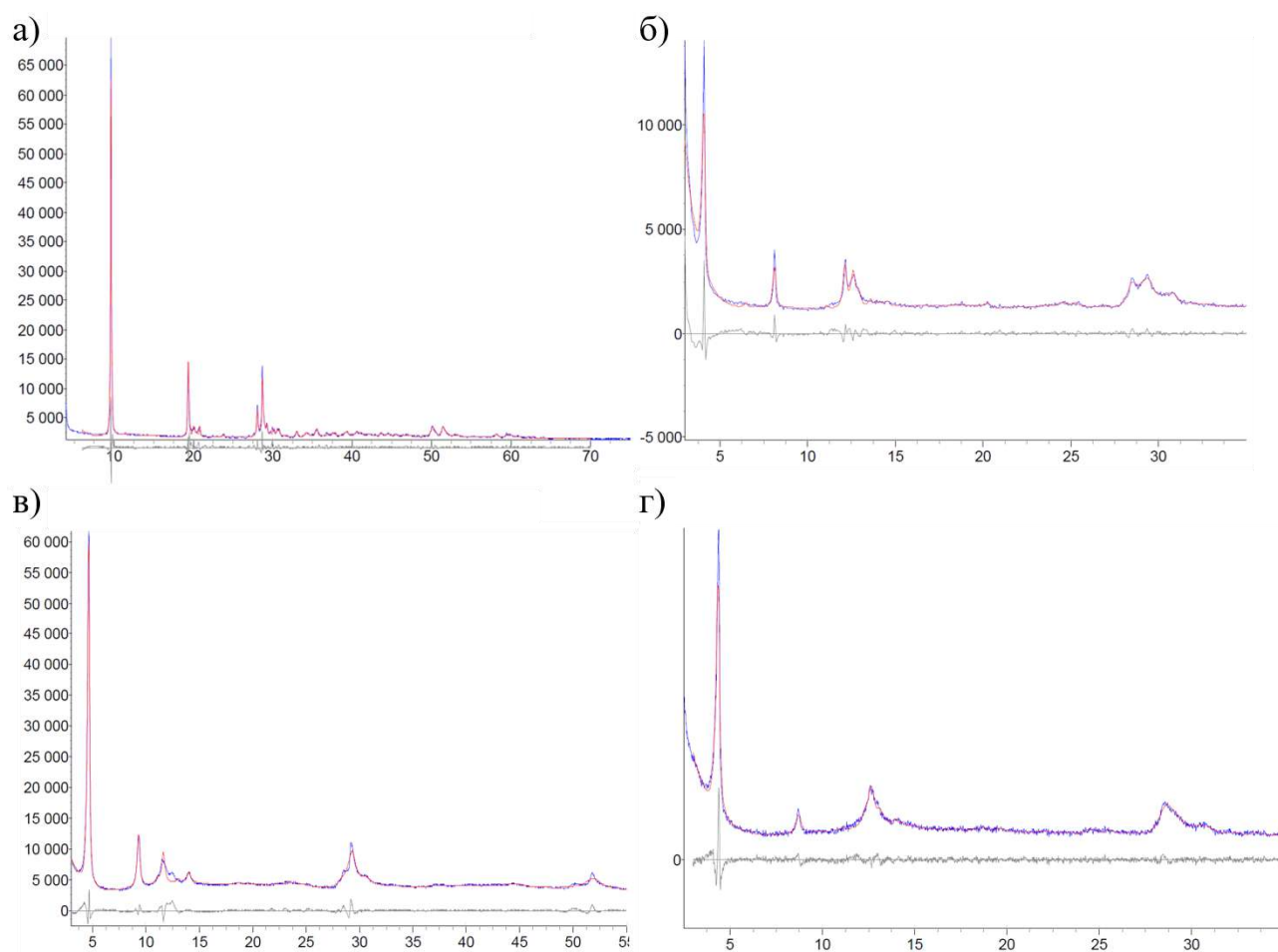


Рисунок П12. Результаты полнопрофильного описания порошковых дифрактограмм образцов а) LYH-NO<sub>3</sub>; б) LYH, интеркалированного транс-циннаматом (LYH-trans); в) LYH, интеркалированного цис-циннаматом (LYH-cis); г) LYH, интеркалированного транс-циннаматом после 52,5 ч УФ-облучения суспензии в изопропанолe.

Таблица П13. Результаты полнопрофильного уточнения параметров для образцов LYH-NO<sub>3</sub>, слоистых гидроксидов иттрия, интеркалированных транс-циннаматом (LYH-trans) и цис-циннаматом (LYH-cis) (пр. гр.  $P2_1$ ).

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , °	R <sub>wp</sub>
LYH-NO <sub>3</sub>	13,2290(13)	7,0100(20)	9,1620(16)	87,6550(93)	7,86
LYH-trans	13,955(28)	7,485(10)	21,712(12)	81,29(13)	8,12
LYH-cis	13,618(15)	6,972(11)	19,001(11)	87,084(50)	5,05
LYH-trans после 52,5 ч УФ-облучения	14,474(21)	6,254(12)	20,640(31)	84,518(44)	6,77



Таблица П14. Соотнесение полос в КР-спектрах ( $\text{см}^{-1}$ ) слоистого гидроксида иттрия (LYH), интеркалированного циннамат-анионами, с литературными данными [211], [214], [276], [281].

Слоистый гидроксонитрат иттрия	LYH, интеркалированный транс-циннаматом при 120°C	LYH, интеркалированный цис-циннаматом при 120°C	LYH, интеркалированный транс-циннаматом при 160°C	Коричная кислота [276]		Колебания
				мономер	димер	
	621	621	620	621	618	деформации кольца
719						$\delta(\text{NO}_3^-)$ [214]
	744				768	кольцо (алифат.)
					808	C-COOH
	853	851	854	846		
	876	883	876	873		
	1002	1002	1002	1000	1000	кольцо
	1029	1031	1029	1026	1032	C-H в плоскости
1055						$\nu(\text{NO}_3^-)$ , $\delta(\text{OH})$ [214]
	1158	1157	1158	1161	1156	C-H в плоскости; неорг. $\text{CO}_3^{2-}$ [211]
					1169	C-H в плоскости
	1182	1180	1183	1179	1187	C-H в плоскости [276] / циннамат [211] / C-O в плоскости [281]
	1203	1203	1204	1210	1207	
					1215	
	1253	1253	1253	1258		
					1289	C-H насыщ.
					1360	
1406			1395			
	1434		1435			O-H в плоскости [281]
	1456	1451	1457	1450		C-H ненасыщ.; неорг. $\text{CO}_3^{2-}$ [211]
	1497	1495	1497	1494		C-H ненасыщ.
					1586	C=C (аромат.)
	1603	1600	1603	1599	1599	
	1644	1642	1644	1637		C=C (изолир.) [211] C=C (алифат.) [276]
					2915	C-H насыщ.
					2942	
					2964	
					2986	
	3060	3060	3060		3058	O-H [211]; C-H ненасыщ. [276]

Таблица П15. Соотнесение полос в ИК-спектрах ( $\text{см}^{-1}$ ) слоистого гидроксида иттрия (LYH), интеркалированного циннат-анионами, с литературными данными [278].

Транс-коричная кислота	LYH, интеркалированный транс-циннатом	LYH интеркалированный цис-циннатом	$\text{Mg}_2\text{Al-СДГ}$ интеркалированный транс-циннатом [278]	$\text{Mg}_2\text{Al-СДГ}$ интеркалированный цис-циннатом [278]	Колебания [278]
1667					
1626	1641	1636	1637	1637	C=C в циннатате
1599					
1576	1578	1577	1576		C-C (аромат.), C-H, CCC
	1545	1555	1537	1550	асимм. $\text{COO}^-$
1494	1495	1497	1499	1493	C-H, аромат. C-C
1447	1452	1448			C-H, аромат. C-C
		1437			
1416	1423	1420			O-H
	1398	1399, 1356	1394	1363	$\text{COO}^-$
1333, 1311					
1283	1292	1292	1290		C-H в циннатате, C-C
	1250	1249	1248		C-H в циннатате
1219				1211	
1205	1203	1203			
1175				1184	аромат. C-H, аромат. C-C
1158		1149			
1098	1070	1072	1070	1076	аромат. C-H, аромат. C-C
	1047	1045			
1027	1028	1028		1032	аромат. C-H, аромат. C-C
1000				1007	CCC
976	974	978	978	968	CCN в циннатате
942				941	
909		917			
878	876	878	880	882	аромат. C-H
844	850	848	850	856	$\text{COO}^-$ , C-H в циннатате
765	771	775	777	764	аромат. C-H, $\text{HCCO}$ , $\text{OCOC}$
707	715	719	717		CCC, аромат. C-H

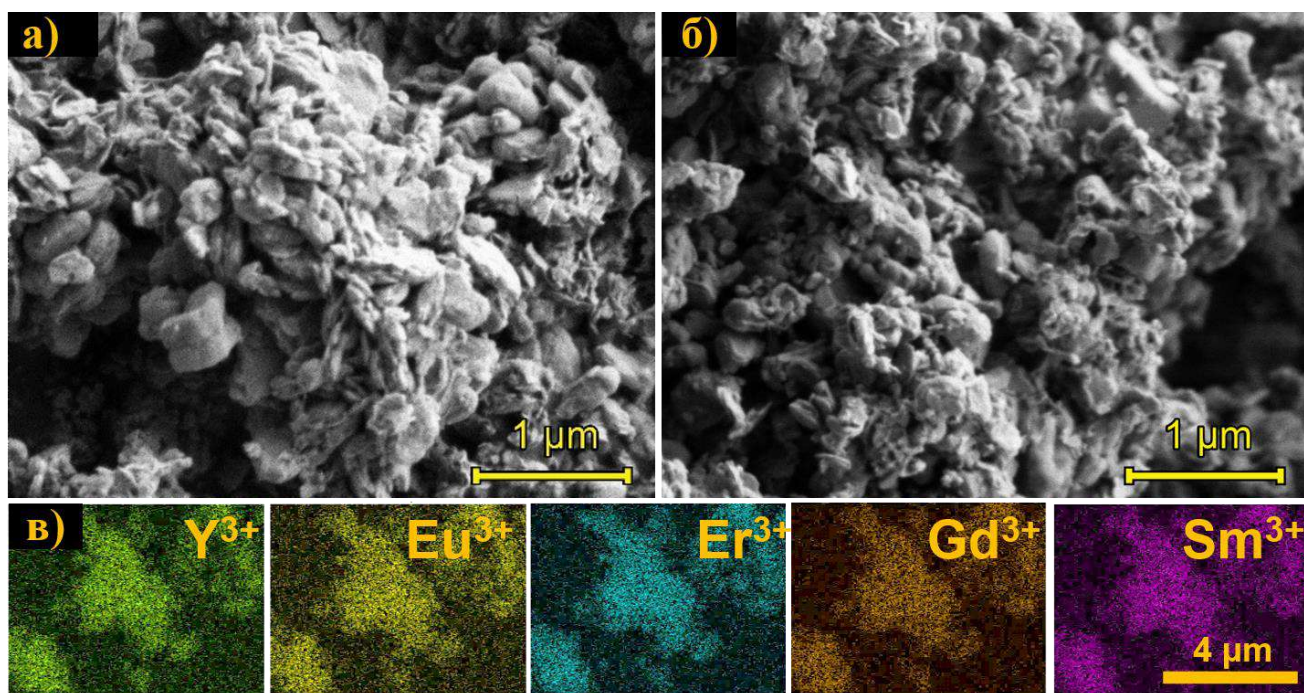


Рисунок П13. РЭМ-изображения многокатионного слоистого гидроксида РЗЭ, интеркалированного транс-циннамат-анионом, а) до и б) после УФ-облучения суспензии в изопропанолe в течение 72 ч.

## 10. 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. (CHN-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).