

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н.С.КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Япрынцев Алексей Дмитриевич

**Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их
основе: синтез и физико-химические свойства**

02.00.21 – ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Баранчиков А.Е.

чл.-корр. РАН, д.х.н. Иванов В.К.

Москва – 2021

Оглавление

Введение	5
Сокращения и обозначения	10
1. Литературный обзор.....	11
1.1. Классификация слоистых неорганических соединений	12
1.2. Общие сведения о слоистых двойных гидроксидах.....	14
1.3. Структура СГ РЗЭ.....	17
1.3.1. Слоистые гидроксиды РЗЭ состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{A}^{\text{m}^-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-I)	18
1.3.2. Слоистые гидроксиды РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{A}^{\text{m}^-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-II)	24
1.3.3. Слоистые гидроксиды РЗЭ других составов (класс LREN-III)	28
1.4. Условия формирования и методы синтеза СГ РЗЭ	29
1.4.1. Получение СГ РЗЭ осаждением сильными основаниями	29
1.4.2. Гомогенный гидролиз	36
1.5. Модификация СГ РЗЭ	39
1.5.1. Анионообменные реакции с участием СГ РЗЭ	40
1.5.2. Эксфолиация СГ РЗЭ	47
1.5.3. Реакции с участием остовных слоев СГ РЗЭ.....	51
1.6. Люминесцентные и магнитные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.....	58
1.6.1. Люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.....	58
1.6.2. Магнитные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.....	67
1.7. Функциональные материалы на основе СГ РЗЭ.....	67
1.7.1. Люминесцентные материалы на основе СГ РЗЭ.....	68
1.8. Заключение	78
2. Экспериментальная часть	79
2.1. Синтез слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ	79
2.1.1. Взаимодействие нитрата иттрия с гидроксидом калия	79
2.1.2. Гомогенное осаждения гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ при 70-100 °С.....	79
2.1.3. Гомогенное осаждения гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	81
2.2. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы.....	83
2.2.1. Анионообменные реакции между солями алифатических кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ	83
2.2.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих алкансульфонат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	84
2.3. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы.....	85
2.3.1. Анионообменные реакции между солями бензолкарбоновых кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ	85
2.3.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	86
2.4. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного <i>клозо</i> -додекаборат анионом.....	87
2.5. Термическая обработка слоистых гидроксидов РЗЭ.....	88
2.6. Химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ.....	88

2.6.1. Взаимодействие с формамидом	88
2.6.2. Взаимодействие с H ₂ O ₂	89
2.6.3. Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия со сверхкритическим CO ₂	89
2.7. Методы анализа	90
2.7.1. Рентгенофазовый анализ	90
2.7.2. ИК-спектроскопия.....	91
2.7.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	91
2.7.4. Растровая электронная микроскопия	91
2.7.5. Просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция и спектр характеристических потерь энергии электронов	91
2.7.6. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)	92
2.7.7. Низкотемпературная адсорбция азота	92
2.7.8. Метод CHN	92
2.7.9. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Масс-спектрометрия газообразных продуктов отжига.	92
2.7.10. Комплексометрическое титрование.	93
2.7.11. Кристаллооптический анализ	93
2.7.12. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	93
2.7.13. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	93
2.7.14. Динамическое рассеяние света	94
2.7.15. Рентгеноструктурный анализ.....	94
2.7.15. Спектроскопия диффузного отражения.....	95
2.7.16. Люминесцентная спектроскопия	95
3. Результаты и их обсуждение	97
3.1. Синтез слоистых гидроксонитратов РЗЭ	97
3.1.1. Взаимодействие нитрата иттрия с гидроксидом калия	97
3.1.2. Гомогенное осаждение слоистых гидроксонитратов РЗЭ в присутствии гексаметилентетрамина	103
3.1.3. Заключение к разделу 3.1	115
3.2. Синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ.....	116
3.2.1. Осаждение гидроксохлоридов РЗЭ при 100 °С.....	116
3.2.2. Осаждение в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	117
3.2.3. Заключение к разделу 3.2	129
3.3. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы.....	130
3.3.1. Анионообменные реакции между солями алифатических кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ	130
3.3.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих алкансульфонат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	140
3.3.3. Заключение к разделу 3.3	143
3.4. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы.....	143
3.4.1. Анионообменные реакции между солями бензолкарбоновых кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ	145
3.4.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки.....	154

3.4.3. Заключение к разделу 3.4	166
3.5. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного <i>клозо</i> -додекаборат анионом.....	166
3.6. Химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ	174
3.6.1. Взаимодействие с формамидом	174
3.6.2. Взаимодействие с H ₂ O ₂	178
3.6.3. Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия со сверхкритическим CO ₂	185
3.6.4. Заключение к разделу 3.6	193
3.7. Люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ	193
3.7.1. Слоистые гидроксохлориды и нитраты	193
3.7.2. Сенсibilизация люминесценции СГ РЗЭ терефталат-анионом.....	196
3.7.3. Сенсibilизация люминесценции СГ РЗЭ 4-сульфобензоат-анионом	199
3.7.4. Сенсibilизация люминесценции СГ РЗЭ другими ароматическими анионами	204
3.7.5. Параметры люминесценции европия в СГ РЗЭ	207
3.7.6. Заключение к разделу 3.7	209
Выводы	211
Благодарности	212
Список литературы.....	212
Приложение 1.....	239
Приложение 2.....	269
Приложение 3.....	278

Введение

Актуальность темы. Соединения со слоистой структурой широко распространены в природе и активно используются в технике. К природным слоистым веществам относятся, в частности, слюды и глинистые минералы. Среди синтетических слоистых веществ хорошо известны слоистые силикаты (эффективные сорбенты и катализаторы), диалкогениды переходных элементов (компоненты твердых смазок), слоистые купраты (высокотемпературные сверхпроводники) и слоистые двойные гидроксиды (СДГ), проявляющие ионообменные свойства.

В последние годы были предприняты успешные попытки функционализации слоистых двойных гидроксидов металлов с целью придания им люминесцентных свойств за счет внедрения в их структуру катионов РЗЭ [1]. Одновременно рос интерес исследователей к координационным полимерам на основе РЗЭ [2], что привело к открытию нового класса слоистых анионообменных соединений с неорганическим остовом – слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Эти соединения состоят из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, между которыми располагаются анионы – остатки органических или неорганических кислот. Интерес к данному классу материалов связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных в межслоевое пространство анионов. Слоистые гидроксиды РЗЭ имеют значительный потенциал для создания многофункциональных материалов, проявляющих одновременно люминесцентные, магнитные, каталитические и сенсорные свойства. Большой интерес вызывает возможность создания биоматериалов на основе СГ РЗЭ, поскольку они обладают низкой токсичностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов и одновременной визуализации методами МРТ и КТ. Возможность расслаивания (эксфолиации) слоистых гидроксидов РЗЭ до квазидвумерных монослоев открывает перспективы направленного конструирования новых материалов с использованием подходов контролируемой самосборки.

Известные из литературы методы синтеза СГ РЗЭ нельзя назвать универсальными с точки зрения получения соединений с заданным катионным и анионным составом. Кроме того, процедура синтеза подобных соединений обычно достаточно продолжительна (~10 ч). Круг известных на сегодняшний день СГ РЗЭ, интеркалированных различными анионами, остается достаточно ограниченным. Недостаточно изучены химические процессы, протекающие при расслаивании СГ РЗЭ. Малоизученным остается и влияние катионного и анионного составов на функциональные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ.

Цель данной работы заключается в разработке новых эффективных методов синтеза и химической модификации слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных остатками минеральных и органических кислот, а также создание подходов к направленному конструированию люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

Для достижения этой цели были решены следующие основные задачи:

1) Разработка нового подхода к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих в межслоевом пространстве различные типы анионов (остатки минеральных, алкансульфоновых, бензолкарбоновых и сульфобензойных кислот, кластерные анионы бора), с использованием метода гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

2) Анализ состава, структуры и свойств слоистых гидроксидов РЗЭ комплексом взаимодополняющих физико-химических методов.

3) Анализ влияния условий проведения анионообменных реакций (температура, pH и состав реакционной смеси) между слоистыми гидроксохлоридами/гидроксонитратами РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) и солями органических кислот (бензолкарбоновых и сульфобензойных) на состав и структуру формирующихся соединений.

4) Анализ люминесцентных свойств (параметры люминесценции для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ Eu^{3+} и цветовые координаты люминесценции) слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd, Tb), легированных европием, в зависимости от их анионного состава в диапазоне температур 100-370 К.

Объекты и методы исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны слоистые гидроксохлориды и гидроксонитраты РЗЭ состава $Ln_2(OH)_5A \cdot nH_2O$ ($Ln = Y, Eu, Gd$ и Tb , $A = Cl^-, NO_3^-$). В качестве основных интеркалируемых анионов были выбраны алкансульфонат- (RSO_3^- , $R = C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}O$), L-лактат-анион ($CH_3CH(OH)COO^-$), бензолкарбоксилат- и сульфобензоат-анионы ($RC_6H_4COO^-$, $R = COO^-, SO_3^-$), а также *клозо*-додекаборат-анион ($B_{12}H_{12}^{2-}$).

Анализ полученных в ходе работы образцов был осуществлен с использованием комплекса физико-химических методов: электронной и рентгеновской (в т.ч. на синхротронном излучении) дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа (в т.ч. с масс-спектрометрией выделяющихся газов), CHNS-анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, кристаллооптического анализа, люминесцентной спектроскопии (при температурах 100–370 К), химического анализа.

Научная новизна работы.

1) Разработаны физико-химические основы направленного синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) заданного катионного и анионного состава с использованием гидротермально-микроволновой обработки.

2) Получены новые слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb), интеркалированные стеарат-, изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2,4-диметилсульфоизофталат-, 2-, 3- или 4-сульфобензоат-анионами; формиаты РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$); пероксопроизводное слоистого гидроксонитрата иттрия. Впервые решена структура формиатов РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$) и $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ – представителя малоизученного класса LREN-III слоистых гидроксидов РЗЭ. Получен первый представитель слоистых неорганических гибридных соединений РЗЭ с кластерными анионами бора – слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный *клозо*-додекаборат-анионами.

3) Впервые показано существование непрерывного ряда твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$).

4) Впервые установлено, что обработка слоистых гидроксидов РЗЭ сверхкритическим CO_2 приводит к увеличению их межслоевого пространства и способствует их последующему расслаиванию в толуоле.

5) Впервые показано, что ароматические карбоксилат- (изоникотинат, фталат, изофталат) и сульфобензоат- (сульфоизофталат, 2,4-диметилсульфоизофталат, 2-, 3- и 4-сульфобензоат) анионы сенсibiliзируют люминесценцию катионов тербия и европия в слоистых гидроксидах РЗЭ. Для слоистых гидроксидов европия, интеркалированных бензоат-, фталат- и терефталат-анионами, впервые определены параметры люминесценции для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ Eu^{3+} и показана их линейная корреляция с энергией триплетного уровня соответствующего аниона.

Практическая значимость работы.

1) Предложен экспрессный подход к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ заданного катионного и анионного состава, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Данный подход — как при синтезе СГ РЗЭ, так и при проведении анионообменных реакций с их участием — позволил на порядок сократить продолжительность синтеза, сократить количество стадий синтеза и получить новые СГ РЗЭ, интеркалированные кластерными анионами бора, бензолкарбоксилат-, алкансульфонат- и сульфобензоат-анионами.

2) Предложен синтетический подход к получению материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, солегирированных катионами тербия и европия, с заданными цветовыми координатами люминесценции.

3) Для слоистых гидроксидов гадолиния-тербия-европия, содержащих 4-сульфобензоат-анион, установлена зависимость цветовых координат люминесценции от температуры, что позволяет использовать полученные материалы для измерения температуры в диапазоне 15-90 °С.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Новый подход к получению слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb), основанный на гомогенном гидролизе солей РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки.
- Зависимость состава, микроструктуры и физико-химических свойств слоистых гидроксидов РЗЭ от условий их синтеза (рН, температура, соотношение компонентов реакционной смеси), в т.ч. в условиях гидротермально-микроволновой обработки.
- Зависимость состава, микроструктуры и физико-химических свойств слоистых гидроксидов РЗЭ, полученных в результате анионообменных реакций между слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) и солями органических кислот, от рН, температуры и мольного соотношения между РЗЭ и интеркалируемыми анионами.
- Новый подход к получению слоистых гидроксидов металлов с увеличенным межслоевым расстоянием, основанный на быстром расширении суспензий в сверхкритическом CO₂.
- Зависимость люминесцентных свойств слоистых гидроксидов, легированных катионами европия и тербия, от температуры, катионного и анионного состава.
- Состав и кристаллическая структура новых соединений – [Ln(HCOO)₃·2(HCONH₂)] (Ln = Y, Eu, Gd) и Y₃(OH)₇(C₇H₄O₅S)·H₂O.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в ИОНХ РАН в период 2014–2021 гг. Постановка задач работы, анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов по синтезу и физико-химическому исследованию полученных соединений и материалов проводились диссертантом самостоятельно или при его личном участии. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Трибунская П.А. (ФНМ МГУ), Подлесный А.К. (ФНМ МГУ), Родина А.А. (ФНМ МГУ), Абдусаторов Б.А.

(ФНМ МГУ), Мороз Ю.Д. (ФНМ МГУ), Окопная Е.В. (РТУ МИРЭА), у которых автор являлся руководителем дипломных и курсовых работ. Исследования образцов методом Скрейнемакенса были проведены совместно с сотрудниками Лаборатории физико-химических основ переработки минерального и техногенного сырья ИОНХ РАН (д.х.н. Данилов В.П.). Исследования взаимодействия слоистых гидроксидов с пероксидом водорода были проведены совместно с к.х.н. Скогаревой Л.С. Решение кристаллических структур и обсуждение кристаллографических данных выполнено совместно с к.х.н. Чураковым А.В., д.ф-м.н. Зубавичусом Я.В. и к.х.н. Якушевым И.А.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2015; XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Воронеж, 2016; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; IV, V, VI, VII, VIII и XIX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2014–2019; IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017, Новосибирск, 2017; X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Суздаль, 2018; 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5), Москва, 2019.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 11 публикациях в рецензируемых международных и российских журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, и 18 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, №075-15-2020-782. Цикл работ "Слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb): синтез, химическая модификация и люминесцентные свойства" был отмечен премией им. акад. И.В. Тананаева (ИОНХ РАН) в 2018 г.

Структура и объем работы. Диссертационная работа представлена на 280 страницах машинописного текста, включая список литературы (370 источников), 179 рисунков и 29 таблиц.

Сокращения и обозначения

A^{m-} – анион с зарядом m ,

ПА – произведение активностей,

ППЗ – поверхностная плотность заряда,

СДГ – слоистые двойные гидроксиды,

СГ РЗЭ – слоистые гидроксиды редкоземельных элементов,

СГН – слоистый гидроксонитрат,

СГХ – слоистый гидроксохлорид,

СГИ – слоистый гидроксид иттрия,

СГИ-ДС – слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный додецилсульфат-анионами,

ГМТА – гексаметиленetetрамин,

ГТМВ – гидротермально-микроволновой,

Ln – редкоземельные анионы,

LREN-I – класс слоистых гидроксидов редкоземельных элементов состава $Ln(OH)_{2.5}A_{0.5} \cdot nH_2O$,

LREN-II – класс слоистых гидроксидов редкоземельных элементов состава $Ln(OH)_2A \cdot nH_2O$,

LREN-III – класс слоистых гидроксидов редкоземельных элементов состава $Ln(OH)_{3-x}A_x \cdot nH_2O$ ($x = 0.5-0.7$),

d_{basal} – значение базального межплоскостного расстояния.

1. Литературный обзор

Неорганические соединения со слоистой структурой обладают особыми физико-химическими и механическими свойствами, обуславливающими широкий круг их практических применений [3]. К природным слоистым соединениям относятся многочисленные алюмосиликатные минералы, в том числе глины и слюды. Среди синтетических материалов со слоистой структурой наиболее хорошо изучены слоистые силикаты [4–6], материалы на основе графита [7–9], медьсодержащие высокотемпературные сверхпроводящие оксиды (например $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_8$) [10–12], МАХ- и МХе_n-фазы (например, Ti_2GaC и Ti_2C) [13,14], слоистые дихалькогениды переходных металлов (MX_2 , где $\text{M} = \text{Nb}$, Mo , W ; $\text{X} = \text{S}$, Se) [15,16] и ионообменные материалы на основе гидроксидов металлов [17–20].

До недавнего времени единственным классом слоистых неорганических соединений, проявляющих исключительно анионообменные свойства, считались слоистые двойные гидроксиды – производные минерала гидроталькита $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В последние годы были предприняты успешные попытки дополнительной функционализации этих соединений за счет внедрения в их структуру катионов различных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1,21,22]. Интерес к СДГ, содержащим РЗЭ, рос одновременно с интересом к металл-органическим полимерам на основе РЗЭ [2] и в итоге привел к открытию нового класса слоистых соединений с неорганическим остовом – слоистых гидроксидов редкоземельных элементов.

Термин «слоистые гидроксиды редкоземельных элементов» (СГ РЗЭ, англ. LRH) был впервые предложен в 2006 г. [23] Необходимо отметить, что слоистые гидроксосоли РЗЭ получали и ранее, однако никто не выделял их в отдельный класс материалов. Первые сведения о формировании кристаллических фаз в системе $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}^-\text{-X}^-\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$, $\text{X} =$ нитрат, хлорид, сульфат и ацетат-ионы и др.) в диапазоне температур до 100°C при нормальном давлении приведены в работах 60–70-х годов прошлого века [24–34]. Параллельно велись работы по синтезу этих соединений в сверхкритических условиях ($>400^\circ\text{C}$) с целью получения крупных монокристаллов и решения структуры полученных соединений [35–43]. В последующие годы были опубликованы результаты исследований, описывающих образование основных солей РЗЭ в системе $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}^-\text{-X}^-\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Eu , $\text{X} =$ нитрат, хлорид, терефталат) в условиях гидротермальной обработки, однако в существенно более мягких условиях ($\sim 200^\circ\text{C}$) [44–46]. Уже после 2006 г. последовала публикация целого ряда работ с описанием структуры различных слоистых гидроксосолей

всего ряда РЗЭ, их анионообменных, люминесцентных, магнитных и каталитических свойств.

Особенности строения слоистых гидроксидов РЗЭ обеспечивают возможность замещения анионов в межслоевом пространстве без существенных изменений структуры металл-гидроксидного остова. Такая вариативность анионного состава, наряду с широкими возможностями изменения катионного состава позволяет эффективно использовать явления переноса заряда и магнитного упорядочения для управления оптическими и магнитными свойствами СГ РЗЭ с целью создания многофункциональных материалов. Возможность эксфолиации – расщепления слоистых гидроксидов РЗЭ до квазидвумерных монослоев – открывает перспективы конструирования новых материалов путем последовательной модификации и сборки таких слоев. В данном обзоре подробно рассмотрена структура слоистых гидроксидов РЗЭ, способы их получения, свойства и области возможного применения материалов на их основе.

1.1. Классификация слоистых неорганических соединений

Слоистая структура вещества характеризуется сильными взаимодействиями в двух ортогональных направлениях и на несколько порядков более слабым взаимодействием в третьем ортогональном направлении. Наиболее известным примером веществ со слоистой структурой служит графит, в котором слои, образованные ковалентно связанными атомами углерода в sp^2 -гибридизации (с энергией связи ≈ 524 кДж/моль), связаны силами Ван-дер-Ваальса (с энергией связи ≈ 7 кДж/моль) [47].

Слоистые материалы можно классифицировать, сравнивая силы, удерживающие слои между собой [48,49]. Это, в первую очередь, электростатические, водородные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. В таблице 1 приведена классификация слоистых материалов по наличию и отсутствию заряда у составляющих их слоев. В свою очередь, электронейтральные слоистые соединения можно разделить на электропроводящие (металлы и полупроводники) и неэлектропроводящие (диэлектрики). Соединения с заряженными слоями делятся на так называемые катионные (слои которых заряжены положительно) и анионные (слои которых заряжены отрицательно).[18] Между заряженными слоями обычно находятся противоионы и молекулы воды, которые взаимодействуют со слоями электростатически и посредством водородных связей. Часто катионы и анионы способны к перемещению и замещению внутри слоистой структуры, вследствие чего такие материалы обладают ионообменными свойствами. Классификация слоев по заряду является условной, поскольку многие анионы ковалентно связываются со слоями и, таким образом, слои становятся электронейтральными, как, например, в случае

гидроксоацетата меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ — представителя класса простых слоистых гидроксидов, которые, однако, также проявляют ионообменные свойства [50,51].

К слоистым неорганическим соединениям с положительно заряженным остовом относятся многочисленные синтетические и природные соединения, включая β -глинозем,[52] глины,[3] слоистые перовскиты,[10,11,53] сложные оксиды переходных и щелочных металлов[54] (см. табл. 1).[13,14,55–64] Слоистых неорганических соединений с отрицательно заряженным остовом намного меньше и все они относятся к гидроксосоединениям металлов; в природе встречаются только два минерала с подобной структурой – бёмит и гидроталькит. К синтетическим соединениям этого типа относится также оксогидроксид сурьмы $([\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O})$. [56] И наконец, к слоистым неорганическим соединениям с отрицательно заряженным остовом относятся соединения, образующие три крупных класса слоистых гидроксидов: слоистые двойные гидроксиды,[63] слоистые простые гидроксиды[64] и слоистые гидроксиды РЗЭ.[55]

Таблица 1. Классификация слоистых неорганических материалов по типу слоев.

Незаряженные слои	Химический состав
Непроводящие слои (диэлектрики)	
глины[57]	
каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
серпентин	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
цианид никеля[58]	$\text{Ni}(\text{CN})_2$
гексагональный нитрид бора [59]	<i>h</i> -BN
Электропроводящие слои	
графит[60]	C
дихалькогениды переходных металлов[61]	MX_2 (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W; X = S, Se, Te)
Карбиды и нитриды металлов, MAX- и MXene-фазы[13,14]	$\text{M}_{n+1}(\text{A})_m\text{X}_n$ (n=1-3; m= 0,1; M – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W; A – Si, Ge, Al, S, Sn; X – C, N)
оксифосфаты металлов[62]	MOPO_4 (M = V, Nb, Ta)
Заряженные слои	
Отрицательно заряженные слои	
глины[57]	
монтмориллонит	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

сапонит	$\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
вермикулит	$(\text{Na,Ca})_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
β -глинозем[52]	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
сложные оксиды переходных и щелочных металлов [54]	$\text{M}^{\text{I}}\text{XO}_2$ (M^{I} – щелочной металл; $\text{X} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)
слоистые перовскиты[10,11,53]	
фазы Раддлесдена–Поппера	$\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{O}_{3n+1}$ (M – элементы I-III групп; X – переходные элементы)
фазы Диона–Якобсона	$\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}_{n-1}\text{X}_n\text{O}_{3n+1}$ (M^{I} – щелочной металл; $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$; $\text{X} = \text{Nb}, \text{Ta}$)
фазы Ауривиллиуса	$(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{M}_{n-11}\text{X}_n\text{O}_{3n+1}$ (M – элементы I-III групп; X – переходные элементы)
Положительно заряженные слои	
слоистые двойные гидроксиды[63]	$[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+x}(\text{OH})_2]\text{A}_{n-x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$
слоистые гидроксиды переходных металлов[64]	$\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ и $\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{Cl}^-$)
слоистые гидроксиды РЗЭ[55]	
класс LREN-I	$\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{PЗЭ}$, $\text{A} =$ анион, $n = 1-2$)
класс LREN-II	$\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0-2$)
класс LREN-III	$\text{Ln}_2(\text{OH})_{5-x}(\text{A}^{m-})_{(1+x)/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0-2$; $0 < x < 1$)
бёмит[18]	AlOOH
оксигидроксид сурьмы[56]	$[\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2](\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

1.2. Общие сведения о слоистых двойных гидroxидax

Наиболее изученными на сегодняшний день анионообменными слоистыми материалами остаются слоистые двойные гидроксиды (СДГ).[63,65–67] К началу века были подробно исследованы структурные особенности СДГ, разработано множество методик их синтеза, накоплен и обработан большой объем материала по их анионообменным свойствам, а также продемонстрированы многочисленные области их применения. Эти наработки, как будет показано далее, активно используются при изучении СГ РЗЭ в силу сходства структуры и некоторых химических свойств СДГ и СГ РЗЭ.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) построены из положительно-заряженных двумерных слоев, заряд которых компенсируют ионы, находящиеся в межслоевом пространстве. СДГ имеют кристаллическую структуру брусита ($Mg(OH)_2$), в которой часть двухвалентных ионов M^{2+} заменена на трехвалентные ионы M^{3+} ; состав СДГ отвечает формуле $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A_{n-x/n} \cdot mH_2O$, где А – анион, имеющий валентность n. Такое гетеровалентное замещение приводит к формированию положительного заряда у слоев и позволяет встраиваться между ними различным анионам (рис. 1). Молекулы воды обычно образуют водородные связи с металл-гидроксидными слоями или анионами в межслоевом пространстве.[63]

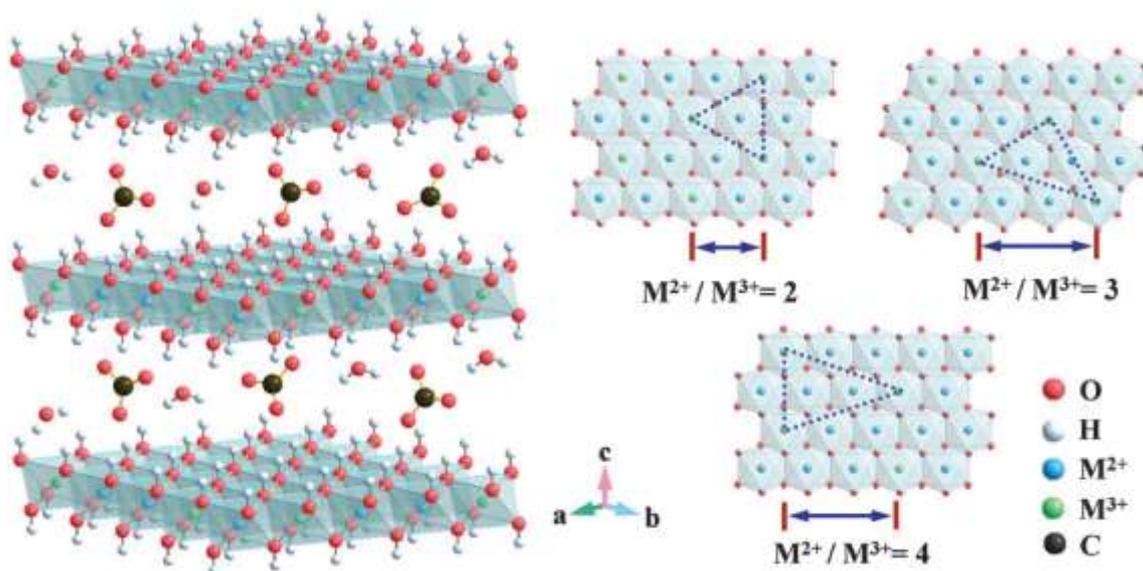


Рис. 1. Структура карбонат-содержащих слоистых двойных гидроксидов состава $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A_{n-x/n} \cdot mH_2O$ (А – анион, имеющий валентность n) с различным соотношением M^{2+}/M^{3+} .[68]

В состав СДГ могут входить катионы, ионный радиус которых укладывается в определенный диапазон.[63] В частности, в качестве ионов M^{2+} могут выступать Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (61-95 пм), в качестве M^{3+} — Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} (54-64 пм). Вместе с тем известны случаи легирования СДГ более крупными катионами, в том числе катионами РЗЭ.[1,21,22]

Традиционно для синтеза СДГ используют методы «мягкой химии», [69] однако существуют и более специфические способы получения СДГ, например механохимический [70] или электрохимический. [71] К наиболее распространенным методам получения СДГ можно отнести метод соосаждения, [72] в т.ч. гомогенного осаждения (метод возникающих реагентов). [69] Указанные методики позволяют получать СДГ различного состава и микроструктуры, варьируемых в широких пределах. Эти

методики часто модифицируют, подвергая реакционные смеси дополнительным физическим воздействиям, включая микроволновое[73] и ультразвуковое.[74] Целый ряд методик синтеза направлен на получение СДГ в виде квазидвумерных частиц.[66,75–77] Кроме того, описаны методики синтеза композитов СДГ с графеном,[78–80] наночастицами металлов и оксидов металлов (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , Au , Ag/AgCl и др.)[81] и различными полимерами.[82] Распространенным синтетическим подходом является *in situ* осаждение СДГ на субстрате (например, на углеродных нанотрубках), поверхность которого модифицирована $-\text{OH}$, $-\text{CO}$ или COO^- группами.[83]

Особенности кристаллической структуры СДГ позволяют с легкостью варьировать их анионный состав путем анионообменных реакций. Кинетика и термодинамика этих реакций для простых неорганических и органических анионов достаточно подробно изучены. В частности, для галогенид-, гидроксид-, нитрат-, карбонат-, сульфат-ионов построены изотермы реакций анионного обмена и показано (через сравнение констант равновесия соответствующих реакций), что полнота протекания анионообменных реакций с участием СДГ снижается в ряду $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. [84,85] Для описания кинетических зависимостей анионообменных реакций успешно применяются методы твердофазной кинетики: модель Авраами-Ерофеева для кинетического режима и модель Шарпа-Хенкока для диффузионного режима.[86] Результаты исследований кинетики и термодинамики анионообменных реакций с участием СДГ позволили высказать предположения о механизмах их протекания. В случае сопоставимых размеров меняющихся анионов (например, галогенид-ионов) реакция зачастую идет с образованием интермедиатов/твердых растворов, содержащих два типа анионов; такие реакции имеют характер топотактических.[19,85] В случае значительных различий в размере и природе анионов ионообменную реакцию можно представить как растворение исходного СДГ и переосаждение СДГ с новым анионом в структуре.[19,85]

СДГ находят широкое применение в промышленных приложениях.[87,88] Благодаря своим анионообменным свойствам СДГ являются эффективными сорбентами токсичных органических и неорганических анионов (в том числе содержащих радиоактивные изотопы) из окружающей среды.[87,89,90] Кроме того, они столь же эффективно и обратимо могут сорбировать газы, например CO_2 и NO_x . [87] Интеркаляция различных анионов в межслоевое пространство СДГ и легирование остова СДГ редкоземельными элементами позволяют получать новые люминесцентные[91,92] и магнитные материалы.[93,94] Благодаря наличию щелочных центров СДГ активно используются в гетерогенном катализе, причем их селективностью и каталитической активностью можно легко управлять изменением состава и структуры СДГ.[68,95,96] Композиты интеркалированных СДГ с

наночастицами и биомолекулами (в частности, ферментами) эффективно эксплуатируются в электро-, фото- и электрофотокатализе.[81,97] СДГ используют также в качестве носителей для катализаторов и прекурсоров для получения металл-оксидных катализаторов.[68,96,98] СДГ обладают низкой токсичностью, что позволяет создавать на их основе препараты для нормализации кислотности в ЖКТ, средства доставки лекарств (в том числе адресной), биосенсоры, контрастирующие агенты для люминесцентной микроскопии и МРТ.[20,65,99–104] Кроме того, СДГ активно используют в составе материалов для электрохимических устройств (например, для суперконденсаторов),[105,106] в качестве двумерных нанореакторов для получения наночастиц [107,108] и во многих других приложениях.[69,82,109]

Разработанные подходы к синтезу, изучению свойств и применению СДГ во многом применимы к исследованию их химических аналогов, нового класса слоистых анионообменных соединений, — слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ).

1.3. Структура СГ РЗЭ

Термин «слоистые гидроксиды редкоземельных элементов» (СГ РЗЭ, англ. LRH) был впервые предложен в 2006 г. Монже и соавт.,[23] которым впервые удалось решить структуру слоистых соединений состава $[Ln_4(OH)_{10}(H_2O)_4]_n A_n$ (R=Y, Dy, Ho, Yb; A = 2,6-нафталиндисульфонат или 2,6-антрахинондисульфонат-анион). После этой публикации последовали работы, в которых были решены структуры слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих некоторые простые неорганические анионы, такие как хлорид-, нитрат- или сульфат-анионы.

Формулу СГ РЗЭ в общем виде можно представить как $Ln_2(OH)_{6-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, где A = анион, $x = 1-2$, $n = 0-2$, Ln = РЗЭ за исключением Pm (радиоактивен, период полураспада наиболее устойчивого изотопа ^{145}Pm составляет 17.7 лет). По мере синтеза все большего числа представителей семейства слоистых гидроксидов РЗЭ начала складываться их классификация. Так, Сазаки и соавт. выделяют два основных класса СГ РЗЭ: **LREH-I** состава $Ln_2(OH)_5(A^{m-})_{1/m} \cdot nH_2O$ (Ln = РЗЭ, A = NO_3^- , Cl^-) и **LREH-II** состава $Ln_2(OH)_4(A^{m-})_{2/m} \cdot nH_2O$ (A = NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $O_3S(CH_2)_nSO_3$ ($n' = 3, 4$)).[91] В свою очередь, Сакки и соавт. выделяют три класса СГ РЗЭ: “класс 251” состава $Ln_2(OH)_5A \cdot nH_2O$ (Ln = РЗЭ, A = NO_3^- , Cl^- , Br^- , $n \sim 1.5$), “класс 241” состава $Ln_2(OH)_4SO_4 \cdot nH_2O$ ($n \sim 2.0$) и “класс 121” состава $Ln(OH)_2A \cdot nH_2O$ (A = NO_3^- , Cl^- ; $n = 0, 1$).[110] Хотя все указанные классы гидроксидов РЗЭ являются слоистыми, их внутрислоевая структура значительно различается. У классов “241” и “121” анионы, находящиеся в межслоевом пространстве гидроксидов,

непосредственно входят в координационную сферу катиона РЗЭ, а у класса “251” они связаны со слоями преимущественно электростатически. В дальнейшем мы будем пользоваться классификацией Сазаки, поскольку “класс 241” и “класс 121” по классификации Сакки очень близки по структуре и стехиометрии, и фактически отличаются только зарядом аниона.

1.3.1. Слоистые гидроксиды РЗЭ состава $Ln_2(OH)_5(A^{m-})_{1/m} \cdot nH_2O$ (класс LREN-I)

Структуры слоистых гидроксидов РЗЭ класса LREN-I решены для соответствующих гидроксохлоридов [111], гидроксонитратов [112] и для гидроксидов, содержащих 2,6-нафталиндисульфат- и 2,6-антрахиондисульфат-анионы [23].

Впервые структура слоистых гидроксидов РЗЭ была определена для слоистого гидроксида иттербия, интеркалированного 2,6-антрахиондисульфат-анионами, и слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 2,6-нафталиндисульфат-анионами [23] – первых представителей уникального класса гибридных органо-неорганических соединений, в структуру которых входят металл-гидроксидные слои бесконечной протяженности. В обоих случаях между положительно заряженными металл-гидроксидными слоями располагаются анионы, компенсирующие заряд. Слои состоят из чередующихся цепочек 8- и 9-координационных полиэдров РЗЭ, связанных общими μ_3 -гидроксогруппами (рис. 3а). Анионы связаны со слоями водородными связями (рис. 3б).

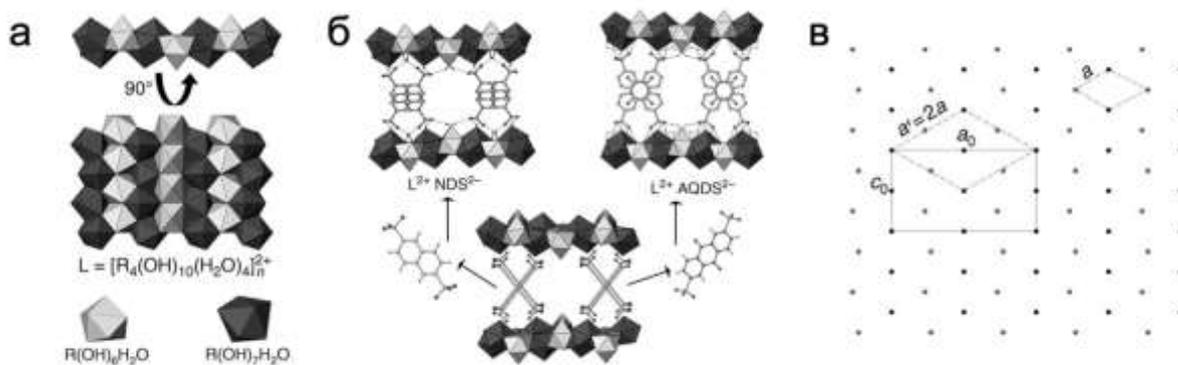


Рис. 2. (а) Строение слоев и (б) расположение анионов в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттербия, интеркалированного 2,6-антрахиондисульфат-анионами (AQDS²⁻), и слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 2,6-нафталиндисульфат-анионами (NDS²⁻). (в) Схема взаимосвязи ромбической решетки (с параметрами a_0 и c_0) с псевдогексагональной подрешеткой (параметр a') в структуре указанных СГ РЗЭ.[23]

Соединения этого класса кристаллизуются в ромбической сингонии (пространственная

группа *Ibam*), образуя при этом псевдогексагональную подрешетку (рис. 3в). Таким образом, с кристаллографической точки зрения СГ РЗЭ близки по структуре к СДГ, кристаллизующимся в гексагональной сингонии.

Слоистые гидроксохлориды РЗЭ кристаллизуются в ромбической сингонии (пространственная группа $P2_12_12$), и структура их слоев в значительной степени совпадает с описанной выше для слоистых гидроксидов иттербия и иттрия. Рассмотрим структуру слоистых гидроксохлоридов редкоземельных элементов более подробно на примере слоистого гидроксохлорида европия, $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ [113]. Параметры элементарной ячейки этого соединения $a = 12.9152(3) \text{ \AA}$, $b = 7.3761(1) \text{ \AA}$, $c = 8.7016(3) \text{ \AA}$. Близость соотношения $(a/b) = 3.06$ к 3 указывает на близкое к гексагональному расположение катионов европия, что проявляется в образовании псевдогексагональной подрешетки, как в случае рассмотренной выше структуры. Отличное от гексагонального расположение катионов европия в структуре вызвано наличием у них трёх типов его координационного окружения (рис. 3): в первом случае ион европия (Eu1) окружен семью гидроксильными группами и одной молекулой H_2O . Второй и третий типы ионов Eu (Eu2 и Eu3) координированы восемью ОН-группами и одной молекулой H_2O . Каждая гидроксильная группа связана с тремя атомами Eu. Чередующиеся цепочки ионов европия разных типов образует слои состава $\{[\text{Eu}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^+\}_\infty$. Хлорид-анионы расположены в строго определенных областях межслоевого пространства (рис. 3), в отличие от слоистых двойных гидроксидов, в которых анионы имеют неупорядоченное положение в межслоевом пространстве.[63,114] При этом достаточно короткие расстояния между атомами хлора и кислородом одной из молекул воды ($\sim 3.0 \text{ \AA}$) указывает на образование водородных связей между водой и хлорид-анионами.

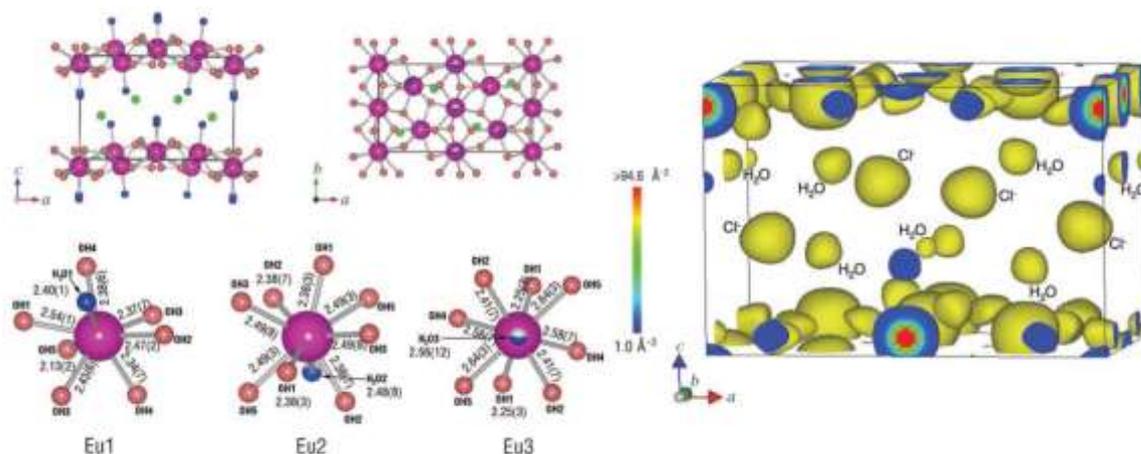


Рис. 3. Структура слоистого гидроксохлорида европия, уточненная по данным дифракции рентгеновского излучения от синхротронного источника.[113]

Параметры элементарной ячейки (a и b) гидроксохлоридов РЗЭ закономерно уменьшаются с уменьшением радиуса РЗЭ, обусловленным лантанидным сжатием [111]. Межплоскостное расстояние в направлении $[001]$ (d_{001}) в гидроксохлоридах РЗЭ (коррелирующее с параметром c) меняется скачком в середине ряда РЗЭ при переходе от Gd (~ 0.870 нм) к Eu (0.845 нм).

Значение межплоскостного расстояния d_{001} в гидроксохлоридах РЗЭ коррелирует со степенью гидратации — количеством молекул воды, приходящихся на одну элементарную ячейку гидроксохлорида. Степень гидратации напрямую зависит от наличия молекул воды в координационной сфере РЗЭ. В идеальном случае, когда каждый ион РЗЭ координирован молекулой воды, число молекул воды в элементарной ячейке СТ РЗЭ равно 8. В свою очередь, экспериментальное уточнение структуры методом Ритвельда дает следующие значения степени гидратации: 7.4, 6.3, 7.2 для Nd-, Sm-, Eu-содержащих (цериевая подгруппа) гидроксохлоридов, и 5.8, 5.6, 5.4, 4.9 для Tb-, Dy-, Ho-, Er-содержащих (иттриевая подгруппа) гидроксохлоридов, соответственно. Таким образом, вода играет важную роль в формировании слоев состава $\{[Ln_2(OH)_5(H_2O)_2]^+\}_\infty$, в особенности для легких лантанидов, которым свойственна высокая степень гидратации. Это приводит к тому, что гидроксохлориды РЗЭ по-разному себя ведут с изменением влажности (см. рис. 5).[111] Для $Nd_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ межслоевое расстояние практически не изменяется при выдерживании в атмосфере с различной влажностью при комнатной температуре. Для слоистых гидроксохлоридов Sm, Eu, Gd отмечается наличие двух наборов межплоскостных расстояний d_{001} (8.5–8.6 Å и 8.3–8.4 Å), что свидетельствует об образовании двух фаз (“высокогидратированной” с большим d_{001} и “низкогидратированной” с меньшим d_{001}),

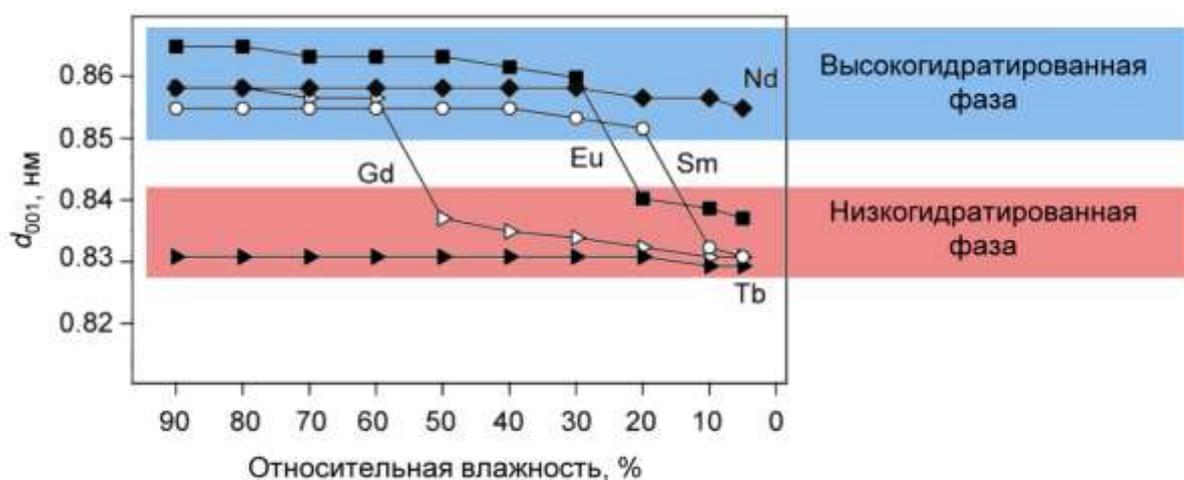


Рис. 4. Межплоскостные расстояния d_{001} для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Ln_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ при различной относительной влажности.[111]

отличающихся содержанием воды. Между этими фазами при изменении относительной влажности воздуха возможны обратимые переходы. Для слоистых гидроксохлоридов Tb, Tm и Y межслоевое расстояние составляет 8.3 Å во всем диапазоне относительной влажности, что свидетельствует о том, что они существуют только в виде “низкогидратированной” фазы.

Слоистые гидроксонитраты РЗЭ (СГН РЗЭ) имеют ту же брутто-формулу, что и гидроксохлориды, за тем исключением, что хлорид-анион заменен на нитрат: $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Y, La, Sm-Tm, $1 < n < 2$). Для гидроксонитрата иттрия выделяют также состав $\text{Y}_2(\text{OH})_{5.14}(\text{NO}_3)_{0.86} \cdot \text{H}_2\text{O}$. [115,116] В ранних работах сообщалось что слоистые гидроксонитраты (СГН), как и слоистые гидроксохлориды, кристаллизуются в ромбической сингонии, [35] однако недавние публикации не подтверждают этот вывод. [117] Согласно данным, опубликованным Сазаки и соавт. в 2009 г., указанные соединения вероятнее всего кристаллизуются в моноклинной сингонии. [118] Значения параметров кристаллической решетки a и b для гидроксонитратов РЗЭ с моноклинной сингонией очень близки к соответствующим значениям для гидроксохлоридов РЗЭ, что позволяет предположить аналогичное строение слоев. В частности, для них также наблюдается образование псевдогексагональной подрешетки (по данным электронной дифракции). Вместе с тем, у слоистых гидроксонитратов, по сравнению со слоистыми гидроксохлоридами, значение параметра c вдвое больше (межплоскостное расстояние d_{002} для СГН примерно равно d_{001} для гидроксохлоридов), что предполагает более сложное строение СГН и разориентацию слоев относительно друг друга. Сазаки и соавт. на основе ряда проиндексированных порошковых рентгенограмм показали наличие систематических погасаний ($l = 2n+1$ для $h0l$) и предположили, что СГН РЗЭ могут кристаллизоваться в пространственных группах Pc , $P2/c$ или $P2_1/c$ (моноклинная сингония). [118]

Слоистые гидроксонитраты состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm-Lu}, 1 < n < 2$) были изучены Фоггом и соавт. [112,119–123] Было установлено существование трех фаз слоистого гидроксонитрата иттербия с различной степенью гидратации, структуры двух из которых удалось уточнить (рис. 5). Фаза $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – в группе $Cmcm$ ($a = 6.000 \text{ Å}$, $b = 18.859 \text{ Å}$ и $c = 3.7556 \text{ Å}$, рис. 5а), а фаза $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пространственной группе $Pna2_1$ ($a = 33.866 \text{ Å}$, $b = 3.7305 \text{ Å}$ и $c = 5.9417 \text{ Å}$, рис. 5б). [112] Для первой структуры КЧ иттербия равно 8-9, для второй – 7, часть гидроксильных групп и нитрат-ион, по-видимому, расположены в структуре неупорядоченно, при этом нитрат-ион входит в координационную сферу иттербия (связь Yb–O, выступающая перпендикулярно слою, рис. 5а).

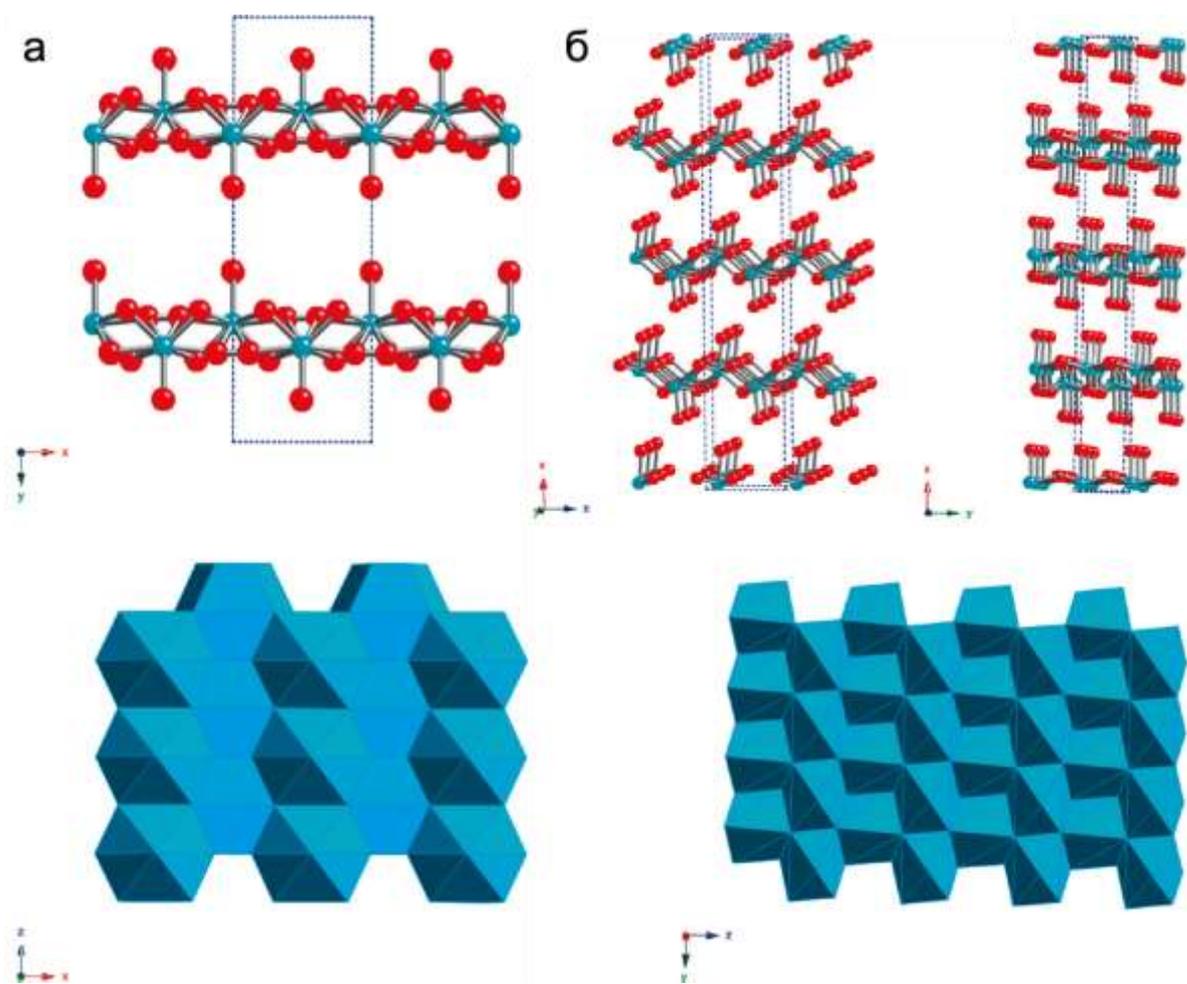


Рис. 5. Кристаллические структуры $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Yb}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б).[112]

Процессы дегидратации/регидратации слоистых гидроксонитратов РЗЭ схожи с описанными выше для гидроксохлоридов РЗЭ. Рис. 6 иллюстрирует закономерности изменения d_{002} в зависимости от относительной влажности воздуха в ходе дегидратации/регидратации. Для слоистого гидроксонитрата Sm при уменьшении относительной влажности наблюдается переход от высокогидратированной фазы (0.88 нм) к низкогидратированной (0.83 нм), причем с увеличением относительной влажности обратного перехода не происходит. В свою очередь, гидроксонитраты от Eu до Ho при изменении относительной влажности обратимо переходят между высоко- и низкогидратированными фазами. Изменение d_{002} для них составляет 0.05-0.07 нм, что в несколько раз больше, чем для аналогичных хлоридных соединений (0.02 нм). Для слоистых гидроксонитратов таких тяжелых РЗЭ, как Er и Tm, значение d_{002} остается практически неизменным в диапазоне от 5 до 90% относительной влажности и соответствует высокогидратированной фазе.

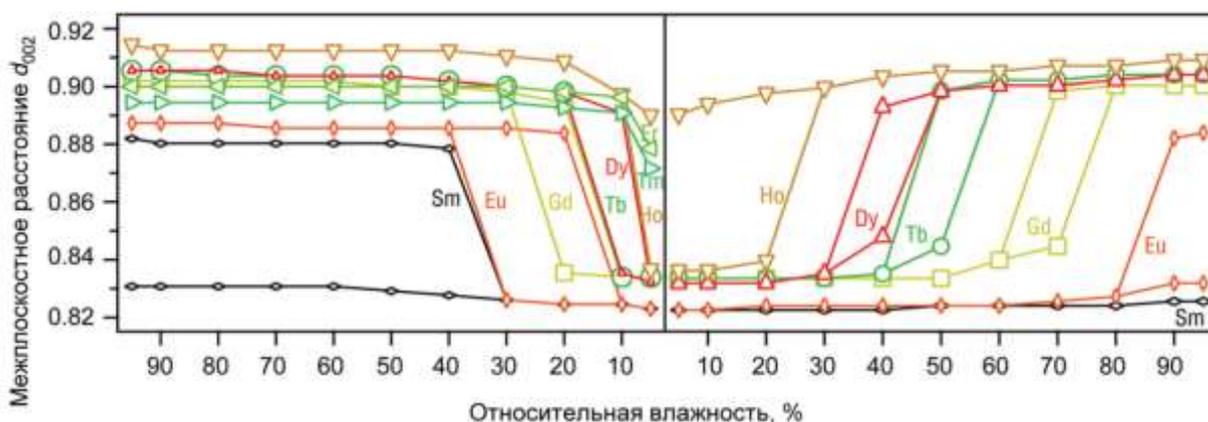


Рис. 6. Значения межплоскостных расстояний d_{002} для слоистых гидроксонитратов РЗЭ при различной относительной влажности в ходе дегидратации (слева) и регидратации (справа).[118]

Близость ионных радиусов РЗЭ позволяет проводить их изоморфное замещение в самых разнообразных структурах, и СГ РЗЭ не являются здесь исключением. К настоящему времени синтезированы двойные и тройные твердые растворы СГ РЗЭ.[124–126] Наиболее подробно изучены гидроксонитраты, содержащие Eu и Tb и имеющие следующие составы по катионам: $Gd_{0.5}Tb_{0.5-x}Eu_x$, $Tb_{1-x}Eu_x$, $Y_{1-x-y}Eu_xTb_y$, $Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05}$. [127–132] Вместе с тем, границы существования твердых растворов даже в этих системах точно не определены, что связано с низкой симметрией структуры и сопутствующими проблемами при ее уточнении, а также присутствием разногидратных фаз. Изоморфное замещение возможно и с другими катионами, например с Vi^{3+} . [133] Особый интерес представляет возможность изоморфного замещения РЗЭ на 2- или 4-валентные катионы, что позволит менять зарядовую плотность слоев СГ РЗЭ. Отметим, что в случае СДГ изменение зарядовой плотности (соотношения M^{2+}/M^{3+}) позволяет направленно менять их структуру [134] и анионообменные свойства.[88]

Помимо изоморфного замещения катионов, в структуре СГ РЗЭ возможно и замещение анионов.[135] Существует подход по совместной интеркаляции в СГ РЗЭ функциональных анионов (в т.ч. неорганических, например MoS_4^{2-}) и анионов алифатических сульфокислот, облегчающих эксфолиацию (расщепление на отдельные слои) слоистой структуры СГ РЗЭ.[136] У слоистых гидроксонитратов и хлоридов РЗЭ (а также для продуктов их анионного обмена) в результате контакта с атмосферным воздухом зачастую наблюдается частичное замещение хлорид- и нитрат-ионов на карбонат ионы, содержание которых колеблется в пределах 0.5-5 масс. %.[118,119] Слоистые гидрокосульфаты РЗЭ, синтезированные из нитратов РЗЭ, могут содержать в структуре примесные нитрат-

ионы.[137,138] Все это указывает на определенную некорректность повсеместно используемой брутто-формулы СГ РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1.3.2. Слоистые гидроксиды РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-II)

Для соединений семейства $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$; $m = 1, 2$; $n = 0-2$) решены структуры соответствующих гидроксохлоридов,[39,42,139] гидроксонитратов,[119,140–142] гидрокосульфатов,[138,143] гидроксоалкилсульфатов [144,145] и гидроксоалкандисульфатов.[146] Первые структурные исследования соединений класса LREN-II были выполнены для составов $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Pr, Sm, Gd}$) в 60-х гг. XX века Клевцовой и соавт. (ИНХ СО АН СССР).[39,41,42] Было установлено существование моноклинной ($P2_1/m$) и ромбической модификаций ($Pbnm$ или $Pbn2_1$) гидроксохлоридов указанных РЗЭ. В моноклинной модификации координационный полиэдр катиона РЗЭ представляет собой 2-шапочную тригональную призму из двух атомов хлора и шести атомов кислорода от μ_3 -ОН групп (рис. 7). Эти полиэдры объединяются в цепочки через общие основания призмы, а цепочки образуют двумерные слои, которые связываются между собой водородными связями ОН-Cl.

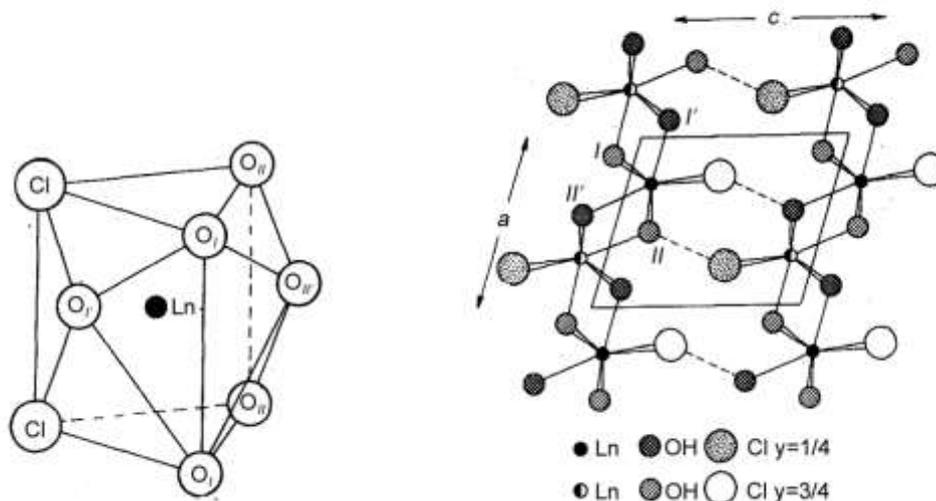


Рис. 7. Координационный полиэдр катиона РЗЭ и проекция структуры $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ на плоскость (010).[39]

К настоящему времени решены структуры гидроксохлоридов почти всего ряда РЗЭ (кроме La, Ce и Pm).[39,42,139] Все они кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/m$). При этом гидроксохлориды тяжелых лантанидов (Tm, Yb, Lu) могут также кристаллизоваться в ромбической сингонии ($Pnma$). Обе указанные кристаллические модификации являются производными структурного типа PuBr_3 ,

координационный полиэдр лантанида состоит из восьми атомов, шесть из которых являются атомами кислорода μ_3 -ОН групп и два – атомами μ_2 -Cl.[139] С уменьшением размера РЗЭ происходит сжатие координационного полиэдра РЗЭ и уменьшение длины водородных связей, что сопровождается уменьшением параметров b и c их элементарной ячейки.

Основные нитраты РЗЭ состава $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ и Gd) [119,140–142] кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1$ в случае $n = 0$ и $C2/m$ в случае $n = 1$). Слои в $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ образованы полиэдрами $[\text{LnO}_9]$, в которых шесть атомов кислорода принадлежат мостиковым гидроксильным группам, а три – бидентатным нитрат-анионам (рис. 8). В случае $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в координационный полиэдр РЗЭ $[\text{LnO}_9]$ дополнительно входит вода, а нитрат-ионы уже монодентатно координированы к катиону РЗЭ.

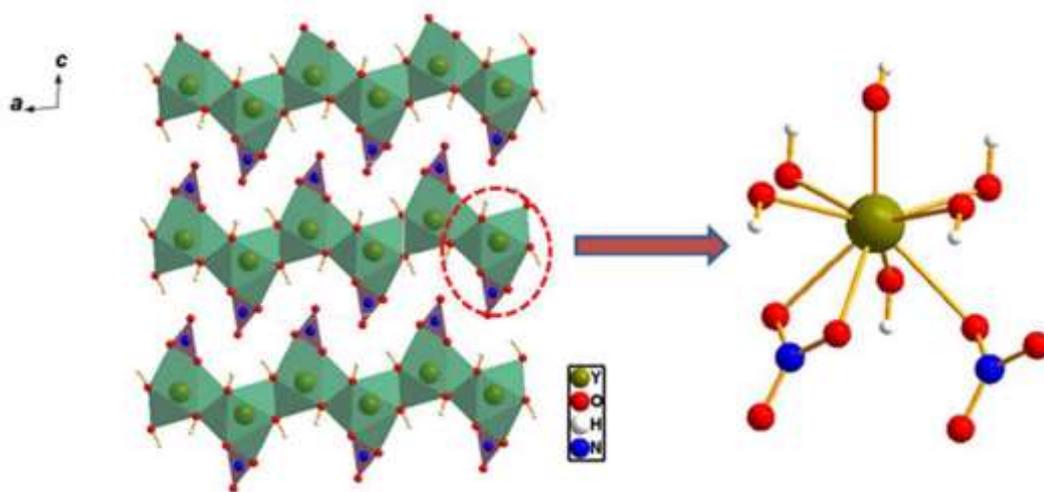


Рис. 8. Кристаллическая структура безводной фазы $\text{Y}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ [142].

Для гидросульфатов РЗЭ решены структуры как гидратированных $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) [143,147], так и безводных $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}, \text{Y}$) [138] фаз. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $A2/m$ для гидратированных и $C2/m$ для безводных фаз). Для безводной фазы межслоевое расстояние ($\sim 6.85 \text{ \AA}$) и объем ячейки ($\sim 314.97 \text{ \AA}^3$) меньше аналогичных значений ($\sim 8.32 \text{ \AA}$, $\sim 388.14 \text{ \AA}^3$) для гидратированной фазы. В обеих фазах металл-гидроксидные слои образованы цепочками полиэдров $[\text{LnO}_9]$. В структуре гидратированного гидросульфата катион РЗЭ окружен шестью атомами кислорода от μ_3 -ОН групп, двумя от μ_2 - H_2O и одним от сульфат-аниона (рис. 9а). В структуре безводного гидросульфата катион РЗЭ также окружен шестью атомами кислорода от мостиковых μ_3 -ОН групп и тремя - от сульфат-аниона (рис. 9б). Интересно, что в последнем случае КЧ

РЗЭ равняется 10, поскольку один из атомов кислорода сульфат-аниона может альтернативно занимать две близкие по энергии позиции со степенью заселенности $\frac{1}{2}$. По мере увеличения порядкового номера РЗЭ параметры ячейки обеих фаз уменьшаются. В случае безводной фазы параметр a уменьшается медленней других из-за жесткости остова, задаваемой тридентатными сульфат-анионами.

Схожее строение со слоистыми гидросульфатами РЗЭ имеют слоистые гидрокотерефталаты европия, впервые полученные в 2002 г. [44] Они имеют составы $\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$, аналогичные составам гидратированных и безводных фаз слоистых гидросульфатов. Металл-гидроксидные слои здесь также образованы полиэдрами $[\text{EuO}_9]$. В случае гидратированного гидрокотерефталата катион европия окружен семью атомами кислорода от μ_3 -ОН групп, одним от μ_2 - H_2O и одним от карбоксильной группы терефталат-аниона (рис. 9в). В случае безводного гидрокотерефталата катион европия также окружен семью атомами кислорода от мостиковых μ_3 -ОН групп и двумя – от карбоксильных групп терефталат-аниона (рис. 9г).

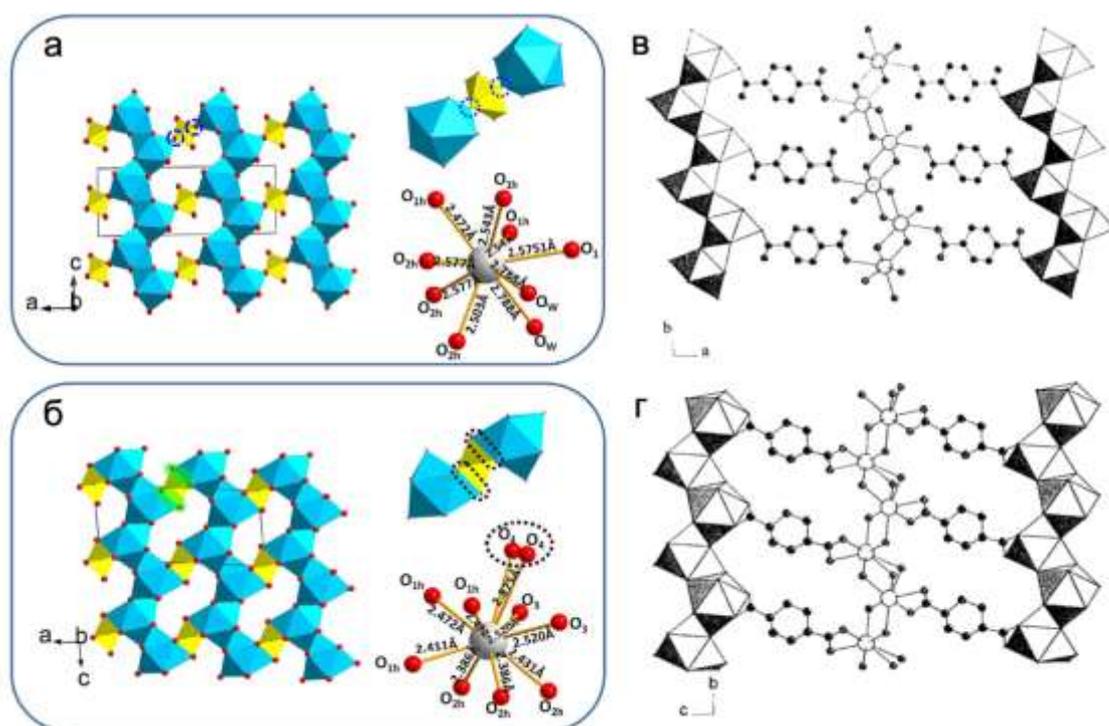


Рис. 9. Сопоставление структур 2-водного гидросульфата гадолиния $\text{Gd}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) и безводного гидросульфата гадолиния $\text{Gd}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (б) [138]; 2-водного гидрокотерефталата европия $\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в) и безводного гидрокотерефталата европия $\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ (г) [44].

Слоистые гидроксиды цериевой подгруппы состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_4[\text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; n = 3, 4$) кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная

группа $P2_1/n$) [146]. Их структура схожа со структурой гидратированных гидрокосульфатов, только вместо сульфат-аниона металл-гидроксидные слои связывают между собой алкандисульфонат-анионы. Их сульфогруппы монодентатно координируют катион РЗЭ. Структура слоев в гидратированных гидрокосульфатах и гидрокосульфонатах РЗЭ является производной от структуры соответствующих гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (структурный тип UCl_3), образованной полиэдрами $\{\text{LaO}_9\}$ (рис. 10). С уменьшением радиуса РЗЭ эта структура становится неустойчивой из-за уменьшения КЧ РЗЭ от 9 до 7-8. Так, для эрбия известен слоистый гидроксид, содержащий этандисульфонат-анион, состава $[\text{Er}_{12}(\text{OH})_{29}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]_{3.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [148].

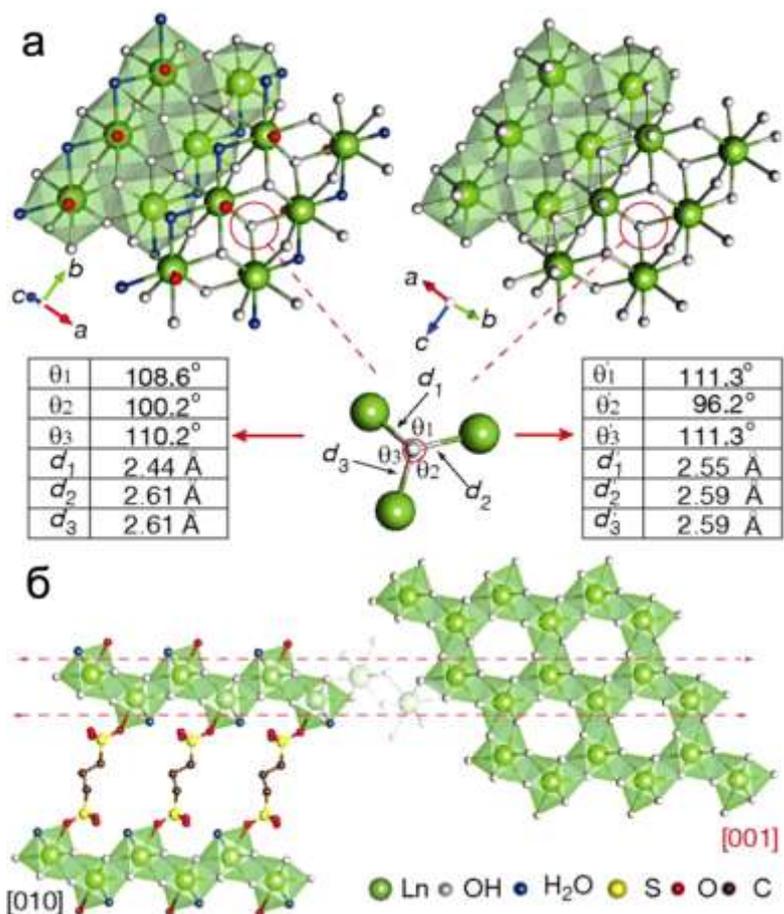


Рис. 10. (а) Схема сочленения координационных полиэдров РЗЭ и (б) сравнение проекций структур слоистого гидроксида лантана (справа) и $\text{La}(\text{OH})_3$ со структурным типом UCl_3 (справа). В таблицах приведены межатомные расстояния (d) и углы (θ) La-O-La для соответствующих структур [146].

Отдельно стоит отметить существование стабильных на воздухе фаз слоистых гидрокосульфатов и гидроксоалкандисульфатов церия (III), поскольку другие гидроксосоединения церия (III), такие как $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при контакте с воздухом моментально окисляются до CeO_2 [147].

1.3.3. Слоистые гидроксиды РЗЭ других составов (класс LREN-III)

Недавние публикации свидетельствуют о том, что далеко не все структуры слоистых гидроксидов РЗЭ можно отнести к классам LREN-I и LREN-II. Так, недавно были решены структуры слоистых гидроксидов РЗЭ составов $[Er_{12}(OH)_{29}(H_2O)_5][O_3SCH_2CH_2SO_3]_{3.5} \cdot 5H_2O$ [148] и $Ln_3(OH)_7A$ ($Ln = Y, Gd, Er, Yb$; $A = 1,5$ -нафталиндисульфат) [149]. В первой из этих структур существует 12 кристаллографически-независимых позиций катионов эрбия и четыре позиции этандисульфат-аниона, что говорит о достаточно низкой симметрии структуры. Координационный полиэдр трёх из двенадцати катионов РЗЭ представляет собой искажённую пятиугольную бипирамиду (КЧ 7), а остальных девяти – искажённую квадратную антипризму (КЧ 8). Этандисульфат-анион монодентатно и бидентатно координирован к Er^{3+} ; анион также присутствует в межслоевом пространстве в свободной форме (рис. 11а). Во второй структуре имеются три независимые позиции РЗЭ, 8-вершинные полиэдры которых формируют металл-гидроксидный слой. Межслоевой анион (1,5-нафталиндисульфат) имеет два варианта координации к катиону эрбия: бидентатную ($\eta_2\mu_2$) и монодентатную ($\eta_1\mu_2$) (рис. 11б). Таким образом, можно выделить третий класс слоистых соединений РЗЭ LREN-III, имеющих промежуточный состав между LREN-I и LREN-II, у которого анион в структуре может занимать несколько различных позиций, отличающихся дентатностью по отношению к катиону РЗЭ.

Таким образом, для большинства производных слоистых гидроксидов РЗЭ (классы LREN-I и LREN-II) координационная сфера РЗЭ представляет собой искажённую двух- или трехшпачную тригональную призму (КЧ = 8 или 9, соответственно). Координационный полиэдр РЗЭ образуют шесть мостиковых μ_3 -ОН групп, молекула воды и координированные моно- или бидентатно анионы. КЧ РЗЭ определяется силой электростатического отталкивания между лигандами: слабое отталкивание приводит к образованию структур, относящихся к структурному типу UCl_3 (КЧ 9), а сильное – к структурному типу $PuBr_3$ (КЧ 8). Полиэдры РЗЭ объединяются в цепочки через общие грани – основания тригональной призмы. В свою очередь, цепочки объединяются в слои через общие ребра полиэдров РЗЭ. Расположение катионов РЗЭ в этих слоях близко к гексагональному, что часто вызывает образование псевдогексагональной подрешетки. Между собой слои удерживаются либо водородными связями с участием анионов и гидроксогрупп (воды), либо анионами, которые входят в координационную сферу катионов РЗЭ из соседних слоев. В последнем случае они служат мостиками, образуя 3D-структуру, сходную со структурой металл-органических полимеров [150]. Структуры с полидентатными анионами, по-разному координированными к катионам РЗЭ, соответствуют новым политипам этих соединений (класс LREN-III). Отметим, что для

тяжелых ионов РЗЭ, характеризующихся малым ионным радиусом вследствие лантанидного сжатия, характерны меньшие значения координационных чисел (7–8).

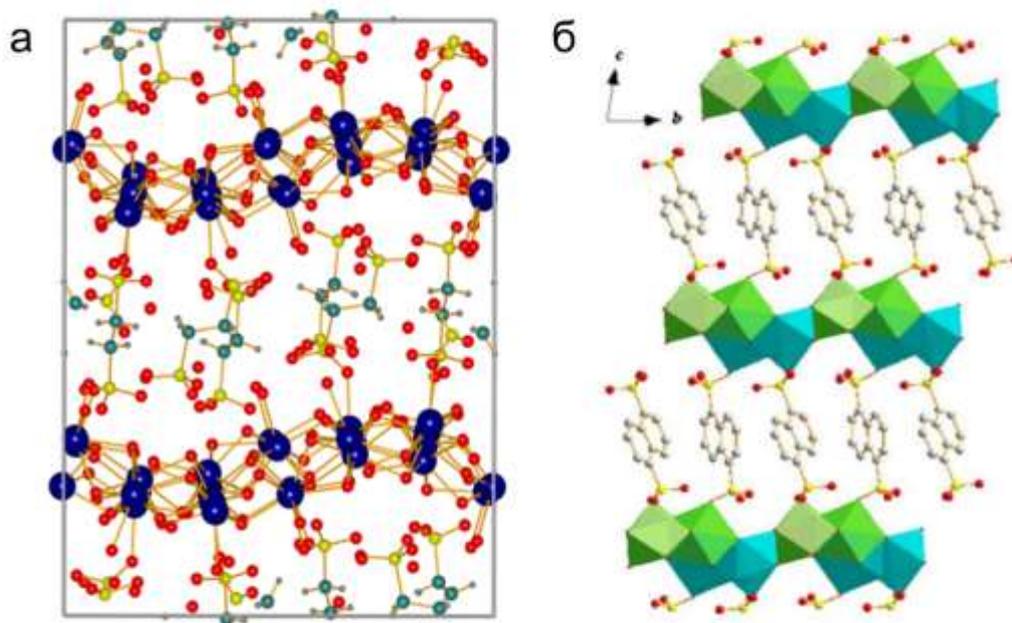


Рис. 11. Сравнение кристаллических структур (а) $[\text{Er}_{12}(\text{OH})_{29}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{O}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3]_{3.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [148] и (б) $\text{Ln}_3(\text{OH})_7\text{A}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Er, Yb}$; $\text{A} = 1,5\text{-нафталиндисульфонат}$) [149].

1.4. Условия формирования и методы синтеза СГ РЗЭ

Фазы слоистых гидроксидов РЗЭ $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-LnA}_3$ [151], которую можно рассматривать как $\text{LnOOH-H}_2\text{O-LnOA}$ для $\text{A}^- = \text{Cl}^-$ и NO_3^- . Согласно кристаллографической базе данных PDF2 и литературным данным [152,153], в системе $\text{LnOOH-H}_2\text{O-LnOCl}$ можно выделить треугольник сосуществования фаз $\text{Ln}(\text{OH})_3\text{-Ln}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O-LnOCl}$. Внутри системы $\text{LnOOH-H}_2\text{O-LnONO}_3$ в равновесии находятся фазы $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{NO}_3$ [153]. Соответственно, синтез слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов обычно сопровождается образованием таких примесных фаз, как $\text{Ln}(\text{OH})_3$, LnOCl и $\text{Ln}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{NO}_3$. Для других анионов (например, органических) следует ожидать не менее сложной картины фазовых равновесий, включая, например, образование комплексных соединений РЗЭ.

1.4.1. Получение СГ РЗЭ осаждением сильными основаниями

Первое подробное физико-химическое исследование систем $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}^-\text{-X}^-\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm-Er, Yb, Lu}$; $\text{X} = \text{хлорид}$) было выполнено Аксельрудом в 1963 г. [29].

Осаждение гидроксосоединений РЗЭ из хлоридов соответствующих РЗЭ проводилось NaOH при разной активности хлорид-анионов. Для определения состава и условий образования гидроксидов и гидроксосолей РЗЭ Аксельрудом и Спиваковским был разработан оригинальный вариант потенциометрического метода [154]. Было установлено, что состав осадка зависит от активности ионов и продолжительности синтеза. С уменьшением активности хлорид-ионов состав осадков приближался к соответствующему гидроксиду. В процессе выдерживания осадков также происходило увеличение содержания гидроксид-анионов в осадке вплоть до трансформации этих осадков в гидроксиды РЗЭ. Только для иттрия при длительном выдерживании сохранялся состав $Y_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$.

На рис. 13 приведены зависимости полученных Аксельрудом величин изобарных потенциалов образования (Δz°_{298}) и произведения активностей (ПА) гидроксхлоридов ($Ln_2(OH)_5Cl$ и $Ln(OH)_2Cl$) и гидроксидов РЗЭ ($Ln(OH)_3$) от порядкового номера катиона. Для соединений Sc, Y и La наблюдается почти линейный рост ПА и Δz° соответствующих

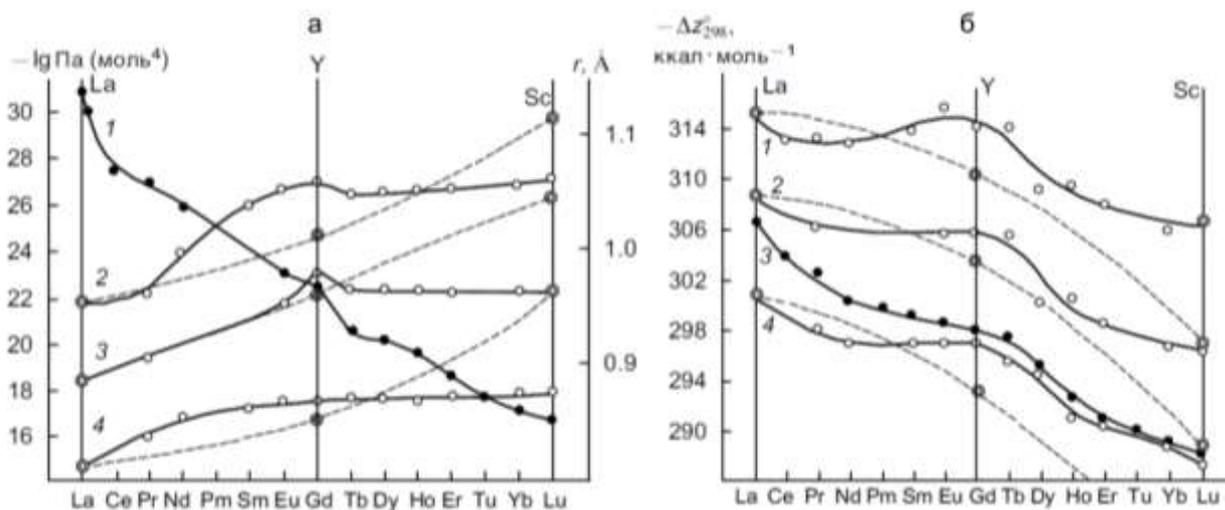


Рис. 12. Зависимость $lgPA$ (а) и Δz°_{298} (б) для соединений Sc, Y и La (пунктир) и лантанидов (сплошная линия) от порядкового номера элемента. 1 – зависимость ионных радиусов от порядкового номера; 2, 3 и 4 – зависимость $lgPA$ от порядкового номера для $Ln(OH)_3$, $Ln_2(OH)_5Cl$ и $Ln(OH)_2Cl$, соответственно. (б) Зависимость величин изобарных потенциалов образования Δz°_{298} для соединений Sc, Y, La (пунктир) и лантанидов (сплошная линия) от порядкового номера. 1, 2, 3 и 4 – зависимость Δz°_{298} от порядкового номера для $Ln(OH)_3$, $Ln_2(OH)_5Cl$, Ln^{3+} и $Ln(OH)_2Cl$, соответственно [29].

основных хлоридов и гидроксидов от скандия до лантана, а для лантанидов наблюдается обратная зависимость ПА и Δz° от порядкового номера. На соответствующих кривых имеется характерный изгиб в точке для гадолиния, в наибольшей степени выраженный для

гидроксидов [155,156]. Необходимо также отметить увеличение абсолютных значений ПА и Δz° от $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ к $\text{Ln}(\text{OH})_3$, указывающее на увеличение термодинамической устойчивости соответствующих соединений.

Беонем и соавт. было проведено исследование, во многом схожее с исследованиями Аксельруда, для системы $\text{LnOCl-Ln}_2(\text{OH})_5\text{Cl-Ln}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Dy, Y}$) [152]. Был исследован состав твердофазных продуктов взаимодействия LnOCl с H_2O в зависимости от их соотношения и температуры (рис. 13). Для цериевой подгруппы РЗЭ (например, La) такое взаимодействие преимущественно приводит к формированию соответствующих гидроксидов, для иттриевой подгруппы РЗЭ (например, Dy) преимущественно образуются оксохлориды. Только для оксохлорида иттрия взаимодействие с водой во всех случаях приводит к формированию слоистого гидроксохлорида иттрия. Добавление хлорида натрия также существенно повышает содержание слоистых гидроксохлоридов РЗЭ для всех элементов, кроме лантана. Это хорошо согласуется с данными Аксельруда по влиянию активности хлорид-анионов на стабильность слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и особой стабильности гидроксохлорида иттрия.

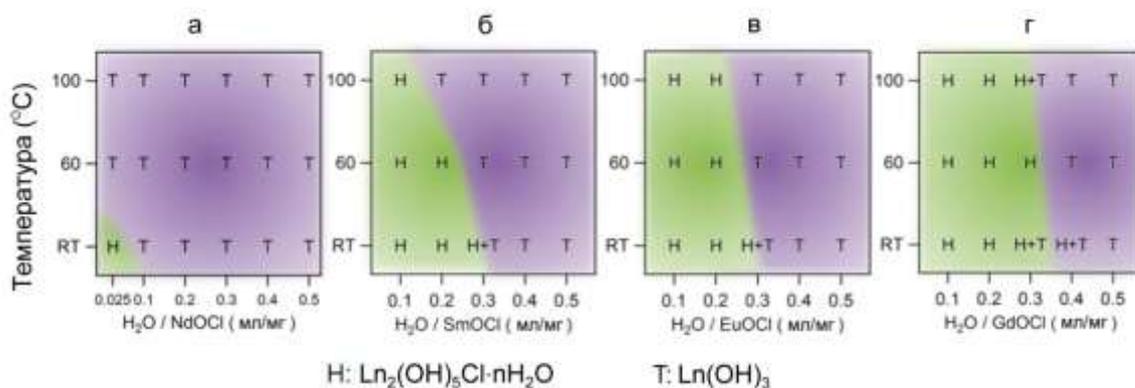


Рис. 13. Условия формирования $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в результате взаимодействия LnOCl с H_2O . (а) $\text{Ln} = \text{Nd}$, (б) $\text{Ln} = \text{Sm}$, (в) $\text{Ln} = \text{Eu}$, (г) $\text{Ln} = \text{Gd}$ [152].

Таким образом, с термодинамической точки зрения, стабильность слоистых гидроксолей РЗЭ определяется активностью аниона. Вместе с тем, осаждение гидроксолей РЗЭ обычно реализуется в существенно неравновесных условиях. При этом состав формирующейся гидроксоли РЗЭ будет преимущественно определяться составом комплекса РЗЭ, образующегося в процессе гидролиза.

В водном растворе катионы РЗЭ существуют в форме аквакомплексов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (Er-Lu) и $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (La-Sm) или их смесей (Eu-No) [157]. Противоионы обычно находятся во второй (внешней) координационной сфере. При $\text{pH} > 6$ аквакомплексы начинают депротонироваться, переходя в гидроксокомплексы [157]:



При этом значение константы реакции (1) возрастает с уменьшением размера катиона РЗЭ [157], вместе с которым уменьшается основность соответствующих катионов [29,158]. Это объясняет проблемы, возникающие при получении слоистых гидроксидов элементов конца ряда РЗЭ, например Lu, для которого значительно возрастает соотношение $\text{OH}^-/\text{Ln}^{3+}$ [138,159]. Основными способами контроля за процессом (1) являются изменение pH и температуры.

Осаждение слоистых гидроксидов, относящихся к классам LREN-I и LREN-III, обычно проводят из водных [149,159–162] и спиртовых [125,133,163] растворов. Соотношение $\text{OH}^-:\text{Ln}^{3+}$ при этом поддерживают равным 2:1, что в случае водных растворов соответствует значению pH 6.5–7. Уменьшение pH приводит к уменьшению выхода СГ РЗЭ, а его увеличение – к образованию примеси $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в составе продуктов [164,165]. Исключением являются гидроксоли иттрия, осадить которые без примесей удастся и при более высоких значениях pH [166,167]. В основном в качестве осадителей используют KOH/NaOH [119,121,122,129,149,161,162,164,165,168–176] и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [130–132,153,159,160,177–181]. Иногда применяют также азотсодержащие органические основания, такие как олеиламин [182], триэтиленамин [23,148,183], полиэтиленимин [125,133,163], гидроксид тетрабутиламмония [184]. Основание смешивают с раствором соли РЗЭ (обычно это нитраты или хлориды, порядок смешения реагентов может быть как прямым, так и обратным) и соли того аниона, который требуется встроить в слоистую структуру СГ РЗЭ [121,122,129,148,149]. Температуру осаждения также варьируют, ее понижение до 4°C позволило получить однофазные слоистые гидроксиды (класса LREN-I) тяжелых РЗЭ, включая Lu [159].

Соединения класса LREN-II (в первую очередь гидроксохлориды и гидроксонитраты) получают при меньших соотношениях $\text{OH}^-:\text{Ln}^{3+}$ [142], либо вообще в отсутствие осадителя (в этом случае гидролиз соли осуществляется молекулами воды) [139] в гидротермальных [139,142] или сольвотермальных [185] условиях. Для анионов, которые легко встраиваются в первую координационную сферу сольватированных катионов РЗЭ (например, сульфатов) [186], pH осаждения значительно увеличивают (до 9-11) [138,146,187]. В этом случае в равновесии (1) вместо аквакомплексов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ участвуют комплексы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{SO}_4)_m]^{z-2m}$ [186].

1.4.1.1. Обработка в догидротермальных условиях

При осаждении гидроксолей РЗЭ (хлоридов и нитратов) образуются осадки с низкой степенью кристалличности. После осаждения часто проводят термическую обработку

полученных суспензий при температурах 60–220°C в открытых или закрытых (гидротермальная/сольвотермальная обработка) системах для увеличения степени кристалличности и размеров частиц СГ РЗЭ (25–200°C) [119,176].

Интересной особенностью методик, включающих стадию старения или кипячения осадков СГ РЗЭ, является возможность получить пластинчатые частицы очень малой толщины (менее 10 нм). На рис. 14 представлены результаты атомно-силовой микроскопии слоистого гидроксохлорида гадолиния [169], полученного по трехстадийной методике, включающей добавление 0.1 М КОН к 0.05 М $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, выдерживание полученной суспензии при 60°C в течение 12 ч и кипячение суспензии с обратным холодильником в течение 24 ч. Продукт состоит из пластинчатых нанокристаллов с латеральными размерами порядка 100 нм и толщиной от нескольких нанометров. Толщину пластинчатых частиц можно дополнительно уменьшить, проводя осаждение слоистых гидроксидов РЗЭ при пониженных температурах [110,160]. Так, Сан и соавт. провели синтез зольей слоистых гидроксонитратов РЗЭ и твердых растворов на их основе (состоящих из пластинчатых нанокристаллов со средней толщиной 3-5 нм) осаждением в присутствии гидроксида аммония при 4 °C [110,159,160].

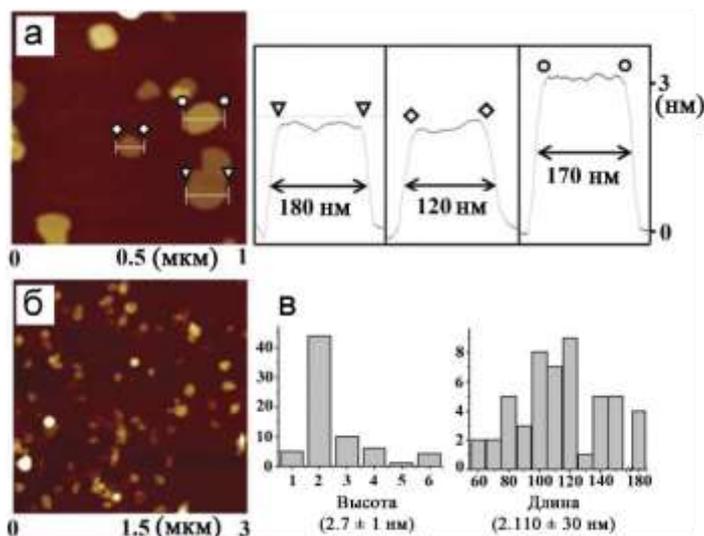


Рис. 14. (а, б) Результаты АСМ для коллоидных частиц СГ гадолиния, нанесенных на слюду, (с) построенные на основе данных АСМ распределения частиц СГ гадолиния по размерам [169].

1.4.1.2. Гидротермальная/сольвотермальная обработка

В 1974 г. Дж. Хашке впервые синтезировал ряд гидроксонитратов РЗЭ состава $Ln_2(OH)_6 \cdot x(NO_3)_x$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Y$; $x = 0.6 - 2$) в сверхкритических условиях (400-800 °C, 1200 атм) в системе $Ln_2O_3-Ln(NO_3)_3-H_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb$) [35]. В последующие годы были опубликованы результаты исследований,

описывающих образование основных солей РЗЭ в системах $\text{LnX}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Eu}$, $\text{X} =$ нитрат, хлорид, терефталат) в условиях гидротермальной обработки, однако в существенно более мягких условиях [44–46]. В 2001 г. была опубликована работа, посвященная гидротермальному синтезу ($180\text{--}250^\circ\text{C}$) слоистых терефталатов европия, состоящих из металл-гидроксидных слоев, связанных анионами терефталевой кислоты [44]. В 2006 г. была получена фаза гидроксонитрата иттрия состава $\text{Y}_2(\text{OH})_{5.06}(\text{NO}_3)_{0.94}\cdot 0.32\text{H}_2\text{O}$, в т.ч. в условиях гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработки при 250°C [45].

Кристаллизацию СГ РЗЭ в гидротермальных условиях обычно проводят при температурах $120\text{--}220^\circ\text{C}$ в течение 12–120 ч. Гидротермальная обработка продуктов осаждения с использованием NaOH/KOH позволяет получать гидроксонитраты [119,122,166,171] и гидроксохлориды [113,121,161,172] РЗЭ класса LREN-I. Для слоистых гидроксонитратов Gd и таких тяжелых РЗЭ, как Yb и Lu, в гидротермальных условиях помимо фазы слоистого гидроксонитрата образуются примесные слоистые фазы с большим межслоевым расстоянием [122]. Гидротермальная обработка СГН иттриевой подгруппы приводит к формированию смеси соответствующего оксида, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ [122]. Кроме нитрат- и хлорид-содержащих СГ РЗЭ методом гидротермальной обработки в присутствии NaOH/KOH были получены слоистые гидроксиды класса LREN-1, содержащие порфирины [162], ряд биологически-активных молекул (ибупрофен, напроксен, диклофенак) [188], а также монокристаллы гидроксонитратов класса LREN-II ($180\text{--}220^\circ\text{C}$, 120 ч) [142] и слоистых гидроксидов класса LREN-III, интеркалированных органическими анионами (170°C , 72 ч) [149].

В литературе приводится также методика гидротермальной обработки продуктов взаимодействия гидроксида аммония, нитратов РЗЭ и соли, содержащей интеркалируемый в СГ РЗЭ анион (сульфат или нитрат аммония), при температурах $100\text{--}220^\circ\text{C}$ [130–132,153,178–181]. Влияние условий синтеза на морфологию и состав конечных продуктов такого синтеза подробно описано Сакки и соавт. [153]. В зависимости от условий гидротермального синтеза могут формироваться различные фазы, включая слоистый гидроксонитрат $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Eu}$) (гексагональные пластинки), оксогидроксонитрат $\text{Ln}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{NO}_3$ (гексагональные призмы и игольчатые частицы), гидроксонитрат состава $\text{Ln}(\text{OH})_{2.94}(\text{NO}_3)_{0.06}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (квадратные пластинки) и гидроксид $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (веретенообразные частицы). Указанным способом также были получены гидратированные (100°C , 24 ч) [187] и безводные (150°C , 24 ч) [138] слоистые гидроксосульфаты РЗЭ, большинство из которых относятся к классу LREN-II.

Помимо гидроксидов натрия, калия и аммония, инициатором гидролиза солей РЗЭ в водных растворах могут выступать азотсодержащие органические основания, включая триэтиленамин [23,148,183] и гидроксид тетрабутиламмония [184]. Для получения хорошо закристаллизованных соединений продукты осаждения солей РЗЭ подвергают гидротермальной обработке при температурах 120-200°C в течение 18-120 ч. Гидротермальная обработка в присутствии триэтиленамина используется в первую очередь для выращивания монокристаллов слоистых гидроксидов и гидроксоослей. Благодаря этой методике синтезированы монокристаллы и решены первые структуры слоистых гидроксидов класса LREN-I [23,183] и LREN-III [148]. Синтез в присутствии гидроксида тетрабутиламмония позволяет получать ультратонкие (4-9 нм) пластинчатые частицы слоистых гидроксонитратов РЗЭ класса LREN-I, что связывают с адсорбцией катионов $(C_4H_9)_4N^+$ на поверхности формирующихся частиц и блокированием их роста вдоль направления [001]. Отметим, что при использовании других осадителей получить частицы такой морфологии не удастся [122,153,168].

Для синтеза СГ РЗЭ также используют сольвотермальную обработку в этанольных [125,163,168,185] или метанольных растворах [133] при температурах 120-200°C в течение 3-16 ч. В чистом этаноле проводят синтез соединений состава $Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot MNO_3$ ($Ln = La, Nd$; $M = K, Rb, Cs$), используя в качестве осадителя различные щелочи (KOH, RbOH, CsOH). При контакте соответствующих реакционных смесей с водой формируется коллоидный раствор из пластинчатых частиц $Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ толщиной 2-8 нм [168].

Ю и соавт. [125,163] предложили методику синтеза СГ РЗЭ класса LREN-I в присутствии водно-спиртовых растворов полиэтиленимина. Полиэтиленимин адсорбируется на поверхности частиц СГ РЗЭ, что, однако, не приводит к ухудшению анионообменных свойств слоистых гидроксидов и позволяет получать стабильные дисперсии на их основе в органических растворителях. Эта методика позволила впервые получить слоистый гидроксохлорид иттрия, легированный висмутом [133] и церием [125].

Сольвотермальный синтез в присутствии олеиламина [182,189] позволяет получать нитеобразные структуры (рис. 15) слоистых гидроксидов РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), интеркалированных анионами уксусной, муравьиной или пропионовой кислот. Состав получаемых соединений (например $Gd(OH)_{2.58}(Ac)_{0.42} \cdot 0.29H_2O$ и $La(OH)_{1.99}(CH_3COO)_{1.02} \cdot 0.61 \cdot H_2O$) указывает на то, что они могут принадлежать как к классу LREN-I, так и к LREN-II. Также с использованием олеиламина в качестве гидрофобного компонента эмульсии, основания и ПАВ впервые был проведен синтез слоистого гидроксида гадолиния в обратных микроэмульсиях [190].

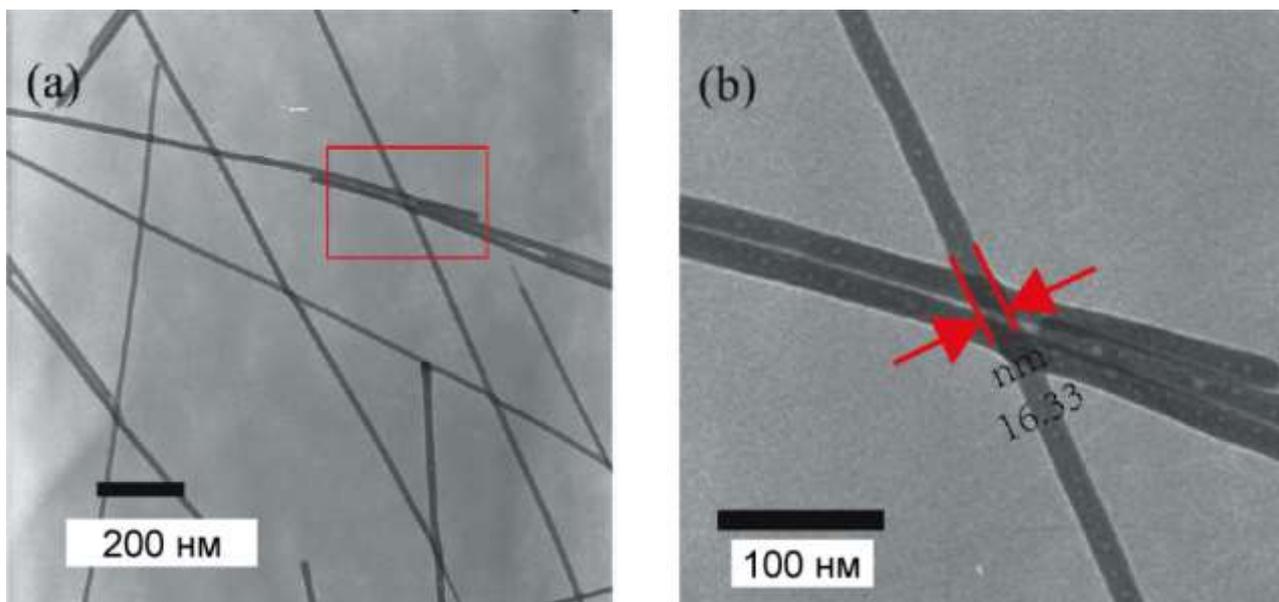


Рис. 15. Нанонити (толщина ~ 16 нм) слоистого гидроксиацетата лантана [189].

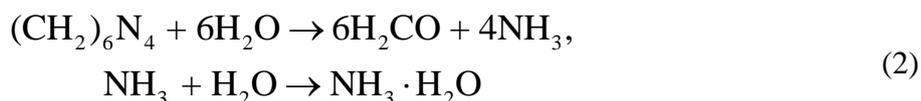
Таким образом, метод осаждения сильными основаниями позволяет получать все классы слоистых гидроксидов РЗЭ и в широких пределах варьировать их состав, кристаллическую структуру и морфологию. Использование азотсодержащих органических оснований обеспечивает также возможность синтеза коллоидных растворов слоистых гидроксидов РЗЭ (в первую очередь класса LREN-I) в различных растворителях.

1.4.2. Гомогенный гидролиз

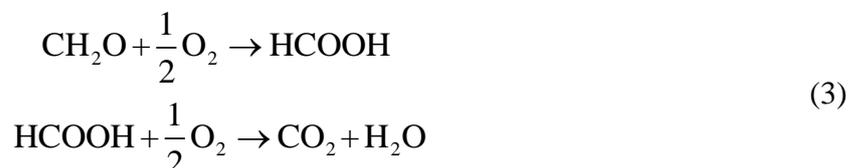
Метод гомогенного гидролиза (метод возникающих реагентов) – способ получения неорганических материалов, основанный на создании низкого контролируемого пересыщения [191]. Для этого используют различные водорастворимые органические реагенты, способные медленно гидролизироваться с образованием гидроксид-ионов. Это позволяет избежать возникновения высоких локальных градиентов концентраций реагентов и получать твердофазные продукты с заданной микроструктурой (например, гидроксиды и гидратированные оксиды).

1.4.2.1. Гомогенный гидролиз в присутствии гексаметилентетрамина

В качестве веществ, медленно гидролизующихся с образованием гидроксид-ионов, используют мочевины и ее аналоги, гексаметилентетрамин (ГМТА), формамид и меламина. Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ наиболее часто применяют гексаметилентетрамин. Гидролиз этого соединения начинается уже при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и резко ускоряется в области $140\text{--}160^\circ\text{C}$ [192–194]:

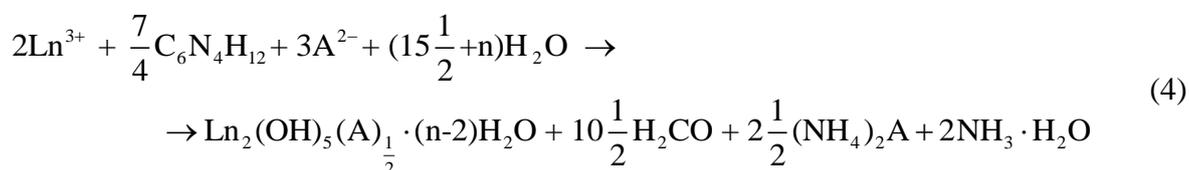


Отметим, что приведенные выше уравнения не дают полного представления о процессах, протекающих в реакционной среде [195]. В частности, возможно окисление образующегося формальдегида до муравьиной кислоты и углекислого газа по реакциям:



Образование муравьиной кислоты в процессе синтеза может приводить к снижению выхода продукта реакции вследствие его частичного растворения [194].

Для получения слоистых гидроксосоединений РЗЭ водные растворы, содержащие соль РЗЭ, гексаметилентетрамин (ГМТА) (смешанные в мольном соотношении, близком к 1:1) и соль, интеркалируемого в СГ РЗЭ аниона, подвергают кипячению (в атмосфере азота) или гидротермальной обработке (при температуре 90-140°C) в течение 4-20 ч. Гидролиз ГМТА инициирует гидролиз соли РЗЭ, что приводит к образованию слоистого гидроксосоединения РЗЭ, при этом анион, находящийся в избытке в реакционной смеси, встраивается в межслоевое пространство. Соответствующие реакции можно описать следующим уравнением:



где А – интеркалируемый анион. Этот метод позволяет получать СГ РЗЭ класса LREN-I, содержащие хлорид- [111,113,126,196], нитрат- [118,135,136,145,197–208] или додецилсульфат-анионы [209–211], а также СГ РЗЭ класса LREN-II, содержащие сульфат- [137,143] или алкандисульфонат-анионы [146]. Гу и соавт. удалось в присутствии ГМТА получить слоистый гидроксид европия, одновременно содержащий в своём составе несколько анионов: октансульфонат и 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфонат [201].

При проведении синтеза в присутствии ГМТА обычно формируются пластинчатые микрокристаллы правильной формы (рис. 16), однако в присутствии амфифильных анионов морфология может существенным образом меняться. Так, синтез в присутствии додецилсульфата натрия приводит к образованию конических частиц, образование которых является следствием сворачивания плоских бислоев гидроксида иттрия (рис. 17) [211].

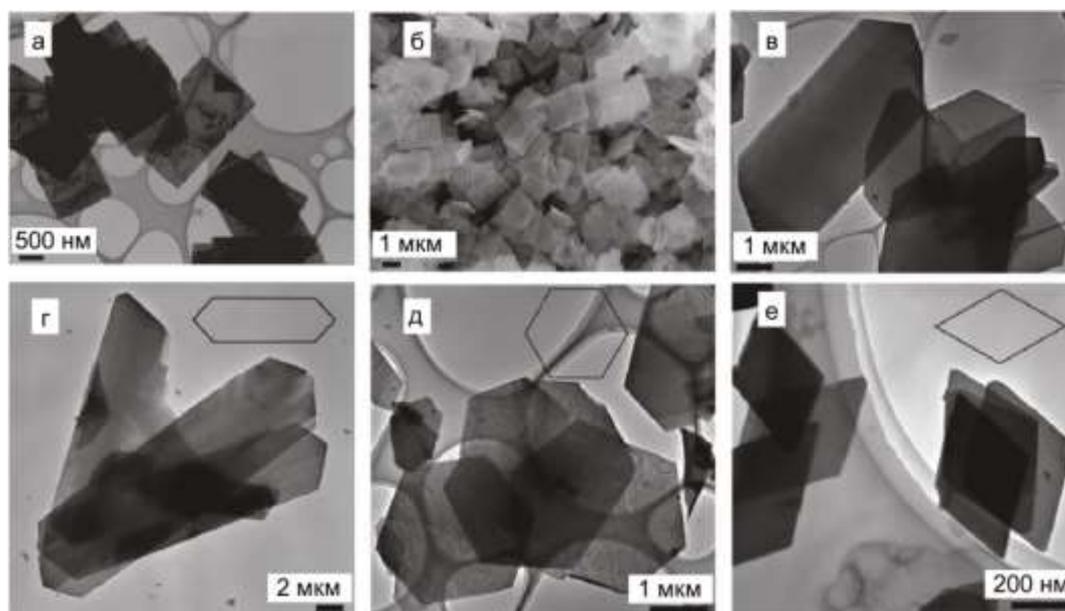


Рис. 16. Изображения просвечивающей и растровой электронной микроскопии для образцов (а) $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; (б) $\text{Sm}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; (в) $\text{Y}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; (г) $\text{Gd}(\text{OH})_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; (д) $\text{Dy}(\text{OH})_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; (е) $\text{Er}(\text{OH})_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных кипячением с обратным холодильником в присутствии ГМТА в течение 10-12 ч [117].

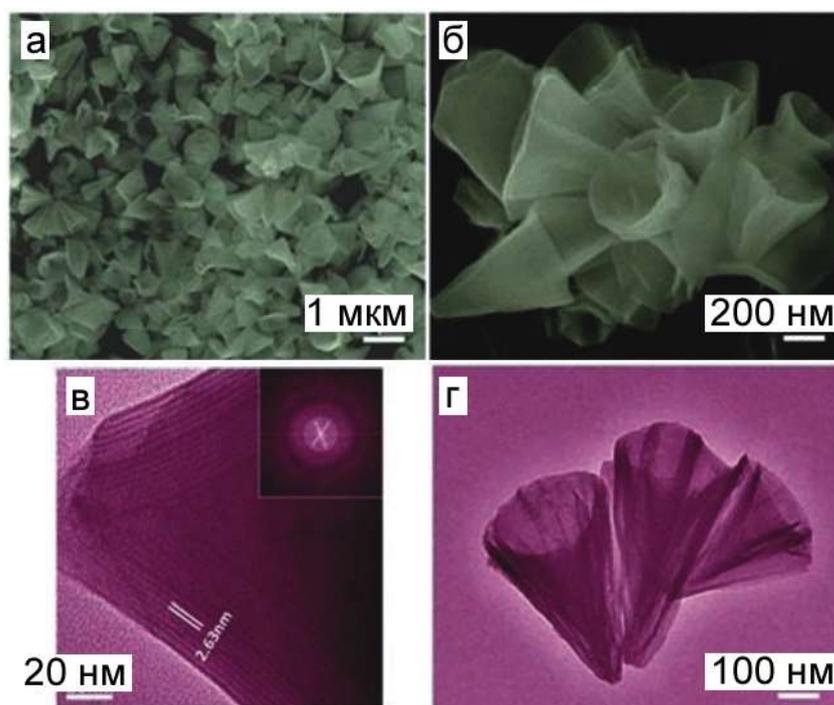


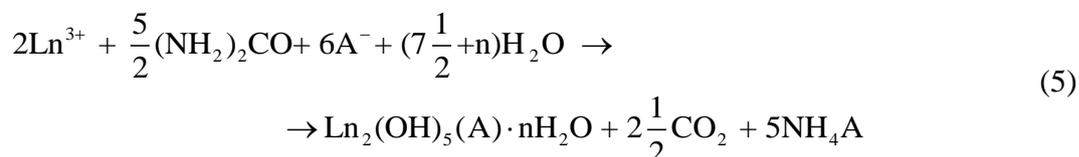
Рис. 17. Изображения растровой (а, б) и просвечивающей (в, г) электронной микроскопии для образца слоистого гидроксида иттрия, полученного методом гомогенного осаждения в присутствии додецилсульфата натрия при температуре 140 °С [211].

Слоистые гидроксиды образуются уже через час с момента начала термической обработки реакционной смеси [118], однако с целью увеличения выхода и степени их

кристалличности продолжительность реакции значительно увеличивают. В отсутствие избытка интеркалируемого в межслоевое пространство аниона выход СГ РЗЭ также невысок [118].

1.4.2.2. Гомогенный гидролиз в присутствии мочевины

Известны единичные работы по синтезу СГ РЗЭ методом гомогенного гидролиза в присутствии мочевины. Так, с использованием мочевины был проведён синтез слоистого гидроксида иттрия класса LREN-I в гетерофазных системах ксилол-вода и бутанол-вода при 80°C [212]. В водной фазе растворяли мочевину и нитрат иттрия, в органической — карбоновую кислоту (бензойную, себациновую или лауриновую). Благодаря присутствию избытка кислоты в органической фазе концентрация органических анионов остается постоянной в водной фазе в течение всего синтеза, что позволяет получить кристаллические продукты в одну стадию. Соответствующие реакции можно описать следующей схемой:



Таким образом, к настоящему времени методы синтеза СГ РЗЭ достаточно развиты и позволяют получать различные классы этих соединений, содержащие как органические, так и неорганические анионы, и варьировать их микроструктуру (от наночастиц до крупных монокристаллов). Определяющую роль при синтезе СГ РЗЭ играет тип осадителя, температура и длительность термической обработки. Осаждение сильными основаниями позволяет получать наиболее широкий спектр СГ РЗЭ различного состава, однако соответствующие методики времязатратны, порой требуют высоких температур и не обеспечивают контроль морфологии продукта. Метод гомогенного осаждения ускоряет процесс получения СГ РЗЭ, позволяя получать продукты заданного состава и морфологии. Заметим, что методы синтеза интеркалированных СГ РЗЭ не ограничиваются описанными одностадийными методиками и включают в себя также анионообменные реакции, которые подробно описаны в следующем разделе.

1.5. Модификация СГ РЗЭ

Отличительной особенностью СГ РЗЭ по сравнению с другими соединениям РЗЭ является возможность изменения их состава в широких пределах при сохранении основного структурного мотива. Кристаллическая структура СГ РЗЭ позволяет варьировать катионный состав остовных слоев путем замещения одних катионов РЗЭ на другие; менять анионный состав в результате проведения анионообменных реакций, в т.ч. интеркалировать

несколько анионов, каждый из которых способен выполнять свою функцию; расщеплять слоистый гидроксид до отдельных слоев и собирать из них многослойные структуры; замещать гидроксогруппы в остовных слоях на фторид- или фосфат-группы, а также получать оксосоединения РЗЭ путем термической обработки слоистых гидроксидов. Такая вариативность состава при неизменности структурного мотива существенно отличает слоистые гидроксиды РЗЭ от других соединений РЗЭ. СГ РЗЭ можно считать своеобразным «промежуточным звеном» между молекулярными комплексами и ионными кристаллами (координационными полимерами и др.). В этом разделе будут рассмотрены основные способы модификации СГ РЗЭ: анионообменные реакции, модификация остовных слоев и эксфолиация/сборка слоев.

1.5.1. Анионообменные реакции с участием СГ РЗЭ

Слоистые гидроксиды РЗЭ являются анионитами, обладающими рекордными значениями поверхностной плотности заряда (ППЗ) ρ среди слоистых неорганических ионообменных материалов (см. таблицу 2), что указывает на высокую ионообменную емкость данных материалов $C \sim \rho_{\text{мат}}/\rho_{\text{анион}}$, где $\rho_{\text{мат}}$ – ППЗ для слоистого материала, а $\rho_{\text{анион}}$ – отношение заряда к размеру аниона. Для СГ РЗЭ значение ППЗ определяется из кристаллографических данных: для класса LREN-I – исходя из данных для соответствующих гидроксохлоридов [111], для класса LREN-II – исходя из данных для гидроксосульфатов [143]. Вдоль ряда лантанидов $\rho_{\text{СГ РЗЭ}}$ незначительно увеличивается из-за лантанидного сжатия, от 0.041 до 0.045 $\text{e}/\text{\AA}^2$ для класса LREN-I и от 0.075 до 0.087 $\text{e}/\text{\AA}^2$ для класса LREN-II.

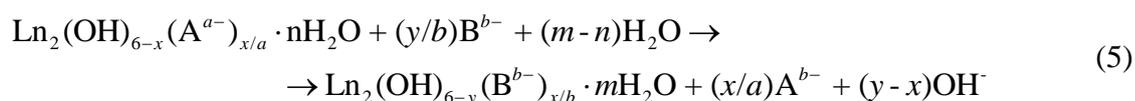
Таблица 2. Поверхностная плотность заряда металл-гидроксидных слоев неорганических слоистых ионообменных соединений.

Тип слоистого материала	Химический состав	Поверхностная плотность заряда (e на \AA^2)
Лапонит	$\text{Na}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$	0.014 [213,214]
Гекторит	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	0.008–0.010 [215]
Монтмориллонит	$(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.011–0.017 [215]
СДГ	$\text{Mg}_3\text{Al}-\text{NO}_3$	0.031 [216,217]
	$\text{Zn}_2\text{Al}-\text{NO}_3$	0.041 [216]
	$\text{Ca}_2\text{Al}-\text{Cl}$	0.035 [216]
	$\text{LiAl}_2-\text{NO}_3$	0.041 [216]

	Zn ₂ Cr–NO ₃	0.040 [216]
	Ni ₂ Al–NO ₃	0.040 [216]
СГ РЗЭ	LREN-I	0.041-0.045 [55,111,118]
	LREN-II	0.075-0.087 [143]

Сравнивая значения $\rho_{\text{СГ РЗЭ}}$ и $\rho_{\text{анион}}$, можно судить об упаковке анионов в межслоевом пространстве СГ РЗЭ. Если $\rho_{\text{СГ РЗЭ}} < \rho_{\text{анион}}$, анионы будут образовывать монослой в межслоевом пространстве, если $\rho_{\text{СГ РЗЭ}} > \rho_{\text{анион}}$ – бислой [210].

Схему анионного обмена с участием СГ РЗЭ можно представить следующим образом:



где A^{a-} и B^{b-} – участвующие в обмене анионы, x и y принимают значения от 1 до 2.

Различные классы СГ РЗЭ из-за различий в структуре по-разному проявляют анионообменные свойства. Поскольку в ряду LREN-I, LREN-III, LREN-II возрастает доля анионов, связанных ковалентно с металл-гидроксидными слоями, то и способность к анионному обмену (по крайней мере, при комнатной температуре) в нём снижается. Так, если в случае соединений классов LREN-I и LREN-III анионообменные реакции проводят при комнатной температуре [113,148], то в случае LREN-II они идут только при повышенных температурах [218]. В подавляющем большинстве случаев анионообменные реакции проводят с гидроксонитратами и гидроксохлоридами РЗЭ класса LREN-I [113,122]. Известно, что анионообменными свойствами при комнатной температуре также обладают слоистые гидроксобромиды Y, Dy, Er, Yb [121], слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные додецилсульфат-анионом [211] и этандисульфат-анионом [148].

Для подтверждения вхождения аниона в межслоевое пространство СГ РЗЭ наиболее часто используют данные рентгенофазового анализа. Исходя из положения рефлексов серии плоскостей $\{00l\}$ определяют базальное межплоскостное расстояние. По изменению межплоскостного расстояния можно судить не только о факте вхождения аниона в структуру СГ РЗЭ, но и о его расположении относительно слоев [122,164]. Однако межплоскостное расстояние может и не изменяться в ходе анионообменной реакции, если размеры обмениваемых анионов хотя бы по одному из направлений близки [161]. Расстояние между слоями оценивают, вычитая из базального межплоскостного расстояния среднюю толщину металл-гидроксидного слоя – 5.5-6.5 Å [111,113,219]. Сравнивая размер аниона с полученным расстоянием между слоями судят о характере расположения аниона

в межслоевом пространстве: образует ли он монослойную или бислойную упаковку, как ориентирован анион относительно металл-гидроксидных слоев и т.п. [135,220].

На рис. 18 представлены зависимости базального межслоевого расстояния для гидроксонитратов РЗЭ и продуктов их анионного обмена с фторидом калия и сульфатом аммония [110]. Интеркаляция фторид-аниона во всех случаях приводит к существенному уменьшению d_{002} . Уменьшение базального межслоевого расстояния вдоль ряда лантанидов можно объяснить увеличением плотности заряда на металл-гидроксидных слоях, а, значит, взаимодействия фторид-анионов с основными слоями слоистого гидроксида РЗЭ. Для слоистых гидросульфатов РЗЭ подобная тенденция наблюдается только у тяжелых лантанидов и иттрия, а для гидроксонитратов и вовсе отсутствует. Увеличение базального межслоевого расстояния для гидроксонитратов иттрия можно объяснить разворотом плоскости нитрат-аниона перпендикулярно основным слоям слоистых гидроксидов РЗЭ [110].

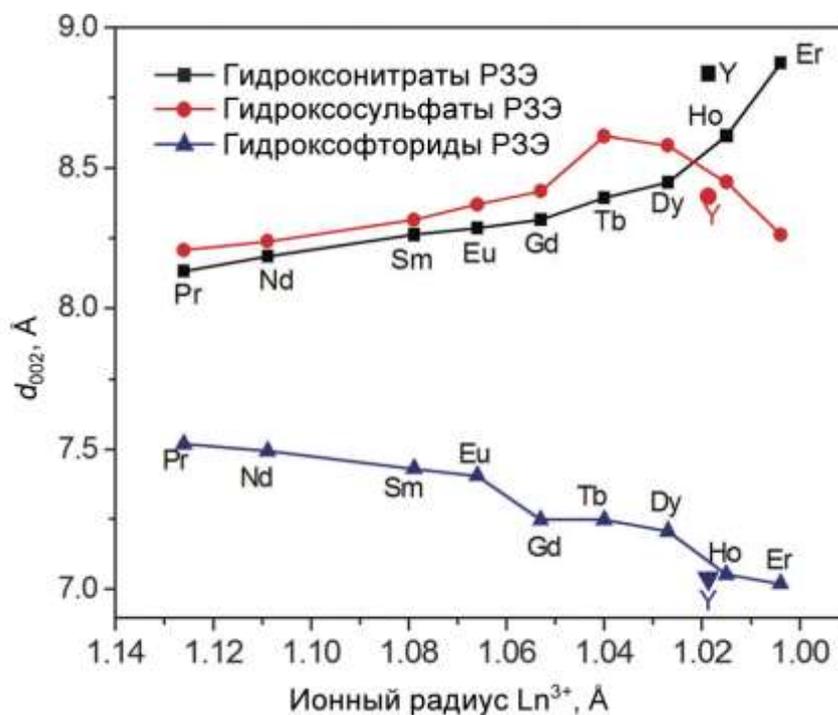


Рис. 18. Значения базального межслоевого расстояния для ряда слоистых гидроксонитратов, гидросульфатов и гидроксофторидов РЗЭ [110].

Анионообменные реакции с СГ РЗЭ осуществляют в водных, водно-спиртовых [171,211,221] и водно-формамидных [198] растворах, содержащих избыток интеркалируемого иона (A^{n-} :СГ РЗЭ = 2-15). Использование органических растворителей обычно обусловлено низкой растворимостью или неустойчивостью солей интеркалируемых кислотных остатков в водной среде. Реакции проводят от получаса до нескольких суток при комнатной температуре или в гидротермальных условиях (70-140°C).

Обычно анионообменные реакции осуществляют в нейтральной среде (pH~7 и выше), когда соответствующая аниону кислота полностью депротонирована. Для анионов многоосновных кислот возможно существование кислых форм анионов, и для интеркаляции каждой из них варьируют pH [201,203]. Изменение соотношения анион:РЗЭ [206] позволяет менять расположение аниона в межслоевом пространстве СГ РЗЭ. Так, анионообменные реакции между слоистым гидроксонитратом европия и Напроксеном, взятыми в различном соотношении, приводили к формированию продуктов с различным межслоевым расстоянием, что может быть связано с различным расположением аниона в межслоевом пространстве (рис. 19) [206].

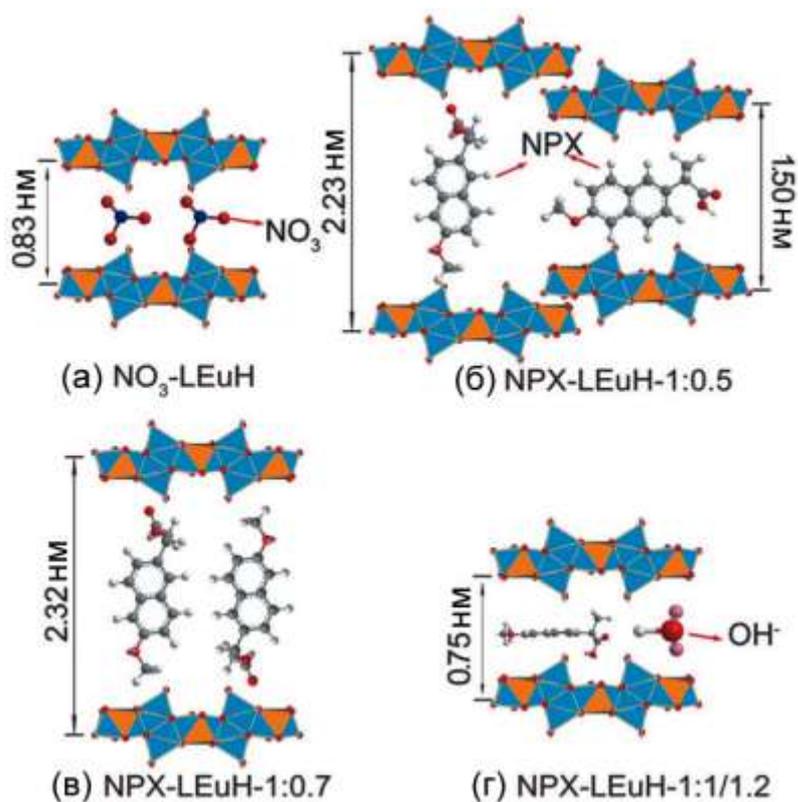


Рис. 19. Схема расположения анионов в продуктах анионного обмена слоистого гидроксонитрата европия (а) с Напроксеном при соотношениях (б) 1:0.5 (с) 1:0.7 и (д) 1:1 [206].

Для СДГ сформулированы основные закономерности, определяющие возможность вхождения анионов в структуру [19,85]. Для СГ РЗЭ подобные исследования не проводились, но их сходство с СДГ позволяет предположить наличие аналогичных закономерностей. В частности, по своей способности участвовать в ионообменных реакциях с СДГ анионы можно расположить в следующей последовательности: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [84,85,110,222]. Для построения такого ряда сравнивают константы равновесия анионообменных реакций, которые определяются из

изотерм сорбции для ионита [223]. Равновесия анионообменных реакций с участием СГ РЗЭ не изучались и при рассмотрении анионообменных реакций ограничиваются рядом способности анионов координироваться к катионам РЗЭ: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NCS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [224]. Отметим, что присутствие карбонат-ионов в начале указанных рядов указывает на их гарантированное присутствие в СГ РЗЭ.

Кинетика анионообменных реакций СГ РЗЭ также практически не изучена; при этом для исследования анионообменных реакций с участием СДГ успешно используются методы твердофазной кинетики [86], которые, по-видимому, должны быть применимы и для СГ РЗЭ. Изучение кинетики ионного обмена для СГ РЗЭ класса LREN-I проводилось методом отбора проб (твердых и жидких) с последующим анализом методами рентгеновской дифракции [225] или высокоэффективной жидкостной хроматографии [203], а также УФ-видимой [206] и люминесцентной спектроскопии [225]. Так, методами рентгенофазового анализа и люминесцентной спектроскопии было показано, что обмен Cl^- на NO_3^- в слоистом гидроксиде гадолиния, легированным тербием или церием, идет в несколько раз медленнее, чем обмен NO_3^- на Cl^- [225]. Методом УФ-видимой спектроскопии была показана высокая скорость деинтеркаляции (91% за 135 мин) (S)-6-метокси- α -метил-2-нафталинацетат-аниона (лекарственный препарат Напроксен) из слоистого гидроксида европия в фосфатном буфере, имитирующем физиологические условия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaH}_2\text{PO}_4$, pH = 6.86) [206]. В аналогичных условиях ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{--NaH}_2\text{PO}_4$, pH = 6.86, 37°C) была определена скорость деинтеркаляции ацетилсалицилат-аниона из слоистого гидроксида тербия (90% за 36 ч) [203]. Различие в скоростях анионообменных реакций фосфат/напроксен и фосфат/ацетилсалицилат предположительно указывает на различия в способности деинтеркалируемых анионов образовывать водородные связи. Кинетический анализ анионообменных реакций был впервые проведен на примере обмена различных лекарственных препаратов (напроксен, диклофенак и ибупрофен) на карбонат-анион в слоистом гидроксиде гадолиния. Описание кинетических кривых было выполнено в рамках модели Аврами-Ерофеева и диффузионной модели Бхаскара [188]. Обе модели хорошо описывают экспериментальные данные, указывая на то, что ионный обмен лимитируется диффузией [188].

В последнее время появляется все больше работ, посвященных синтезу гибридных структур на основе СГ РЗЭ, содержащих два типа анионов [135,136,197,201,207,208,220,226], обладающих разными свойствами. Так, октансульфонат-анион соинтеркалируют с органическими люминофорами [135,226], сенсibilизаторами люминесценции Eu^{3+} [136,197] и лекарственными препаратами [208]. Присутствие октансульфонат-аниона в таких структурах позволяет впоследствии эксфолировать эти

соединения и тем самым переводить их в коллоидную форму. Отметим, что октансульфонат-анион в таких соединениях является структурообразующим, а содержание второго аниона обычно составляет несколько мольных процентов. Описан также слоистый гидроксид РЗЭ ($Gd:Tb_{0.5-x}Eu_x$, $x=0-0.5$), содержащий одновременно объемный люминофор и маленькую молекулу сенсibilизатора (салицилат-анион) [220].

Отметим, что помимо анионообменных реакций для получения слоистых структур с различными анионами в межслоевом пространстве зачастую проводят гидролиз РЗЭ в присутствии интеркалируемого аниона (см. раздел V. Условия формирования и методы синтеза СГ РЗЭ) или самосборку квазидвумерных частиц эксфолиированных СГ РЗЭ. Методы получения таких частиц (эксфолиации) описаны в следующем разделе. На рис. 20 приведена схема синтеза СГ европия, содержащего гетерополианион $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$, включающая этап самосборки [227]. По аналогичной методике были синтезированы СГ европия и гадолиния, модифицированные соединениями молибдена [228]. Соответствующий синтез осуществлялся смешением коллоидных растворов СГ европия и гадолиния с раствором молибдата натрия при различных значениях pH (от 4 до 10). При pH выше 5 образуется соединение состава $Gd_2(OH)_5(MoO_4)_{0.5} \cdot nH_2O$ с соотношением Mo/Gd 0.25. При уменьшении pH до 5 это отношение увеличивается до ~ 1.3 за счет образования СГ гадолиния с гептамолибдат-ионом ($Mo_7O_{24}^{6-}$).

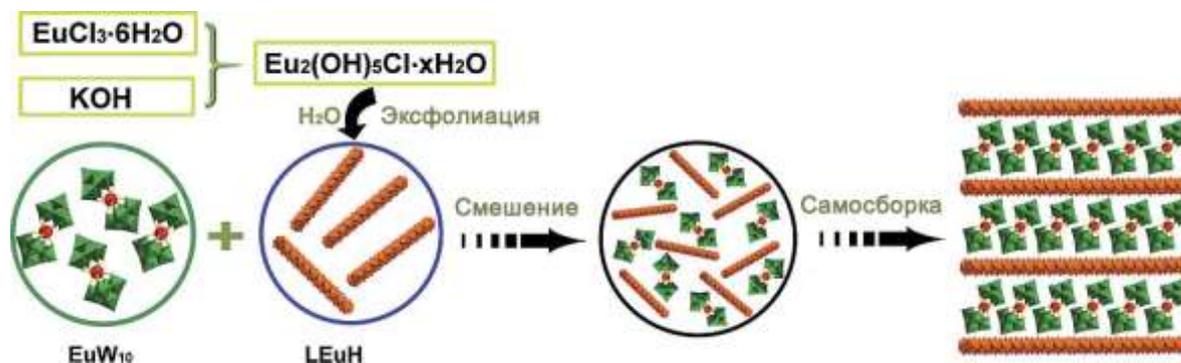


Рис. 20. Схема образования гибридной структуры слоистого гидроксида европия с анионами $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$ [227].

Помимо межслоевого пространства слоистых гидроксидов РЗЭ, модификации может подвергаться их поверхность (в случае эксфолиированных СГ РЗЭ поверхность и межслоевое пространство совпадают). Поверхность СГ РЗЭ модифицируют различными соединениями, включая фолиевую кислоту [229] и 2-теноилтрифторацетон [230]. Фолиевая кислота увеличивает биосовместимость СГ РЗЭ, 2-теноилтрифторацетон эффективно сенсibilизирует люминесценцию Eu^{3+} в слоистом гидроксиде иттрия/европия.

На сегодняшний день известны СГ РЗЭ, содержащие в межслоевом пространстве следующие типы анионов (рис. 21):

1. неорганические анионы: Cl^- [126], Br^- [121], I^- [225], NO_3^- [120], SO_4^{2-} [143], $(\text{CrO}_4)^{2-}$ [176], ClO_3^- [225], MoO_4^{2-} [228];
2. полиоксометаллаты и гетерополианионы: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [228], $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ [231], $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ [227];
3. органические анионы/молекулы: олеат [175], алифатические сульфаты [164], алифатические сульфонаты [164], алифатические карбоксилаты [168] и дикарбоксилаты [122], ацетилацетонаты [230], порфирины [125,162], этиленгликоль и глицерин [171], анионы аминокислот [204], бензолкарбоксилатов [202,219] и более сложных анионов карбоновых и сульфокислот [165];
4. координационные соединения: комплексы карбоксиэтил-замещенного азакраун-эфира с различными катионами [200], комплекс Pd с порфирином [162], комплексы РЗЭ с пиколиновой кислотой [232] и гексафторацетоном [233].

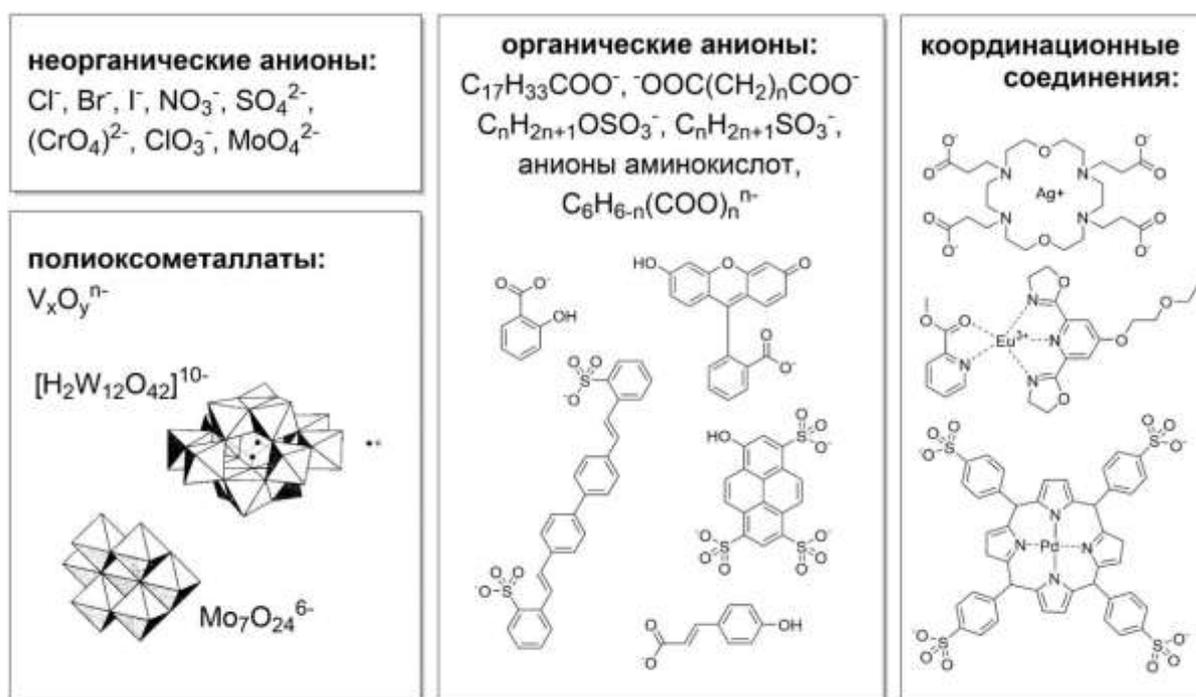


Рис. 21. Примеры анионов различных классов, интеркалированных в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ.

Таким образом, расположение анионов внутри межслоевого пространства СГ РЗЭ определяется размером, формой, зарядом анионов и характером их координации с металл-гидроксидным слоем. Так, додецилсульфат-анионы образуют двухслойную упаковку при координации к металлоцентрам остовных слоев (класс LREN-II) и однослойную – при отсутствии координации (класс LREN-I) [210]. Характером координации можно управлять путем изменения условий проведения анионообменных реакций или за счет использования одностадийных методик синтеза интеркалированных СГ РЗЭ. Отметим, что объемные анионы, имеющие во всех трех измерениях значительные размеры (в частности,

полиоксометаллаты и гетерополианионы), не удастся интеркалировать в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ путем анионообменных реакций; вместо этого используют подходы самосборки [231] и синтеза СГ РЗЭ в присутствии интеркалируемого аниона [211].

1.5.2. Эксфолиация СГ РЗЭ

Многие слоистые соединения склонны к эксфолиации — расщеплению до одноатомных слоев или их пакетов. Наиболее известными примерами таких веществ являются графит, сульфид молибдена и нитрид бора [48,234]. После открытия графена было разработано множество методик эксфолиации, разрушающих слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия в слоистых веществах, начиная от простого механического расщепления до химического воздействия [48,234,235]. Связи между слоями, удерживаемыми на порядок более сильным электростатическим взаимодействием, также можно разрушить. Из слоистых соединений с заряженными слоями наиболее легко эксфолируются катионообменные глины (лапонит, гекторит, монтмориллонит), соседние слои в которых сильно удалены друг от друга и слабо заряжены, поэтому слабо связаны с анионами в межслоевом пространстве. С возрастанием поверхностной плотности заряда в слоях гидроксидов и уменьшением межслоевого расстояния (см. таблицу 2), эксфолиация протекает все сложнее. В случае СДГ и СГ РЗЭ кроме электростатических сил, связывающих анионы и остовные слои, необходимо разрушить еще и водородные связи между остовными слоями и анионами/водой, находящимися в межслоевом пространстве.

Наиболее часто встречающаяся в литературе методика эксфолиации СГ РЗЭ основана на их взаимодействии с формамидом [236]. Для этого в структуру слоистых гидроксонитратов [159] или гидроксохлоридов РЗЭ [236] (рис. 22а) интеркалируют додецилсульфат-анионы [145,236] или осуществляют одностадийный синтез СГ РЗЭ, интеркалированных додецилсульфат-анионами [210], в результате чего формируются слоистые фазы с базальным межплоскостным расстоянием 25-35 Å (рис. 22б). Диспергирование полученного соединения в формамиде (0.5-3 г/л) приводит к увеличению базального межплоскостного расстояния до ~35 Å (рис. 22в) за счет проникновения молекул формамида в межслоевое пространство. Активное перемешивание при 25°C в течение 2-24 ч приводит к полному разрушению слоистой структуры (рис. 22г) и формированию коллоидного раствора. Выход продукта эксфолиации в этой методике составляет не более 50% [236].

Для подтверждения эксфолиации СГ РЗЭ используют данные АСМ и ПЭМ (рис. 22д,е) [159,236]. Толщина формирующихся двумерных частиц составляет порядка 16–17 Å. Это значение превышает кристаллографическую толщину металл-гидроксидного слоя (9.3 Å),

что обусловлено присутствием додецилсульфат-анионов на поверхности частиц [236]. Данные электронной дифракции для двумерных частиц и объемных образцов гидроксохлоридов/нитратов близки между собой (рис. 22ж).

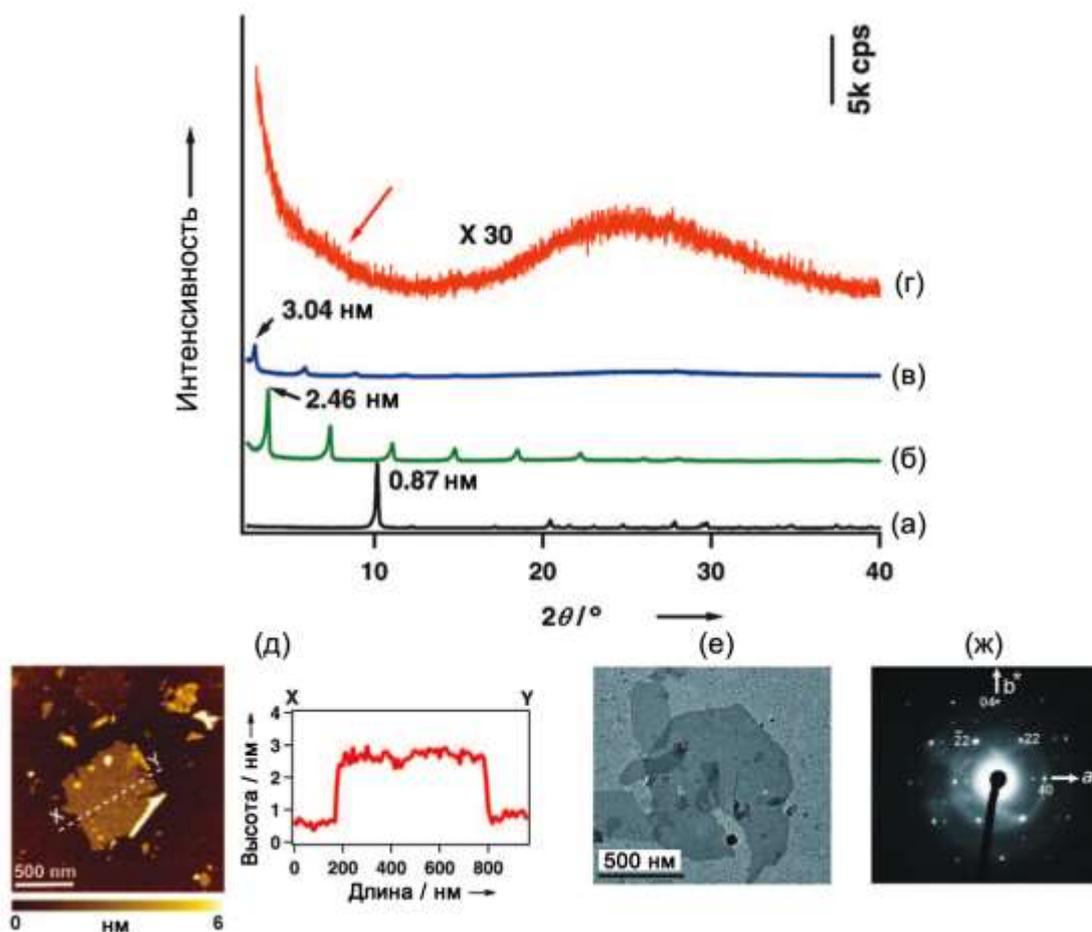


Рис. 22. Рентгенограммы (а) слоистого гидроксохлорида европия, (б) слоистого гидроксида европия, интеркалированного додецилсульфатом натрия, (в) первичного продукта его диспергирования в формамиде и (г) эксфолированного продукта, отделенного центрифугированием. (д) Данные АСМ, (е) ПЭМ и (ж) электронной дифракции для частиц эксфолированного СГ европия [236].

В последнее время методика, основанная на использовании формамида, активно используется для эксфолиации СГ РЗЭ, содержащих одновременно два типа анионов, в качестве одного из которых выступает октансульфонат-анион [135,136,197,207,208] (рис. 23).

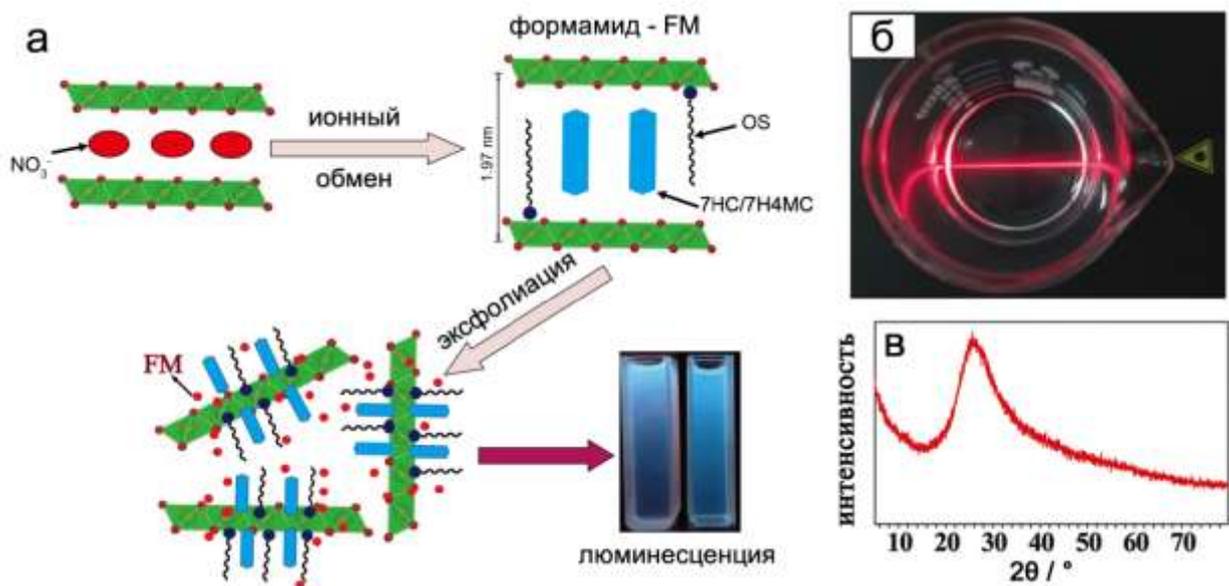


Рис. 23. (а) Схема получения зольей слоистого гидроксида европия, интеркалированного октансульфонат-анионами и производными кумарина (7-гидроксикумарин, 7-гидрокси-4-метилкумарин) [30]. (б) Фотография коллоидного раствора и (в) рентгенограмма и эксфолированного слоистого гидроксида европия, интеркалированного октансульфонат анионами и кумарин-3-карбоксилатом [197].

Исследования долговременной (более нескольких дней) устойчивости зольей СГ РЗЭ в формамиде не проводились, но можно предположить, что формамид будет гидролизываться [237] за счёт наличия воды в составе СГ РЗЭ. Одним из продуктов такого гидролиза является муравьиная кислота [237]. По нашему мнению, она будет активно взаимодействовать с СГ РЗЭ, приводя к образованию формиатов РЗЭ, например $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ [238].

Вторая по частоте упоминаний в литературе методика эксфолиации СГ РЗЭ – эксфолиация в толуоле [175]. Диспергированию в толуоле (часто с использованием ультразвукового воздействия) подвергают СГ РЗЭ, интеркалированные олеат-анионами. Интеркаляция амфифильных ионов в межслоевое пространство СГ РЗЭ позволяет увеличить их базальное межплоскостное расстояние до 47 \AA (рис. 24а,б) и минимизировать электростатическое взаимодействие между заряженными слоями. Взаимодействие с толуолом приводит к сольватации гидрофобных фрагментов интеркалированных анионов и уменьшению Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между ними. Интенсивное перемешивание и ультразвуковая обработка полученной суспензии способствует формированию коллоидных растворов, содержащих эксфолиированные частицы СГ РЗЭ (рис. 24в). Полученные коллоидные растворы стабильны более 1 месяца. Толщина

двумерных частиц по данным АСМ составляет $\sim 50 \text{ \AA}$ (рис. 24г), что сравнимо с базальным межслоевым расстоянием СГ РЗЭ, интеркалированного олеат-анионами, и подтверждает факт эксфолиации. Такие коллоидные растворы могут быть использованы для создания тонких оксидных пленок РЗЭ [124,177,181,239].

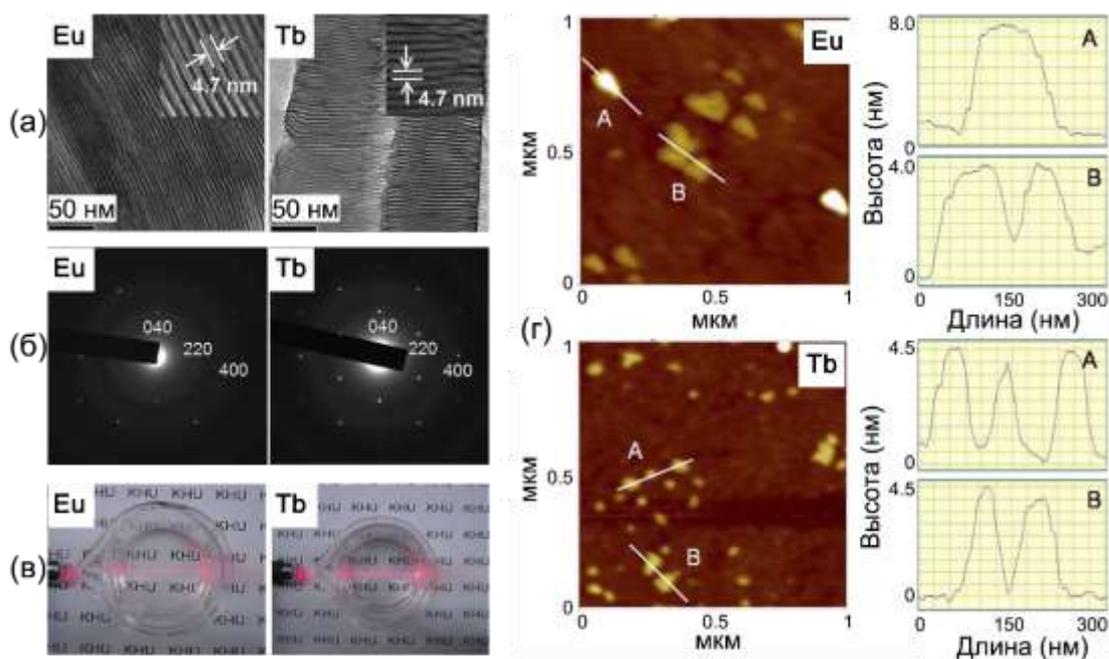


Рис. 24. (а) Данные ПЭМ, (б) электронной дифракции, (в) внешний вид и (г) данные АСМ для эксфолированных слоистых гидроксидов европия (Eu) и тербия (Tb), интеркалированных олеат-анионами [175].

Описаны и другие растворители для эксфолиации СГ РЗЭ [127,128,230], успешно использовавшиеся для эксфолиации слоистых двойных гидроксидов [75]. Описана эксфолиация слоистого гидроксонитрата европия в 1-бутаноле [230]. Слоистый гидроксонитрат состава $Y_{1.9}Eu_{0.1}(OH)_5NO_3 \cdot 2H_2O$ диспергировали в бутаноле (5 г/л) и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Полученный коллоидный раствор (рис. 25а) был стабилен более месяца. По данным АСМ (рис. 25б,в), толщина формирующихся двумерных частиц составила $\sim 1 \text{ нм}$, что указывает на полную эксфолиацию слоистого гидроксида до монослоев.

Эксфолиация СГ РЗЭ также возможна в водных средах.[127,128] Так, в результате диспергирования слоистых гидроксонитратов РЗЭ в 1 М растворе глицина под действием ультразвукового воздействия происходило образование коллоидного раствора с концентрацией до 10 г/л. [127,128]

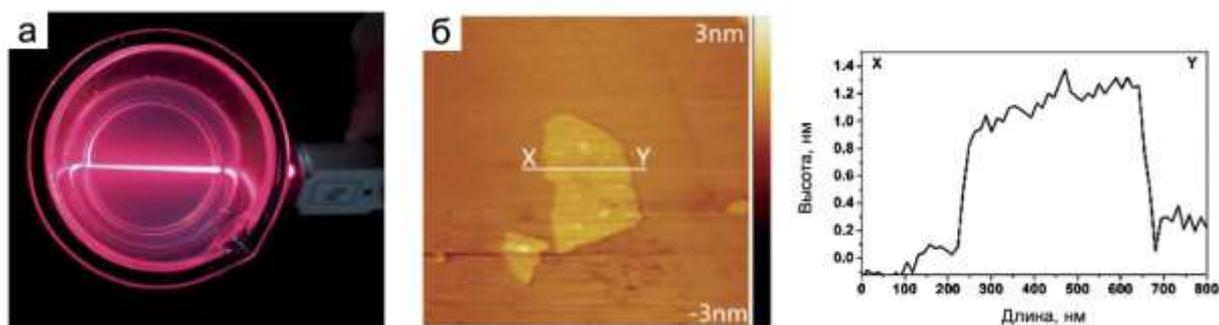
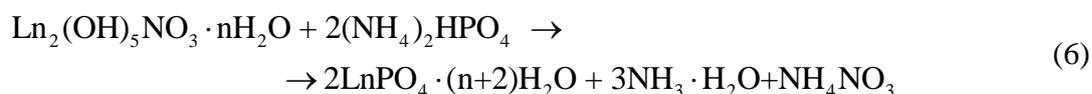


Рис. 25. (а) Фотография коллоидного раствора и (б) данные АСМ частиц слоистого гидроксонитрата состава $Y_{1.9}Eu_{0.1}(OH)_5NO_3 \cdot 2H_2O$, диспергированного в 1-бутаноле [230].

1.5.3. Реакции с участием остовных слоев СГ РЗЭ

СГ РЗЭ выступают прекурсорами для получения других соединений РЗЭ, включая фториды, фосфаты, пероксо- и оксосоединения. Реакции образования указанных соединений идут либо по топотактическому механизму, либо путем растворения – переосаждения. Топотактические превращения позволяют более надежно контролировать фазовый состав и микроструктуру образующихся соединений. Кроме того, в таких реакциях сохраняется соотношение и гомогенность распределения катионов РЗЭ, характерная для смешанных слоистых гидроксидов РЗЭ.

Для получения фосфатов РЗЭ слоистые гидроксиды РЗЭ подвергают взаимодействию с водными растворами фосфатов, включая NaH_2PO_4 [240], $(NH_4)_2HPO_4$ [224]. Кроме того, взаимодействие с фосфатным буфером ($Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$) используют для деинтеркаляции лекарственных средств из структуры СГ РЗЭ [203,206]. Реакцию, описывающую соответствующие взаимодействия на примере $(NH_4)_2HPO_4$ и слоистого гидроксонитрата иттрия, можно представить в виде следующей схемы [224]:



В результате реакции образуется фосфат иттрия, а именно его гексагональная модификация *h*- YPO_4 со структурой рабдофана (рис. 26а). Предполагается, что взаимодействие реализуется по топотактическому механизму, при котором плоскости [001] СГ РЗЭ, имеющие псевдогексагональное расположение катионов иттрия, переходят в плоскости [0001] гексагонального фосфата иттрия [240]. Интересно, что при взаимодействии аморфного гидрокарбоната иттрия с гидрофосфатом аммония происходит формирование тетрагональной модификации фосфата иттрия *t*- YPO_4 (рис. 26б).

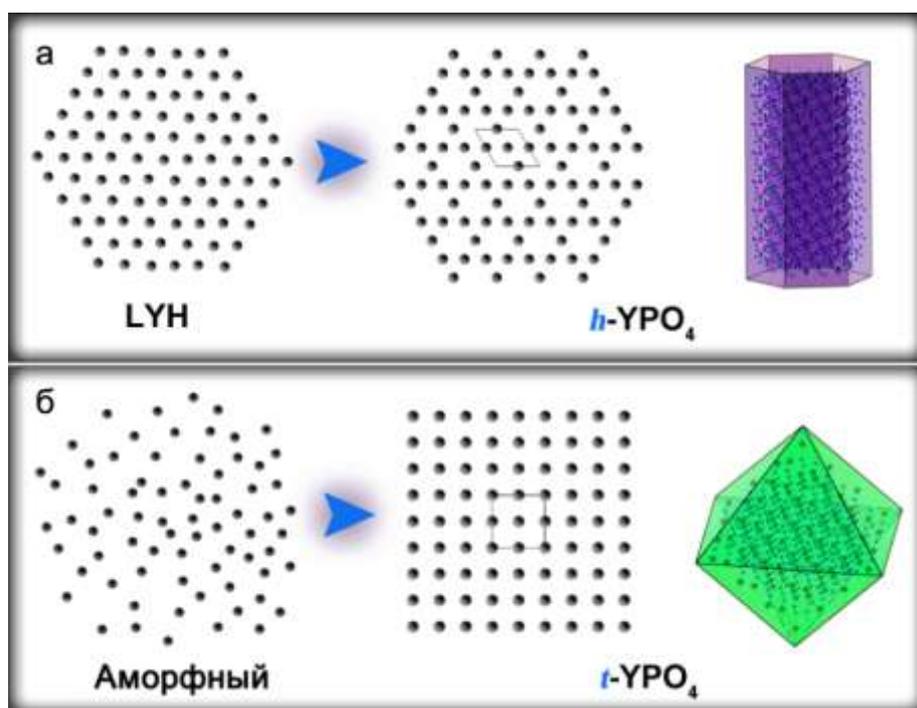
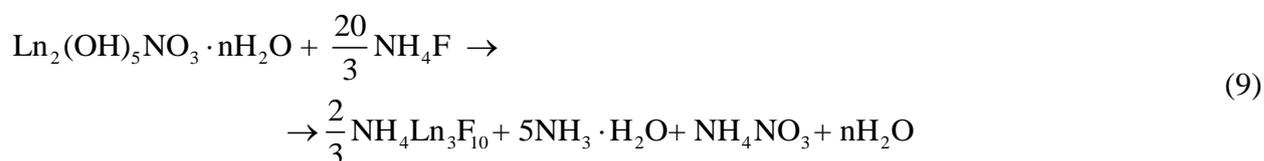


Рис. 26. Схемы топотактического превращения (а) слоистого гидроксонитрата иттрия (LYH) в гексагональный фосфат иттрия (*h*-YPO₄) и (б) образования тетрагонального фосфата иттрия (*t*-YPO₄) из аморфного гидроксокарбоната иттрия [240].

Фторирование слоистых гидроксидов РЗЭ было впервые рассмотрено на примере взаимодействия слоистых гидроксонитратов РЗЭ (Y/Eu и Y/Yb/Er) с водными растворами NH₄F при комнатной температуре [160]. Состав продукта реакции напрямую зависел от соотношения F:РЗЭ [160]:



При мольном соотношении F/РЗЭ = 3 взаимодействие между слоистыми гидроксонитратами РЗЭ и NH₄F приводит к формированию слоистого гидроксофторида РЗЭ по реакции (7). Дальнейшее увеличение соотношения F/РЗЭ до 6 приводит к аморфизации слоистого гидроксида, что связано с разрушением слоистой структуры в

результате замещения гидроксогрупп фторидом. При соотношении F/PЗЭ = 7 происходит образование гексагонального гидроксофторида PЗЭ $\text{Ln}(\text{OH})_{1.57}\text{F}_{1.43}$ по реакции (8). Дальнейшее увеличение соотношения F/PЗЭ приводит к образованию двойных фторидов аммония и PЗЭ по реакциям (9) и (10). Отжиг смешанных фторидов аммония и PЗЭ приводит к образованию чистых фторидов PЗЭ.

Для получения оксосоединений слоистые гидроксиды PЗЭ подвергают термической обработке, при которой протекают реакции разложения с разрушением слоистой структуры. Слоистые гидроксонитраты выступают прекурсорами оксидов PЗЭ [211], слоистые гидроксохлориды – оксохлоридов PЗЭ [185,241] и оксидов PЗЭ [126,174,196,242], слоистые гидроксосульфаты – оксосульфатов PЗЭ [243]. Также термической обработке подвергают СГ PЗЭ, содержащие несколько анионов; например, небольшая примесь сульфата в слоистом гидроксонитрате иттрия обеспечивает лучшую спекаемость керамики на основе оксида иттрия [167].

Термолиз слоистых гидроксонитратов класса LREN-I включает три основных стадии [45]:

1. Потеря физически связанной воды и воды из межслоевого пространства (до 200°C). Эта стадия может включать переход высокогидратированной фазы СГ PЗЭ в низкогидратированную.
2. Удаление химически связанной воды и нитрат-ионов (а также примеси карбонат-ионов) преимущественно по механизму пирогидролитического разложения в диапазоне температур 200-400°C.
3. Удаление нитрат-ионов преимущественно по механизму пиролиза в диапазоне температур 400-700°C с образованием оксидов PЗЭ.

В качестве промежуточных продуктов разложения гидроксонитратов класса LREN-I выступают $\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$), $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$) и $\text{Ln}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Yb}$) [35]. В случае гидроксонитратов класса LREN-II разложение протекает аналогично, однако промежуточными продуктами разложения являются LnONO_3 ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) и $\text{Ln}_4\text{O}_5\text{NO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Yb}$) [35].

Микроструктура слоистых гидроксонитратов часто сохраняется в процессе их термического разложения. Этот эффект используют для получения оксидов PЗЭ с заданной формой частиц. Так, синтез слоистых гидроксидов гомогенным гидролизом в присутствии додецилсульфат-аниона приводит к формированию конусообразных частиц [211]. Для получения из них частиц оксидов аналогичной формы, их интеркалируют нитрат-анионом и подвергают термической обработке [211].

Наиболее интересными прекурсорами для получения оксидов РЗЭ являются тонкие (до 10 нм) пластинчатые частицы слоистых гидроксонитратов [184,244], гидроксохлоридов [126,174,196] и эксфолированных гидроксидов РЗЭ, содержащих олеат-анионы [124,177,239]. Термическая обработка плёнок, состоящих из таких частиц, приводит к образованию ориентированных вдоль направления [111] плёнок соответствующих оксидов. Предполагается, что переход СГ РЗЭ в оксид происходит по квази-топотактическому механизму, при котором ионы РЗЭ в плоскости (001) слоистого гидроксида переходят в плоскость (111) оксида, при этом взаимное расположение ионов РЗЭ в ходе термической обработки меняется незначительно (рис. 27) [126].

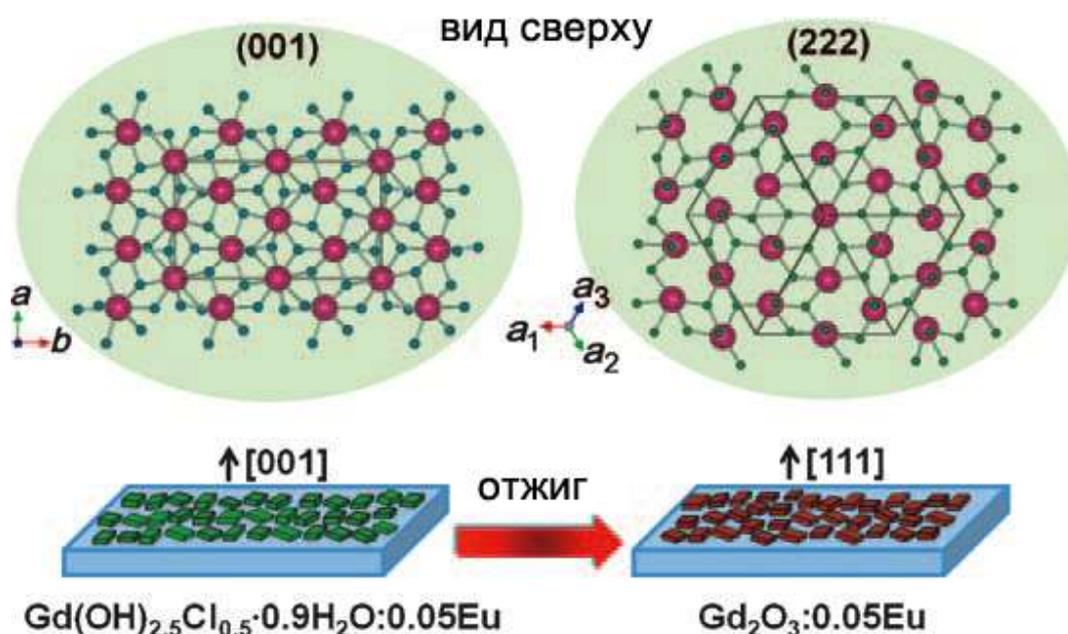


Рис. 27. Изображения кристаллографических плоскостей (001) для $\text{Gd}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}:0.05\text{Eu}$ и (222) для кубического $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.05\text{Eu}$ и схема трансформации пленки $\text{Gd}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}:0.05\text{Eu}$ в пленку $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.05\text{Eu}$ (катионы РЗЭ обозначены красным цветом, ОН-группы – синим, а атомы кислорода – зелёным) [196].

Если для слоистых гидроксонитратов схема термического разложения зависит от исходной кристаллической структуры и типа РЗЭ, то для гидроксохлоридов РЗЭ нагревание до 600-700°C в большинстве случаев (Y, La-Dy) приводит к образованию фазы оксохлоридов РЗЭ LnOCl структурного типа PbFCl [152,241]. При этом большинство оксохлоридов, полученных таким образом, при контакте с водой способны вновь образовывать фазы слоистых гидроксидов РЗЭ (рис. 28) [152,245,246]. Подобное поведение характерно и для СДГ и называется «эффектом памяти». В результате гидролиза

оксохлоридов РЗЭ также возможно получение СГ РЗЭ с заданным анионным составом, в том числе с органическими анионами [245].

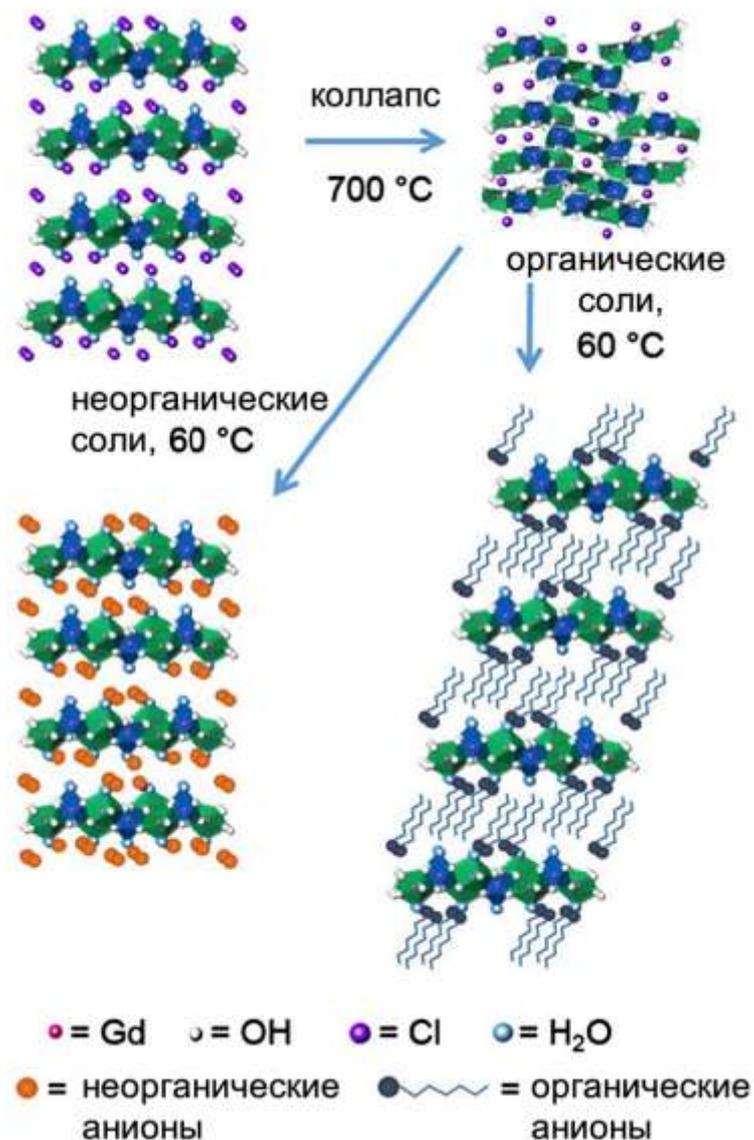
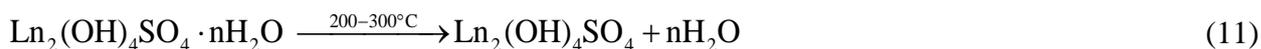


Рис. 28. Схема восстановления кристаллической структуры слоистого гидроксохлорида гадолиния после отжига при 700°C и последующего гидролиза в растворах солей с неорганическими и органическими анионами [245,246].

Термическое разложение гидросульфатов РЗЭ класса LREN-II $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ подробно изучено, поскольку они являются прекурсорами соединений состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (в случае разложения в восстановительной атмосфере) и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, являющимися эффективными люминофорами [138,187,243,247,248]. Разложение гидросульфатов РЗЭ на воздухе протекает через три основные стадии: дегидратацию (200-300°C),

дегидроксилирование (300-400°C) и десульфуризацию (1200-1450°C), которые можно представить следующими реакциями [138,243]



Температура дегидроксилирования вдоль ряда РЗЭ увеличивается (360-402°C), а десульфуризации – уменьшается (1450-1223°C) (рис. 29) [247].

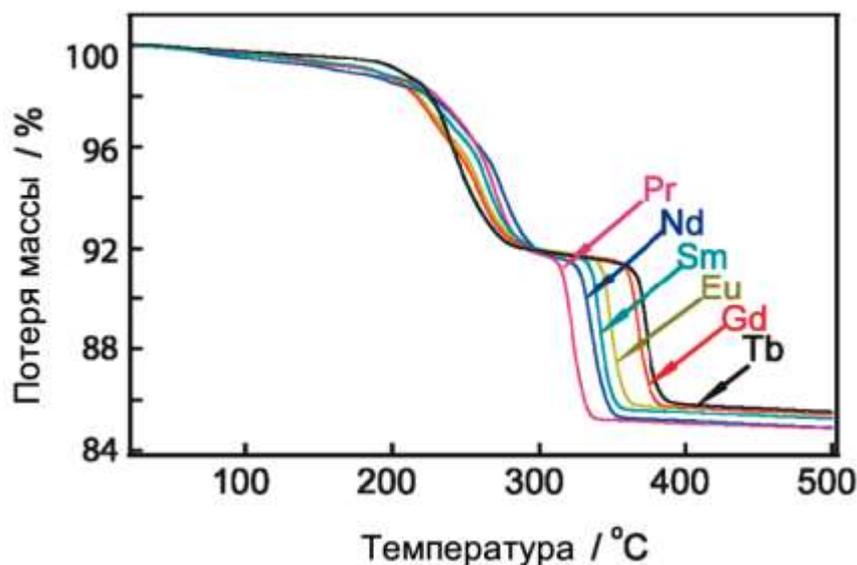
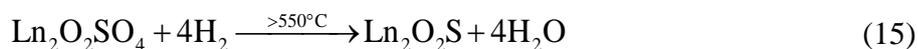


Рис. 29. Данные термогравиметрического анализа $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Tb}$) [243].

Для получения оксосульфидов РЗЭ из слоистых гидроксохлоридов отжиг проводят в токе водорода при 1200°C [138,187,247]. Схему соответствующей реакции можно представить следующим образом [138]:



В процессе разложения слоистых гидроксосульфатов РЗЭ с образованием оксосоединений РЗЭ микроструктура не сохраняется (рис. 30), поскольку газовыделение приводит к разрушению пластинчатых частиц и образованию округлых частиц меньшего размера. С повышением температуры обработки происходит спекание этих частиц [187,247,248].

Интеркаляция органических анионов в СГ РЗЭ может увеличивать термическую стабильность интеркалируемых анионов [199,203,206–208,249]. Так, после интеркаляции молекул аспирина [203] и напроксена [206] в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ происходил сдвиг первой стадии их термического разложения на 2 и 5°C, соответственно.

При этом общий ход кривой термического разложения после интеркаляции существенно образом меняется по сравнению с ходом кривой термического разложения калиевой или натриевой соли интеркалируемого аниона [207,208].

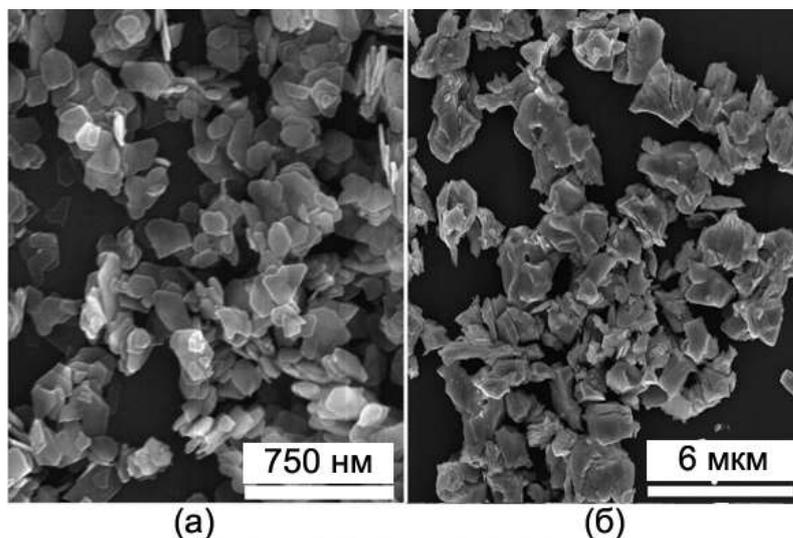


Рис. 30. Микрофотографии образцов, полученных отжигом $(La_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_4SO_4 \cdot 2H_2O$ при температурах (а) 400 и (б) 1300°C [248].

Структурные и морфологические особенности СГ РЗЭ используют для проведения направленного твердофазного синтеза различных соединений [250,251]. Так, использование гидроксонитрата иттрия в качестве прекурсора для синтеза $CuYO_2$ позволило существенно упростить процедуру, снизить температуру (с 1000 до 900°C) и длительность (с 10 до 4 часов) синтеза. Кроме того, предложенная методика позволяет получать определенный 3R-политип слоистой структуры $CuYO_2$, что обусловлено близостью структур $CuYO_2$ и слоистого гидроксида иттрия [250]. Твердофазные реакции могут также использоваться для получения композитных неорганических материалов, в т.ч. со сложной пространственной организацией. Так, термическая обработка эксфолированного слоистого гидроксида гадолиния, нанесенного на микросферы диоксида кремния, поверхность которого модифицирована метилфосфонат-группами, позволила получить композитный материал, представляющий собой сферы диоксида кремния, покрытые наночастицами фосфата гадолиния, легированного европием (рис. 31) [251].

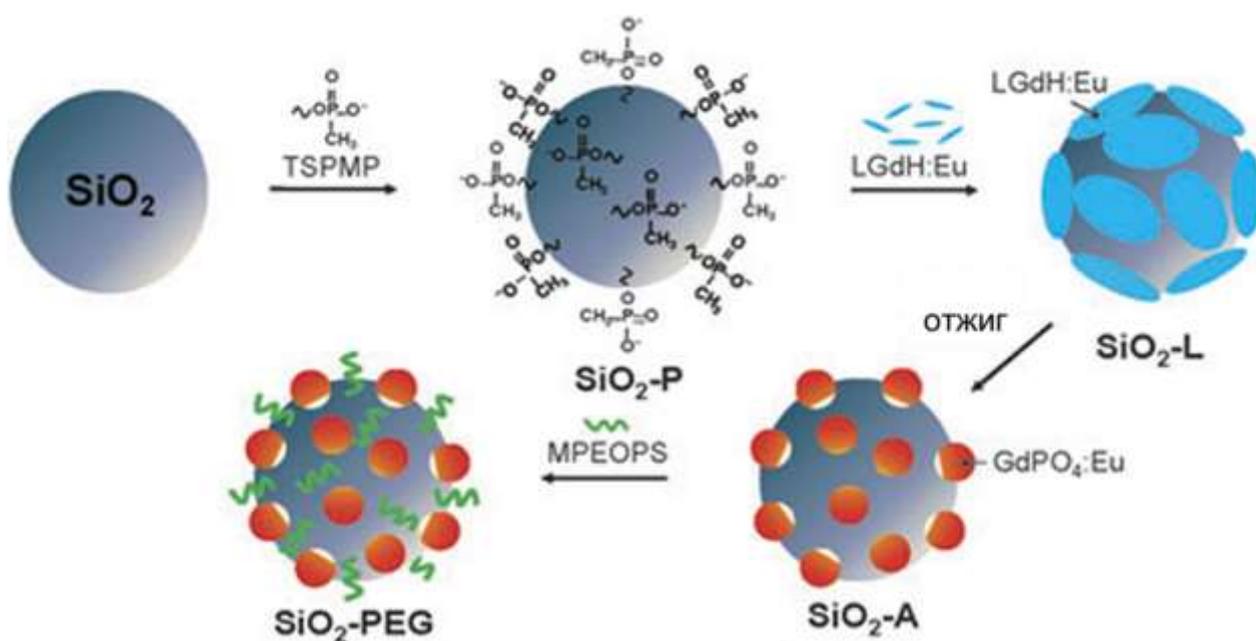


Рис. 31. Схема получения композитного материала на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц фосфата гадолиния, легированного европием [251].

1.6. Люминесцентные и магнитные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ

1.6.1. Люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ

Все лантаниды, за исключением Lu^{3+} , имеют излучательные f-f переходы (рис. 32), энергия которых лежит в УФ (Gd^{3+}), видимой (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Tm^{3+}) или ближней инфракрасной части спектра (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}) [252]. Некоторые лантаниды могут излучать как в видимой, так и в инфракрасной области спектра (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+}). Переходы с излучательных уровней могут вызывать как флюоресценцию (разрешенную по спину), так и фосфоресценцию (запрещенную по спину) лантанидов [252]. Поскольку f-орбитали лантанидов экранированы и практически не участвуют в образовании химических связей, геометрия последних остается неизменной в основном и возбужденном состоянии. Это обуславливает отличительные особенности люминесценции лантанидов: узость полос и большую величину Стоксова сдвига (при собственном возбуждении). Следует также отметить, что наиболее интенсивные излучательные переходы (электродипольной природы), наблюдающиеся у лантанидов, запрещены правилами отбора. Однако в кристаллическом поле эти запреты частично снимаются за счёт смешения волновых функций 4f электронов. [252].

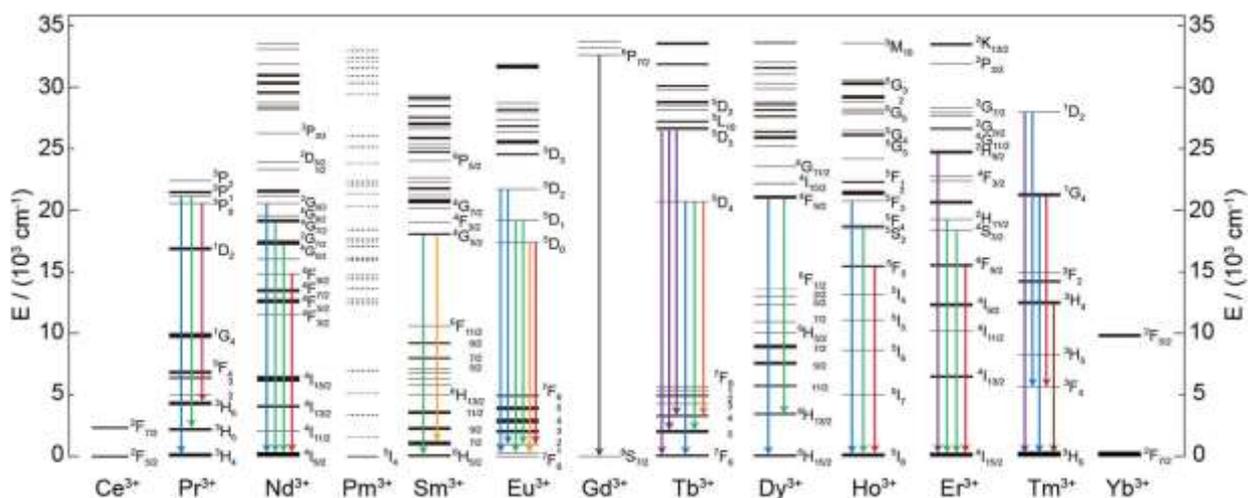


Рис. 32. Диаграмма Дике для люминесцирующих катионов лантанидов (III). Стрелками показаны наиболее часто наблюдаемые f-f излучательные переходы лантанидов [253].

При собственном возбуждении лантанидов эффективность их перехода в возбуждённое состояние достаточно мала из-за низких значений их коэффициентов экстинкции ($\epsilon < 12.5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$) [254]. Для увеличения эффективности свечения лантанидов используется принцип передачи возбуждения на катион лантанида не напрямую, а через органический лиганд, обладающий высоким коэффициентом экстинкции. Такой подход называют сенсбилизацией люминесценции или «антенным эффектом» [252,254]. Существуют также подходы, основанные на сенсбилизации катиона лантанида катионами переходных элементов [252], катионами других лантанидов [252] и возбуждении через полосы с переносом заряда [255].

Люминесцентные свойства СГ РЗЭ изучены в первую очередь для соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} , наиболее интенсивные полосы люминесценции которых лежат в видимой области спектра (красной для европия, зеленой для тербия). Встречаются работы, в которых описаны люминесцентные материалы на основе СГ РЗЭ с катионами Dy^{3+} [210] и Ce^{3+} [125]. Кроме того, широко исследовано влияние анионного состава на люминесцентные свойства СГ РЗЭ, начиная от простых неорганических анионов (хлорид, нитрат) до более сложных неорганических (полиоксометаллаты) и органических (ароматические карбоксилаты).

На рис. 33 представлены спектры испускания и люминесценции слоистых гидроксохлоридов Eu и Tb . В спектрах люминесценции присутствуют характерные для Eu^{3+} и Tb^{3+} полосы переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) и ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 3-6$), соответственно. Штарковское расщепление и интенсивность этих полос указывают на centrosymmetric position лантанида в низкосимметричном окружении, что хорошо согласуется с кристаллографическими данными (точечные группы C_1 и C_{4v} для катиона лантанида) [91].

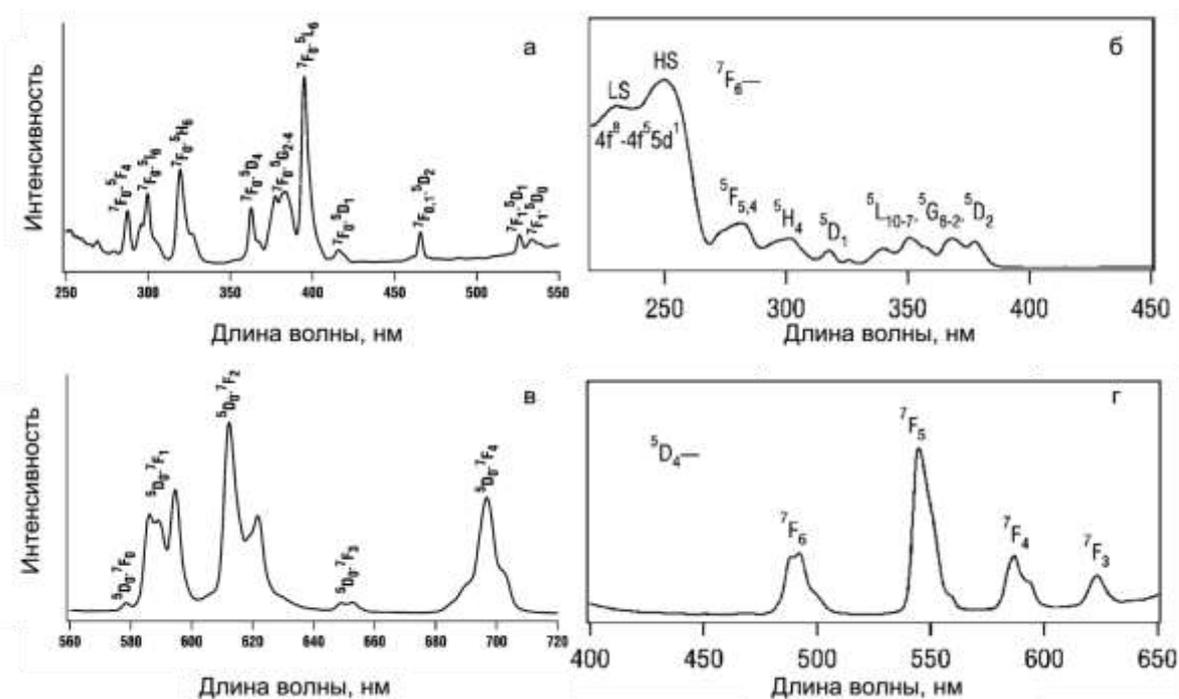


Рис. 33. Спектры возбуждения (а,б) и испускания (в,г) слоистых гидроксохлоридов европия (а,в) [113] и тербия (б,г) [111].

Для слоистых гидроксонитратов РЗЭ, содержащих европий и тербий, наблюдаются некоторые отличия в характере люминесценции по сравнению со слоистыми гидроксохлоридами РЗЭ [225]. Так, в случае слоистого гидроксонитрата тербия в спектре возбуждения пропадают полосы $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ перехода (250-300 нм), что обусловлено наличием полосы поглощения нитрата в этой области, играющего роль фильтра возбуждающего излучения [225].

Исследованы люминесцентные свойства СГ РЗЭ, интеркалированных (или поверхностно-модифицированных) анионами F^- [160], SO_4^{2-} [243], $Mo_7O_{24}^{6-}$ [228], $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ [231] и VO_4^{3-} [256]. Фторид- и сульфат- анионы входят в координационное окружение РЗЭ, замещая собой гидроксогруппы и воду, что приводит к меньшему тушению люминесценции катионов РЗЭ и большей ее интенсивности [257]. В случае полиоксо- и оксосоединений может наблюдаться сенсбилизация люминесценции РЗЭ через полосы с переносом заряда. Подобные гибридные соединения ранее были получены и для слоистых двойных гидроксидов [258–260].

Интенсивность люминесценции слоистого гидроксида европия, интеркалированного $Mo_7O_{24}^{6-}$, значительно увеличивается по сравнению с исходным слоистым гидроксохлоридом европия (см. рис. 34) [228]. При этом интенсивность перехода 5D_0 - 7F_2 (при возбуждении на 394 нм) сравнима с коммерческим люминофором $Y_2O_3:Eu$ (при

возбуждении на 260 нм). На спектре поглощения гибридного соединения, помимо узких интенсивных полос f-f переходов иона Eu^{3+} , появляется широкая полоса около 287 нм. При возбуждении на этой длине волны также наблюдается излучательный переход ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ на 613 нм. Появление полосы в УФ-области спектра поглощения связано с переносом энергии с гептамолибдат-аниона на Eu^{3+} за счет образования ковалентной связи между атомом европия и атомами кислородами аниона $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Аналогичный эффект сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} наблюдался для СГ РЗЭ, интеркалированных $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ [231] и $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ [227].

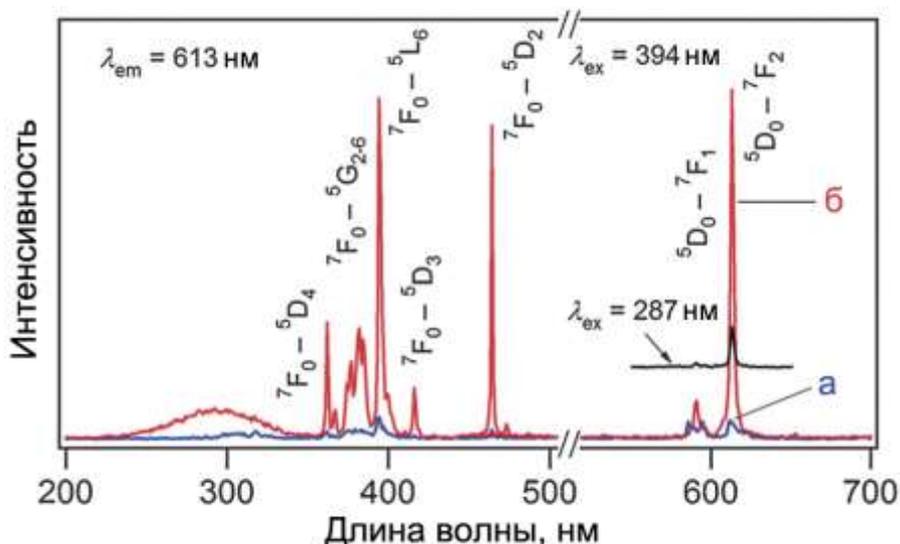


Рис. 34. Спектры испускания и поглощения СГ европия, содержащего в межслоевом пространстве анионы (а) Cl^- и (б) $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [228].

Механизм сенсбилизации люминесценции РЗЭ органическими лигандами обычно представляют следующим образом (рис. 35). Лиганд переходит в синглетное возбужденное состояние. Затем, в процессе интерконфигурационной конверсии, лиганд переходит в триплетное возбужденное состояние. С триплетного уровня лиганда энергия возбуждения передается на излучательный уровень лантанида. В этом процессе также могут участвовать переходы с переносом заряда.

В качестве лигандов, сенсбилизующих люминесценцию РЗЭ, могут выступать β -дикетонаты, ацилпиразолонаты, фосфорилфеноляты, комплексы с основаниями Шиффа и ароматические карбоксилаты [254]. К сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} в СГ РЗЭ приводит интеркаляция анионов следующих органических кислот: бензойной [212,261], бензол-1,3,5-трикарбоновой [202,205], бифенил-2,2'-дикарбоновой [205], бифенил-4-карбоновой [219], 1,4-бензолдикарбоновой [198,199,219,225], бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой [202] и 2-нафталинкарбоновой [225] кислот. Для

сенсibilизации люминесценции Tb^{3+} в СГ РЗЭ интеркалируют анионы бензойной [261], 2-аминобензойной [249], 1,4-бензолдикарбоновой [225], 2-гидроксибензойной [220] и 2,2'-(((2,4,6-триметил-1,3-фенилен)ди(метилен))ди(окси))добензойной [165,221] кислот. Большинство из перечисленных анионов относится к классу ароматических карбоксилатов, образующих с Tb^{3+} и Eu^{3+} люминесцентные комплексы [254], которые известны своей высокой стабильностью и интенсивной люминесценцией. Кроме того, люминесцентные свойства карбоксилатов лантанидов легко менять путем внедрения заместителей и гетероатомов в ароматический цикл лиганда [254]. Для комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} существует эмпирическое правило Латва, согласно которому для эффективной сенсibilизации

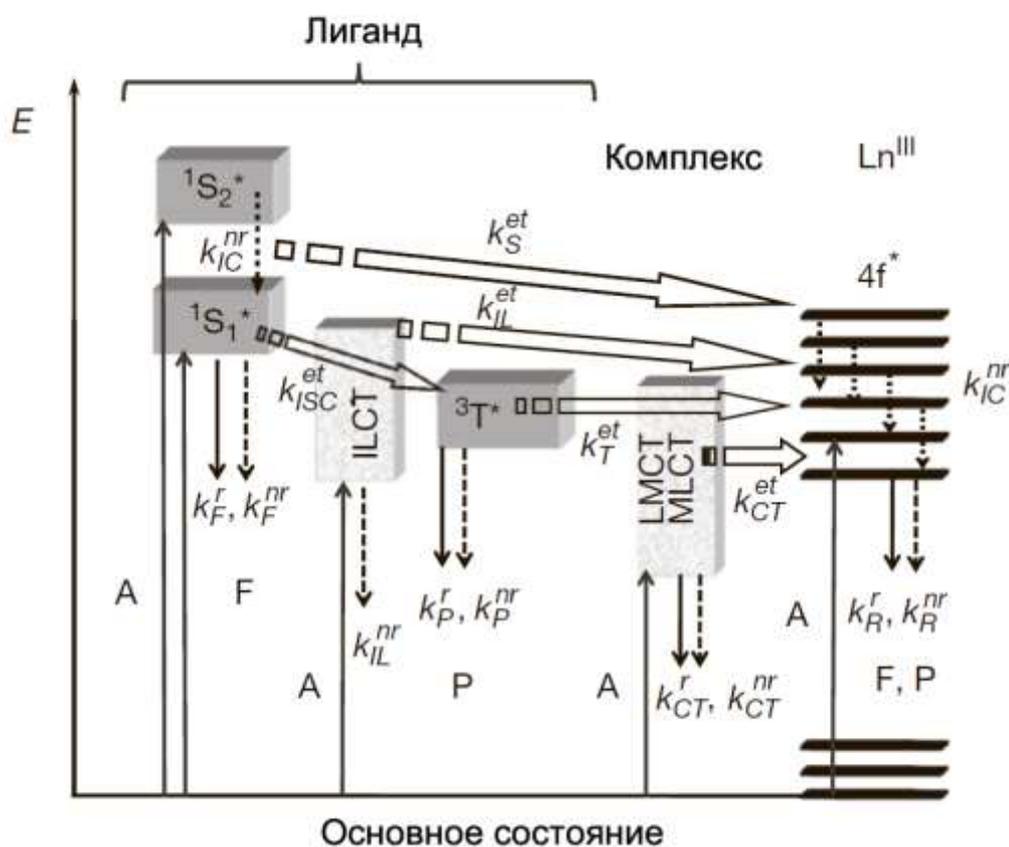


Рис. 35. Схема поглощения, переноса, испускания (сплошная линия) и диссипации (пунктирная линия) энергии в комплексах лантанидов. 1S^{*} или S – синглетное состояние, 3T^{*} и T – триплетные состояния, А – поглощение, F – флуоресценция, P – фосфоресценция, k – константа скорости, r – излучательный переход, nr – безызлучательный переход, IC – внутренняя конверсия, ISC – интеркомбинационная конверсия, ILCT – перенос заряда между лигандами, LMCT – перенос заряда с лиганда на металл, MLCT (CT) – перенос заряда с металла на лиганд [252].

люминесценции триплетный уровень лиганда должен находиться выше (на ~ 2500 - 3500 см^{-1} для Eu^{3+} и на ~ 2500 - 4000 см^{-1} для Tb^{3+}) возбужденного состояния лантанида ($E(^5D_0 \text{Eu}^{3+}) = 17200 \text{ см}^{-1}$ и $E(^5D_4 \text{Tb}^{3+}) = 20400 \text{ см}^{-1}$) [254]. Указанное правило применимо не только для комплексов лантанидов, но и для СГ РЗЭ, содержащих катионы Tb^{3+} и Eu^{3+} . Так, более близкое расположение триплетного уровня 4-бифенилкарбоксилата (22083 см^{-1}) по сравнению с уровнем терефталата (25160 см^{-1}) к 5D_0 излучательному уровню Eu^{3+} (17250 см^{-1}) способствует увеличению интенсивности и времени жизни люминесценции европия (от 0.166 до 0.433 мс) (рис. 36) [219]. Аналогичная ситуация наблюдается для тербия в ряду терефталат-, 1,3,5-фенилтрикарбоксилат- и 1,2,4,5-фенилтетракарбоксилат-анионов. Величины интенсивности люминесценции в этом ряду соотносятся как 1:5:12, а времена жизни люминесценции равны 0.32, 0.58 и 0.64 мс, соответственно [262].

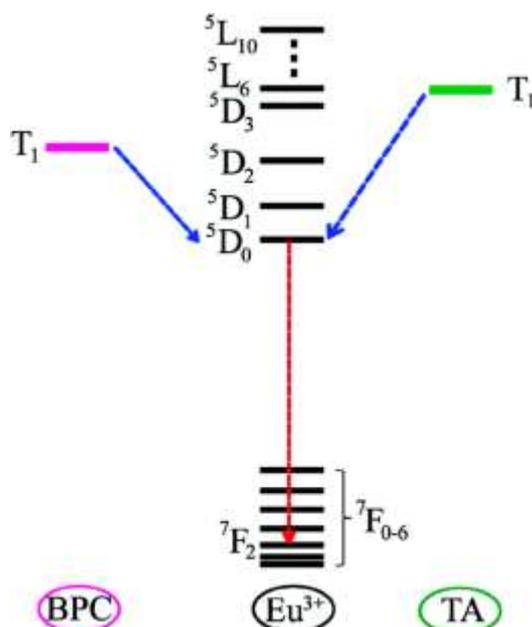


Рис. 36. Схема передачи энергии с триплетных уровней терефталат- (ТА) и 4-бифенилкарбоксилат- (ВРС) анионов на f-излучательные уровни Eu^{3+} [219].

Оптические свойства анионов существенно меняются в результате интеркаляции в структуру слоистых гидроксидов РЗЭ. Часто наблюдается сдвиг их полос поглощения и усиление фосфоресценции. Последний эффект наиболее ярко выражен для анионов, интеркалированных в слоистые гидроксиды РЗЭ, которые содержат парамагнитный катион гадолиния [220]. Полосы возбуждения многих лигандов в составе СГ РЗЭ сдвигаются по сравнению с полосами возбуждения для аналогичных комплексов. Так, для терефталатов РЗЭ, содержащих европий, край полосы возбуждения находится при $\sim 325 \text{ нм}$, а для СГ РЗЭ смещается до 300 нм [198]. Причиной таких отличий может являться нарушение правила Каши для терефталат-аниона в составе слоистых гидроксидов РЗЭ, когда перенос энергии

осуществляется не с низшего возбужденного уровня терефталат-аниона. Соответственно, интересной и практически значимой задачей представляется определение положения триплетных уровней и коэффициентов экстинкции для ароматических анионов, интеркалированных в слоистые гидроксиды РЗЭ. По-видимому, механизм передачи энергии с аниона-сенсбилизатора на излучательные уровни европия и тербия отличается от механизма, описанного для соответствующих комплексов РЗЭ. Изменение механизма сенсбилизации может происходить из-за увеличения расстояния между катионом РЗЭ и карбоксилат-анионами в СГ РЗЭ по сравнению с молекулярными комплексами, а также экранированием катиона РЗЭ гидроксогруппами. Перенос энергии в этом случае может происходить либо по многоступенчатому обменному механизму [219], либо по механизму Ферстера (за счет кулоновского взаимодействия) [254].

Интересной отличительной особенностью люминесцентных свойств СГ РЗЭ, непосредственно обусловленной их структурой, является возможность внутрислоевого и межслоевого переноса энергии между катионами РЗЭ, например $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ и $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$. Так, в твердых растворах, содержащих Tb^{3+} и Eu^{3+} , часто проявляется эффект сенсбилизации люминесценции катиона Eu^{3+} катионом Tb^{3+} [131,220]. Подобный эффект характерен также для фторидов [263], некоторых оксосоединений [264] и металл-органических полимеров РЗЭ [265]. Для увеличения интенсивности люминесценции и времени жизни возбужденного состояния Eu^{3+} и Tb^{3+} снижают концентрацию активных центров Eu^{3+} и Tb^{3+} посредством синтеза твердых растворов с иттрием [129–131,198] или гадолинием [165,220,225]. Катион гадолиния, в сравнении с иттрием, обеспечивает более эффективное (по сравнению с собственным поглощением европия) возбуждение люминесценции Eu^{3+} через переход ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_1$ Gd^{3+} (273 нм) [91]. Использование гадолиния позволяет также существенно повысить квантовый выход люминесценции за счет стабилизации возбужденного триплетного уровня аниона (рис. 37) [254].

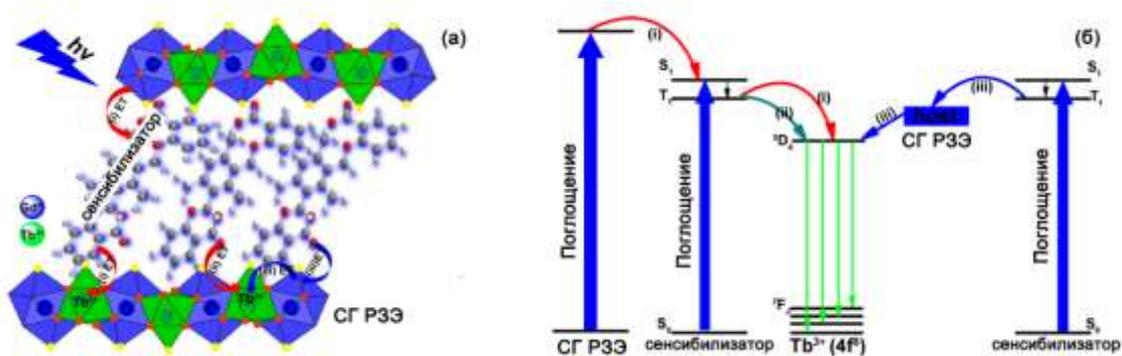


Рис. 37. (а) Строение сенсбилизированного слоистого гидроксида гадолиния, легированного тербием, и (б) механизм переноса энергии в этом материале [165]. ET – перенос электрона.

На примере твердых растворов слоистых гидроксидов Eu^{3+} с Tb^{3+} с различным межслоевым расстоянием показано, что перенос энергии с катиона Tb^{3+} на катион Eu^{3+} происходит преимущественно не внутри слоя (где энергия возбуждения диссипирует на гидроксогруппах), а между слоями (рис. 38а) [266]. Таким образом, меняя межслоевое расстояние слоистых гидроксидов, можно контролировать перенос энергии между РЗЭ, что будет приводить к изменению спектра люминесценции, что можно использовать в качестве аналитического сигнала в сенсорных устройствах.

Перенос энергии может также осуществляться между катионами РЗЭ, находящимися в октаэдрических металл-гидроксидных слоях, и комплексами РЗЭ, интеркалированными в межслоевое пространство слоистых гидроксидов [232,233]. Так, описан перенос энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ с комплекса тербия с гексафторацетилацетоном на слоистый гидроксид $\text{Y}:\text{Eu}$ (рис. 38б) [233].

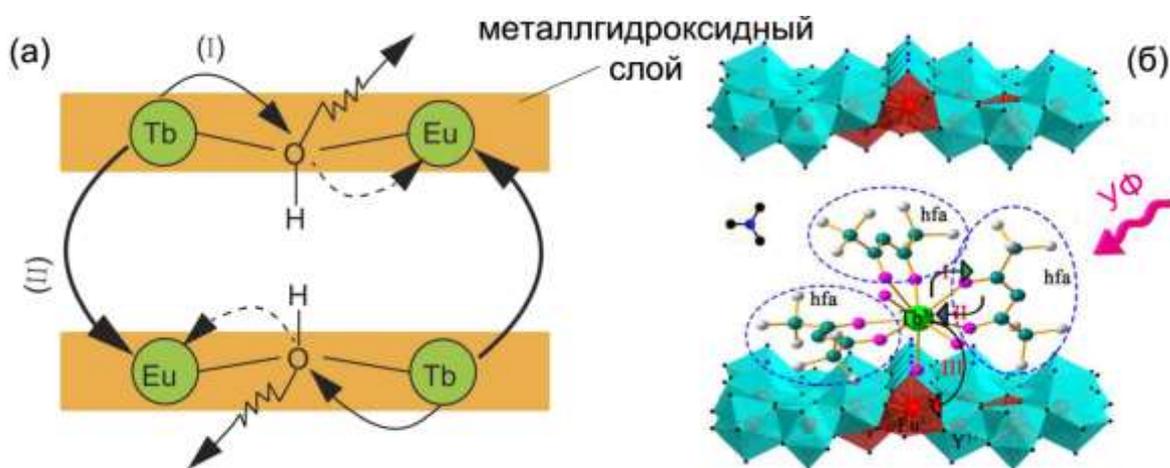


Рис. 38. Схема переноса энергии возбуждения (а) между Eu^{3+} и Tb^{3+} в слоистых гидроксидах РЗЭ [266], (б) между комплексом тербия с гексафторацетилацетоном (hfa) и слоистым гидроксидом европия [233].

Отметим, что от СГ РЗЭ не следует ожидать рекордных люминесцентных характеристик, поскольку наличие воды и гидроксильных групп в их составе существенно снижают квантовый выход люминесценции за счет вибрационной безызлучательной релаксации возбужденных состояний лантанидов [255]. Максимально достигнутое значение квантовой эффективности люминесценции для сенсibilизированных СГ РЗЭ на сегодняшний день составляет 33% [165]. Однако, люминесцировать в составе СГ РЗЭ могут не только РЗЭ, но и интеркалированные анионы. Поскольку гидроксильные группы эффективно тушат синглетный кислород – ключевой компонент в реакциях фотодеградации органических люминофоров, то помещение таких органических молекул в структуру СГ РЗЭ позволяет существенно повышать их фотостабильность [267].

В структуру СГ РЗЭ были успешно интеркалированы следующие органические люминофоры: анионы кумаровых кислот [268] и их производных (7-гидрокси и 7-гидрокси-4-метил-кумарин) [207], нифлумат-анион [208], 4,4'-дистирилбифенилульфонат-анион (Tinopal CBS) [220,232], 8-гидрокси-пирен-1,3,6-трисульфат-анион (HPTS) [201] и флуоресцеин-анион [173,226]. Интеркаляция люминофоров в СГ РЗЭ приводит к сдвигу их полос возбуждения и испускания, т.е. приводит к изменению Стоксова сдвига соответствующих молекул [268]. Также для интеркалированных люминофоров наблюдается концентрационное тушение люминесценции и тушение люминесценции катионами Eu^{3+} или Tb^{3+} в межслоевом пространстве СГ РЗЭ [135,201]. В ряде работ в межслоевое пространство СГ РЗЭ наряду с органическими люминофорами соинтеркалировали октансульфонат-анион с целью дальнейшей эксфолиации получаемых гибридных соединений [207,226], либо салицилат-анион с целью сенсбилизации люминесценции катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} [220]. (рис. 40). Соинтеркаляция с октансульфонат- и салицилат-анионами уменьшает тушение люминесценции и увеличивает квантовый выход

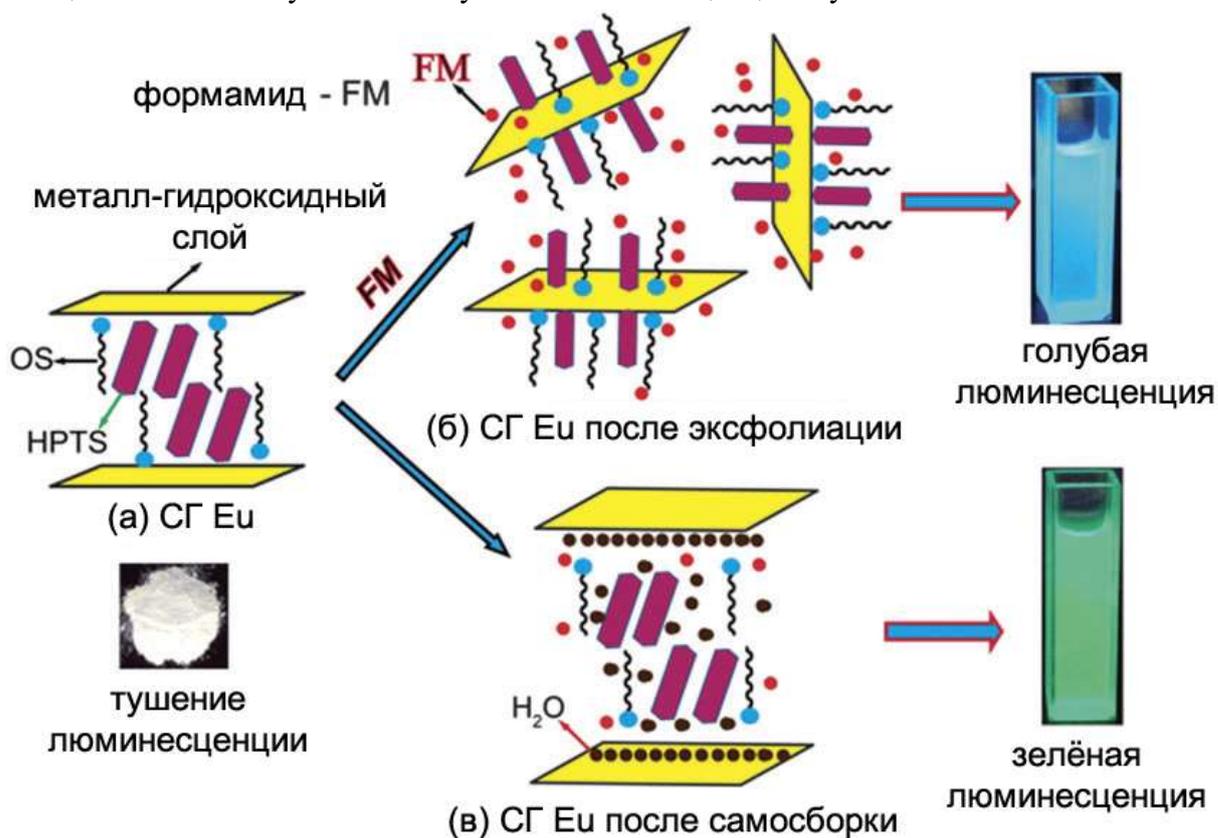


Рис. 39. Люминесценция гибридного соединения СГ европия с 8-гидрокси-пирен-1,3,6-трисульфатом в различных состояниях: (а) тушение люминесценции в твердофазном состоянии, (б) люминесценция после эксфолиации в формамиде, (в) люминесценция после частичной самосборки частиц в водном растворе формамида [201].

органических люминофоров [226]. Люминесцентные свойства СГ РЗЭ в эксфолиированной и объемной формах значительно отличаются (рис. 40) и чувствительны к наличию воды [201,226] и катионов переходных металлов [226] в окружающей среде, что можно использовать для создания сенсорных устройств.

Таким образом, слоистые гидроксиды РЗЭ являются уникальной матрицей для изучения процессов переноса энергии РЗЭ-РЗЭ и РЗЭ-лиганд благодаря наличию структурно-неизменного металл-гидроксидного остова. Кроме того, слоистые гидроксиды РЗЭ служат удобной матрицей для органических люминофоров, заметно меняя их люминесцентные характеристики.

1.6.2. Магнитные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ

Учитывая многочисленные экспериментальные работы, направленные на создание новых магнитных материалов на основе СДГ [269] [270], в т.ч. для адресной доставки лекарств [270], чрезвычайно интересным представляется исследование магнитных свойств слоистых гидроксидов РЗЭ, которые преимущественно определяются незаполненной f-оболочкой ионов РЗЭ. Выраженными магнитными свойствами обладает Gd^{3+} , у которого заполнена ровно половина f-оболочки (7 неспаренных электронов). Большинство соединений гадолиния являются парамагнетиками, в их числе – слоистые гидроксиды гадолиния [149,170], активно используемые для создания контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [169,173,251]. Материалы на основе слоистого гидроксида гадолиния (в том числе интеркалированного додецилсульфат-анионами) характеризуются значительным магнитокалорическим эффектом в диапазоне температур 1.5–7 К, сравнимым со значениями для существующих соединений гадолиния, используемых в качестве компонентов криогенных магнитных холодильников [271].

Магнитные свойства других гидроксидов РЗЭ (Тб, Ду, Но, Ер, Yb) также являются предметом активных исследований [149,272–274]. В частности, показано, что слоистый гидроксохлорид диспрозия представляет первую в своем роде конденсированную систему, обладающую свойствами молекулярного магнетика [274]. Для слоистых гидроксидов Тб, Ду, Но и Ер изучены магнитные взаимодействия Ln-Ln при низких температурах и показано, что их можно менять за счет получения твердых растворов с диамагнитным РЗЭ (например, иттрием) и изменением межслоевого расстояния [272,273].

1.7. Функциональные материалы на основе СГ РЗЭ

К функциональным материалам на основе СГ РЗЭ относятся люминесцентные материалы, биоматериалы и катализаторы. Люминесцентные материалы можно разделить

на собственно люминофоры (в частности, источники белого света) и сенсоры, которые реагируют изменением люминесцентного сигнала на изменение внешних условий (температуру, присутствие различных молекул и ионов). Биоматериалы на основе СГ РЗЭ отличаются многофункциональностью, сочетая в себе возможности доставки лекарственных средств и контрастирования в магнитно-резонансной (МРТ) и рентгеновской томографии, а также люминесцентного детектирования. Катализаторы на основе СГ РЗЭ – в первую очередь гибридные материалы для низкотемпературных процессов, в которых катионная и анионная компоненты структуры усиливают каталитический эффект друг друга.

1.7.1. Люминесцентные материалы на основе СГ РЗЭ

1.7.1.1. Люминофоры на основе СГ РЗЭ

Возможность сочетания в СГ РЗЭ люминесцентных катионов РЗЭ и органических люминофоров позволяет достаточно просто получать материалы, спектр излучения которых покрывает весь видимый диапазон – т.е. источники белого света. Такие материалы можно получить, комбинируя различные РЗЭ в металл-гидроксидном остове слоистых гидроксидов и блокируя перенос энергии между ними (эксфолиацией или разбавлением гетерокатионами). Так, сборкой эксфолиированных слоистых гидроксидов тербия, европия и диспрозия удастся получить люминофор белого света при возбуждении на длинах волн 284, 318 и 377 нм [210]. Кроме того, подобный материал был получен на основе эксфолиированного смешанного слоистого гидроксида тербия и европия [266]. Более эффективные люминофоры основаны на СГ РЗЭ, интеркалированных чувствительными молекулами или комплексами РЗЭ. Так, смешанный слоистый гидроксид гадолиния, европия и тербия, интеркалированный салицилат- и 4,4'-дистирилбифенилульфонат-анионом, люминесцирует белым светом с квантовой эффективностью 11% (рис. 40) [220]. Другой пример – слоистый гидроксид гадолиния, интеркалированный разнолигандными комплексами Tb и Eu и 4,4'-дистирилбифенилульфонат-анионом: квантовая эффективность этого люминофора достигает 16% [232].

Люминофоры на основе СГ РЗЭ инкапсулируют в полимерные матрицы, получая на их основе гидрогели или гибкие пленки (рис. 40), которые можно применять в практических приложениях. Описаны люминесцентные полимерные пленки на основе поливинилового спирта [275] и полиметилметакрилата [220,232] и гидрогели на основе полиакриламида. [127,128]

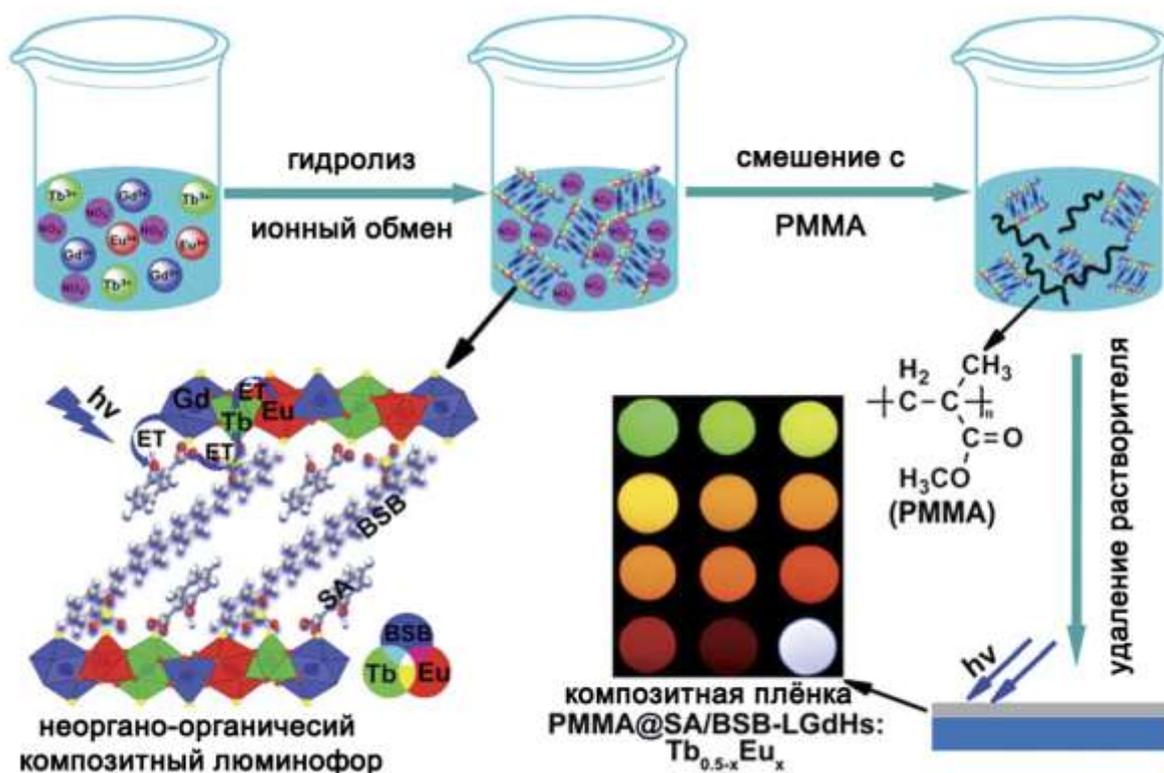


Рис. 40. Схема получения композитного люминофора на основе смешанного слоистого гидроксида гадолиния, тербия и европия, инкапсулированного в полимерной матрице полиметилметакрилата [220].

1.7.1.2. Сенсорные материалы на основе СГ РЗЭ

В качестве аналитического сигнала в сенсорных материалах на основе СГ РЗЭ используют интенсивность люминесценции либо катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} , либо органических люминофоров, интеркалированных в СГ РЗЭ. Известны сенсорные материалы двух типов: в первом аналитический сигнал возрастает с ростом концентрации определяемого компонента, а во втором – убывает. Примером материала первого типа является эксфолиированный слоистый гидроксид Gd:Eu, который в концентрации 1 г/л позволяет при pH 7-9 определять концентрацию ванадат-ионов до 10^{-5} М по сенсibilизации люминесценции Eu^{3+} ; предел обнаружения ванадат-ионов при этом составляет $4.5 \cdot 10^{-8}$ М [256]. Другой пример – слоистый гидроксид европия, интеркалированный MoS_4^{2-} (рис. 41) [136]. В эксфолиированной форме этот материал очень чувствителен к присутствию воды, гидролизующей MoS_4^{2-} с образованием аниона $MoS_{4-x}O_x^{2-}$ сенсibilизирующего люминесценцию Eu^{3+} . В обоих приведенных примерах сенсibilизация Eu^{3+} происходит через переходы с переносом заряда $O \rightarrow V$ и $O \rightarrow Mo$, соответственно. Примером сенсорного

материала на основе СГ РЗЭ, где аналитическим сигналом служит люминесценция интеркалируемого аниона, является слоистый гидроксид европия, интеркалированный нафталиндикарбоксилат-анионом [276]. При взаимодействии этого соединения с водными растворами фосфатов (от 10^{-6} М) происходит высвобождение нафталиндикарбоксилат-аниона, анализируя люминесценцию которого можно определить содержание фосфат-анионов в водном растворе.

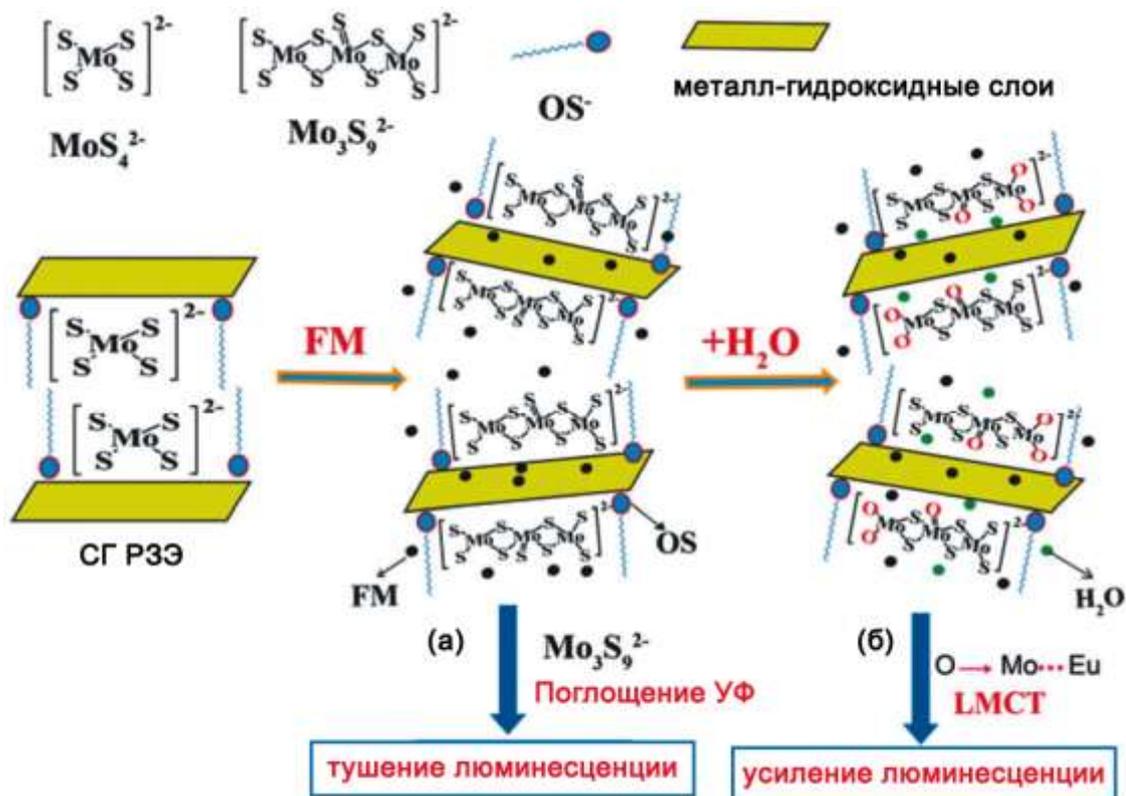


Рис. 41. Схема функционирования сенсорного материала на основе эксфолированного слоистого гидроксида европия, интеркалированного анионами MoS_4^{2-} и октансульфонат-анионами (OS^-): (а) тушение люминесценции Eu^{3+} в чистом формамиде (FM) и (б) сенсбилизация люминесценции Eu^{3+} в присутствии воды [136].

Второй тип сенсоров на основе СГ РЗЭ основан на селективном тушении люминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} различными анионами [176]. Так, люминесценция Tb^{3+} в гидроксохлоридах Y:Tb эффективно гасится ионами HCrO_4^- и CrO_4^{2-} [176], сорбирующимися на их поверхности. Предел обнаружения соединений Cr(VI) составляет менее 10^{-6} М, а сорбционная емкость – 80-100 мг/г в зависимости от значения pH. Причиной селективного тушения люминесценции Tb^{3+} (см рис. 42) является перекрывание полосы его излучательного перехода $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ с полосами поглощения Cr(VI) .

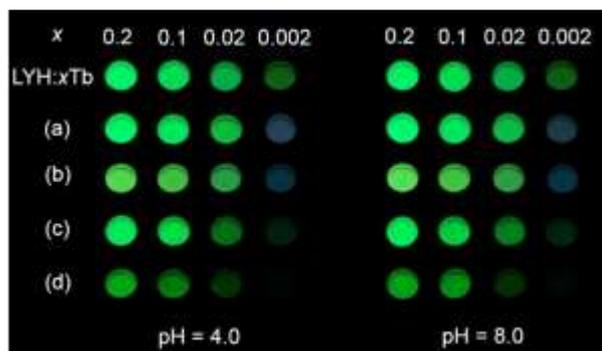


Рис. 42. Внешний вид под УФ облучением (254 нм) образцов СГ $Y_{1-x}Tb_x$ ($x=0.002-0.2$), и продуктов их взаимодействия с водными растворами (а) 1.0 мкМ, (б) 5.0 мкМ, (с) 0.1 мМ и (д) 1.0 мМ Cr(VI) в течение 10 мин при pH = 4.0 и 8.0 [176].

Отдельный тип сенсорных материалов на основе СГ РЗЭ представляют собой материалы на основе слоистого гидроксида церия. Церий обладает двумя устойчивыми степенями окисления (Ce^{3+} и Ce^{4+}) с относительно низким электродным потенциалом перехода $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$, что активно используется, например, в титриметрическом определении восстановителей (цериметрии), но в тоже время затрудняет получение слоистых гидроксидов церия (III) [147]. При этом катион Ce^{3+} обладает люминесценцией в синей области видимого спектра, которую можно использовать как аналитический сигнал [125,147]. Так, добавление окислителя (например, перманганата калия) к слоистому гидроксиду $Y:Ce$ вызывает переход Ce^{3+} в Ce^{4+} и приводит к исчезновению люминесценции Ce^{3+} (рис. 43а) [125]. Добавление восстановителя (аскорбиновая кислота) вызывает обратный переход, ведущий к появлению люминесценции. Переключение сенсора может происходить многократно (рис. 43а). Описано также использование сенсорного материала состава $(Tb_xCe_{1-x})_2(OH)_4SO_4 \cdot nH_2O$ [147]. Его особенностью является наличие полосы переноса $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, существенно усиливающей люминесценцию тербия, используемую в качестве аналитического сигнала (рис. 43в).

Другой пример использования переноса энергии между катионами РЗЭ в качестве аналитического сигнала – перенос $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ между комплексом тербия с гексафторацетилацетоном и слоистым гидроксидом $Y:Eu$ [233]. Спектр люминесценции этого композита существенно меняется от температуры (77-450 К), что проявляется как изменение цвета эмиссии люминесценции – от зелёного до розового. Этот материал является первым примером люминофора для бесконтактного измерения температуры на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

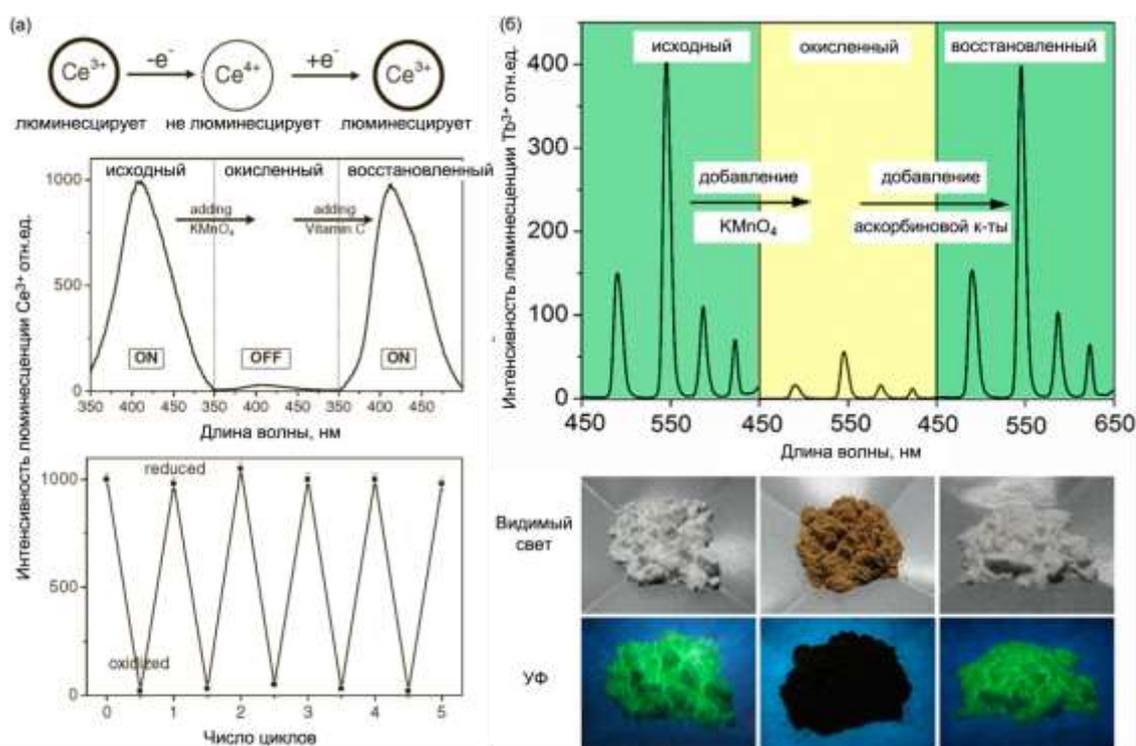


Рис. 43. Примеры использования в качестве сенсорных материалов слоистых гидроксидов (а) Y:Ce [125] и (б) Tb:Ce [147], люминесцентные свойства которых чувствительны к степени окисления церия.

Известны также хемилюминесцентные сенсоры на основе СГ РЗЭ. Так, гетерогенные каталитические реакции с участием кислорода могут сопровождаться хемилюминесценцией, обусловленной образованием излучающих молекул-интермедиатов в возбужденном состоянии. Соответственно, по интенсивности такого сигнала можно определять концентрацию окисляемого вещества. К катализаторам, на поверхности которых происходят подобные процессы, относятся и оксиды РЗЭ, однако они отличаются низкой селективностью. Слоистый гидроксид Y:Eu оказался селективным катализатором окисления этилового эфира в присутствии других распространенных летучих органических соединений, причем процесс окисления сопровождается хемилюминесценцией, которую можно использовать как аналитический сигнал для сенсорного определения этилового эфира в диапазоне концентраций 1-100 мМ [166]. Соответствующие химические реакции описываются следующими уравнениями [166]:



1.7.1.3. Биоматериалы на основе СГ РЗЭ

Создание биоматериалов на основе СГ РЗЭ является чрезвычайно перспективным направлением, поскольку они являются аналогами активно используемых в данном направлении СДГ [102], но их функциональные возможности могут быть существенно расширены за счет особых свойств, присущих катионам лантанидов. Обладая низкой токсичностью, СГ РЗЭ перспективны в качестве средства доставки лекарственных средств, одновременно выполняя роль сенсорного материала, контрастного агента для магнитно-резонансной и рентгеновской томографии, флуоресцентной микроскопии.

При создании биоматериалов важно понимать концентрационные границы их применимости, в которых они не будут оказывать вредного влияния на живой организм. Катионы РЗЭ являются токсичными для живых организмов, но в составе малорастворимых слоистых гидроксидов их токсичность минимизируется. Вместе с тем, в кислых средах ($\text{pH} < 5$) слоистые гидроксиды РЗЭ начинают растворяться. Модификация поверхности СГ РЗЭ молекулами ПАВ позволяет повысить устойчивость СГ РЗЭ к растворению в кислых средах [173].

Биосовместимость слоистых гидроксидов РЗЭ в концентрациях до 500 мкг/мл проверена *in vitro* на различных клеточных линиях и тканях [161,163,173,188], в том числе человеческих [203,206]. В большинстве случаев СГ РЗЭ не оказывают значительного влияния на жизнеспособность клеток (рис. 44а-г), а в некоторых случаях даже стимулируют их рост [188]. Долгосрочное воздействие (до 30 дней) слоистого гидроксида Gd:Ce,Tb на органы мышей *in vivo* не приводило к каким-либо патологическим изменениям [163]. Дальнейшие эксперименты *in vivo* должны показать, каким образом СГ РЗЭ накапливаются и выводятся из живых организмов, что позволит уточнить перспективы их клинических применений.

Эффективность большинства фармацевтических препаратов можно повысить, доставляя их адресно к месту назначения и высвобождая с той скоростью, которая позволит сохранять их концентрацию постоянной в течение заданного времени. Для этой цели служат различные неорганические и органические соединения – контейнеры лекарственных средств. Среди интеркалированных в СГ РЗЭ анионов есть немало соединений, активно используемых в фармакологии: анионы аминокислот (аспарагиновой [170], глутаминовой [170], фенилаланина [204,205] и тирозина [204,205]), анионы налидиксовой кислоты [170], порфирины [125] (S)-6-метокси- α -метил-2-нафталинацетат-анион (Напроксен) [188,206], ацетилсалицилат-анион (аспирин) [203], (RS)-2-(4-(2-метилпропил)фенил)пропанкарбоксилат (ибупрофен) [188], 2-(2-(2,6-дихлорфениламино)фенил)ацетат (диклофенак) [188] и микро-РНК [161]. В ряде работ

проводились исследования кинетики высвобождения некоторых перечисленных соединений в фосфатных и карбонатных буферах, имитирующих физиологические жидкости (рис. 44д-ж). Время полного (> 90%) высвобождения лекарственных препаратов составляет от 2 до 36 ч и возрастает в следующем ряду: напроксен (1-2 ч), диклофенак (4 ч), ибупрофен (24), аспирин (36 ч).

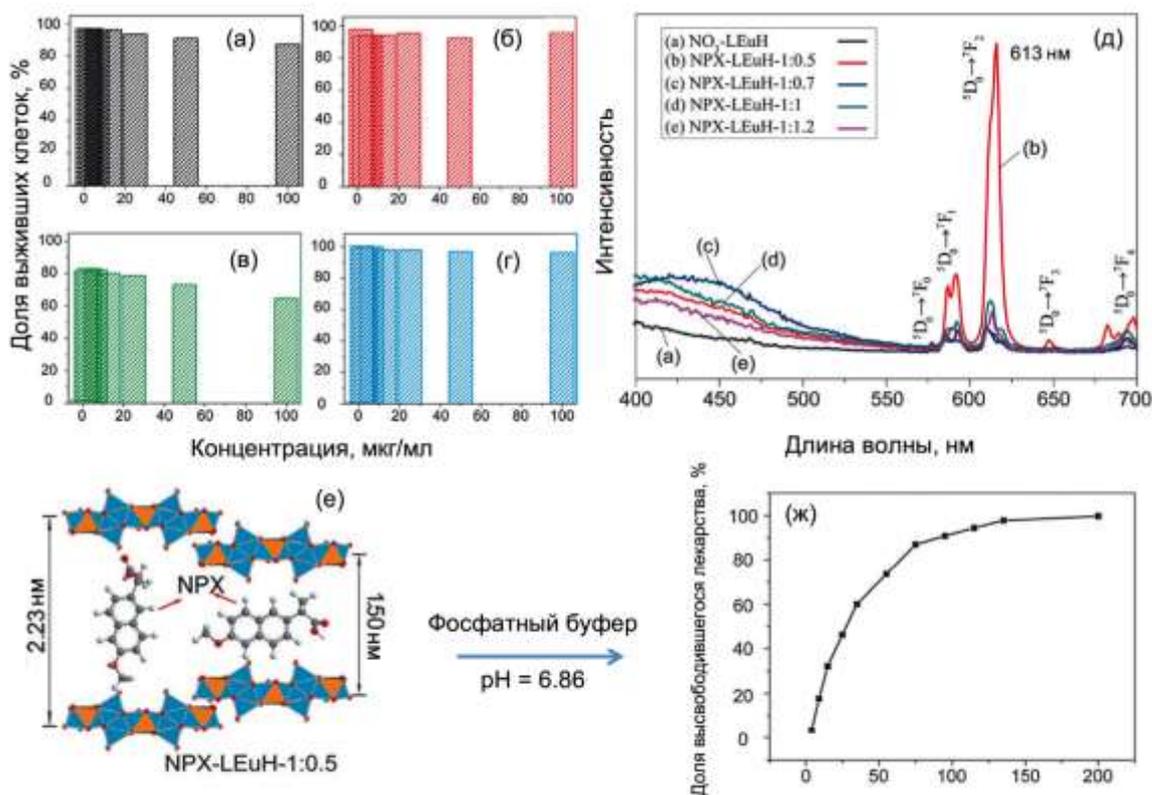


Рис. 44. Жизнеспособность различных клеток: (а) глиома головного мозга U87MG, (б) рак молочной железы MDA-MB-435S, (в) клетки микрососудистого эндотелия головного мозга мышей BMVECs и (г) клетки эндотелия пупочной вены человека HUVECs) в суспензиях различной концентрации слоистого гидроксида европия, интеркалированного Напроксеном. (д) Спектры люминесценции слоистого гидроксонитрата европия и продуктов его анионного обмена с Напроксеном, (е) схема расположения молекулы Напроксена в структуре слоистого гидроксида европия, (ж) кинетика высвобождения Напроксена из структуры слоистого гидроксида европия в фосфатном буфере [206].

Помимо адресной доставки лекарственных средств, материалы на основе слоистых гидроксидов РЗЭ могут выполнять функцию контрастных агентов для различных видов биовизуализации (рис. 45). Слоистые гидроксиды гадолиния используются как контрастные агенты для получения как T₁-взвешенных (подсвечивается жировая ткань) [161,169], так и T₂-взвешенных (подсвечивается вода, например, в опухолях) [163,173,188] МРТ изображений, в отличие от коммерческих комплексов гадолиния, которые

используются только для получения T_1 -взвешенных МРТ изображений. К сожалению, до сих пор не получены воспроизводимые результаты по контрастированию сигнала МРТ слоистыми гидроксидами гадолия, поскольку локальные магнитные поля, создаваемые частицами СГ гадолия, зависят от морфологии частиц и свойств анионов, интеркалированных или сорбированных на их поверхности [173,188]. На рис. 45 представлены T_2 -взвешенные изображения различных органов крысы через заданные промежутки времени после инъекции частиц слоистого гидроксида гадолия [163]. Аккумуляция частиц слоистого гидроксида гадолия в жировой ткани печени и почек приводит к снижению контрастности изображений, а для богатых водой мочевого пузыря и опухоли – к увеличению контраста. Слоистые гидроксиды РЗЭ способны также выступать в качестве контрастного агента для рентгеновской томографии, поскольку лантаниды, имеющие большие атомные номера, более эффективно поглощают рентгеновское излучение по сравнению с мягкими тканями живых организмов. Так, исследования на мышцах *in vivo* показали, что наночастицы СГ РЗЭ (Gd, Ce и Tb) в первый час после инъекции аккумулируются в почках и печени, что подтверждается данными МРТ (рис. 45) [163]. Слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие катионы Tb^{3+} и Eu^{3+} , могут быть использованы во флуоресцентной микроскопии, позволяющей отслеживать их нахождение в живом организме (рис. 45) [163]. Однако люминесцентный сигнал от слоистых гидроксохлоридов тербия и европия слишком мал, чтобы детектировать их *in vivo*; более эффективным представляется использование СГ РЗЭ, интеркалированных сенсibilизаторами люминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} , а также СГ лантанидов, люминесцирующих в ИК области спектра.

Таким образом, биоматериалы на основе СГ РЗЭ являются многофункциональными материалами, которые сочетают в себе анионообменные свойства, присущие слоистым гидроксидам РЗЭ, с люминесцентными и магнитными свойствами катионов лантанидов. СГ РЗЭ обладают низкой токсичностью, что, несомненно, делает создание на их основе биоматериалов одним из наиболее перспективных практических применений этих соединений.

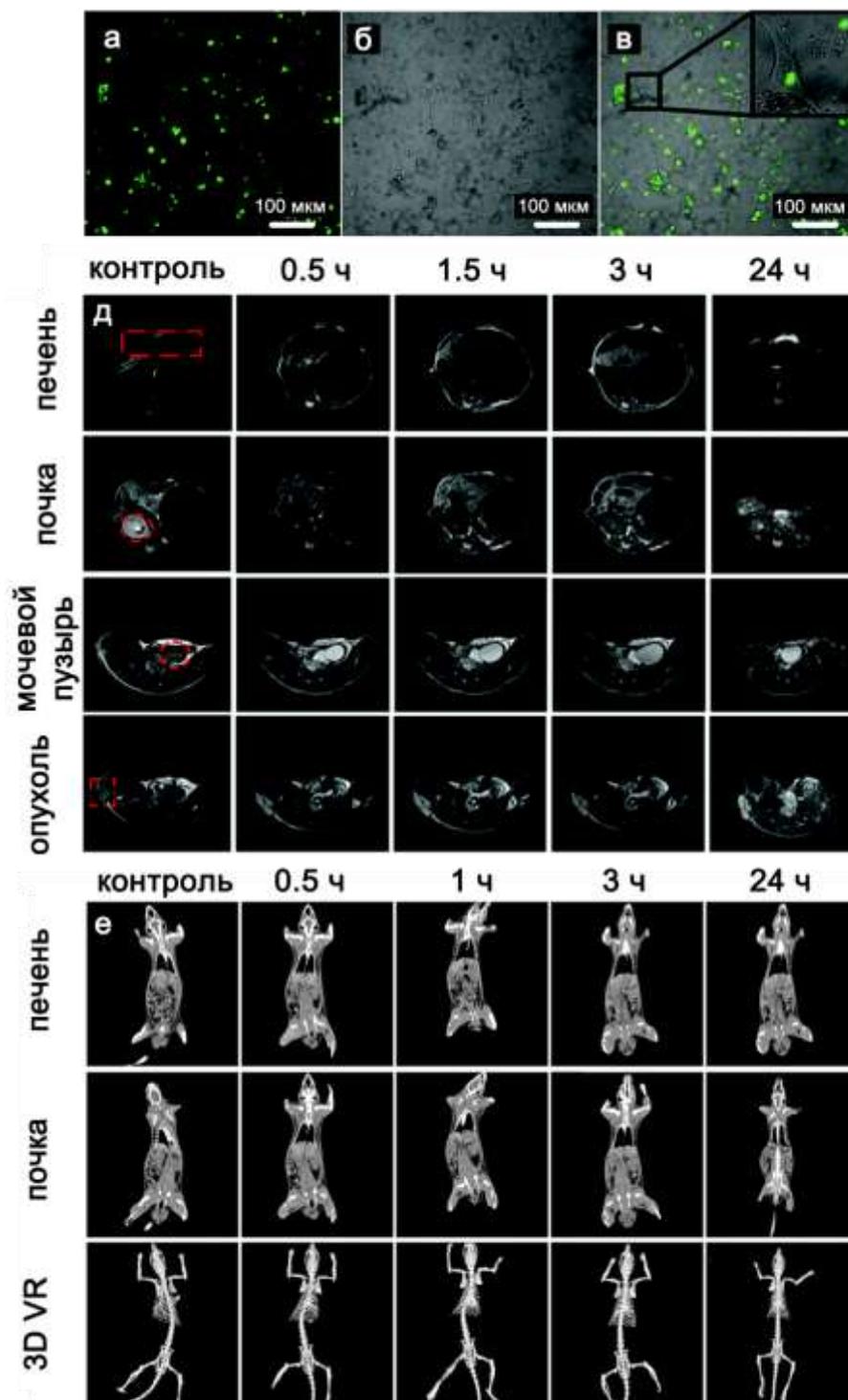


Рис. 45. (а) Флуоресцентное изображение, (б) изображение светлого поля и (в) совмещенное изображение конфокальной микроскопии для клеток эндотелия пупочной вены человека (HUVECs) после взаимодействия с наночастицами слоистого гидроксида Gd:Ce,Tb в течение 48 ч. (г) *In vivo* T₂-взвешенные изображения МРТ и (д) изображения рентгеновской компьютерной томографии тела мыши, в которую были введены наночастицы слоистого гидроксида Gd:Ce,Tb (с концентрацией 10 мг на кг массы тела) [163].

1.7.1.4. Катализаторы на основе СГ РЗЭ

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов, по аналогии с металлоорганическими полимерами (МОП) на основе РЗЭ, можно рассматривать как бифункциональные (кислотно-основными) гетерогенные катализаторы для низкотемпературных процессов. Так, описано использование слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных 2,6-нафталиндисульфонат- и 2,6-антрахиондисульфонат-анионами, в качестве катализаторов гидрообессеривания тиофена, окисления алкилфенилтиола до сульфоксидов и окисления линалоола до фура- и пираноидов [23,183]. В ряде реакций описанные соединения показали более высокую активность и селективность, чем родственные им МОП [183].

СГ РЗЭ также используются в достаточно сложных многокомпонентных системах для катализа. Так, каталитическая система, включающая ионную жидкость (1-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат), пероксид водорода и слоистый гидроксид европия, интеркалированный европий-содержащим гетерополивольфрамом-анионом ($[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$), показала себя высокоэффективной и рециклируемой в реакциях гидрообессеривания [227]. На рис. 46 проиллюстрирован предполагаемый механизм соответствующей реакции, роль СГ РЗЭ в котором сводится к образованию пероксидных интермедиатов, выступающих в качестве окислителя.

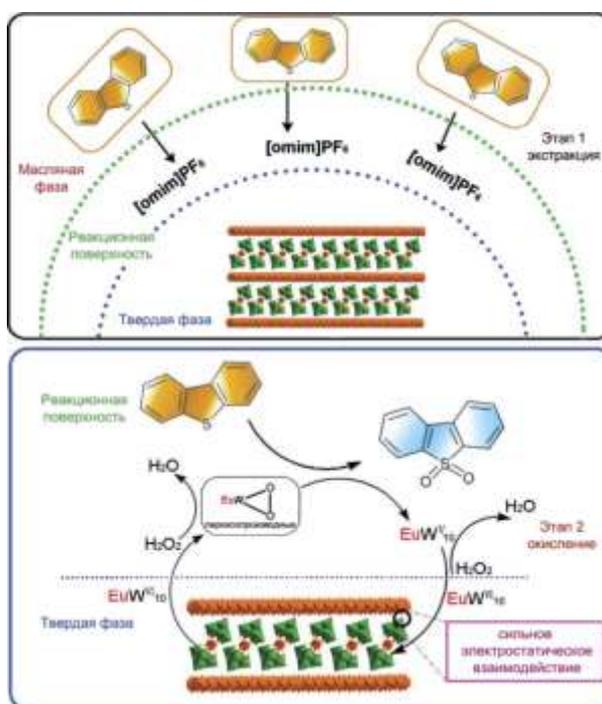


Рис. 46. Схема механизма гидрообессеривания дибензотиофена, катализируемого системой, включающей в себя ионную жидкость (1-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат), пероксид водорода и слоистый гидроксид европия, интеркалированный европий-содержащим гетерополивольфрамом-анионом ($[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$) [227].

Слоистые гидроксиды РЗЭ способны проявлять фотокаталитическую активность. Так СГ РЗЭ (Y, Ce, Eu и Tb), интеркалированные 5,10,15,20-тетраakis(4-сульфонатфенил)порфирном (TPPS), способны к генерации синглетного кислорода – важного компонента многих фотокаталитических процессов. Отметим, что гидроксогруппы СГ РЗЭ эффективно тушат синглетный кислород, поэтому СГ РЗЭ, интеркалированные TPPS, проигрывают МОП РЗЭ с TPPS в эффективности генерации синглетного кислорода при облучении [162].

1.8. Заключение

Слоистые гидроксиды РЗЭ – новый класс слоистых неорганических соединений, уникальная структура которых, состоящая из чередующихся жёстких остовных слоев РЗЭ и лабильных анионных прослоек между ними, обуславливает разнообразие их структурно-чувствительных свойств.

Методы синтеза СГ РЗЭ достаточно развиты и позволяют получать соединения с различной стехиометрией (подклассы LREN-I, LREN-II и LREN-III), содержащие в межслоевом пространстве как органические, так и неорганические анионы, и в широких пределах варьировать их микроструктуру (от квазидвумерных наночастиц до миллиметровых монокристаллов). Особенности кристаллической структуры СГ РЗЭ позволяют получать непрерывные ряды твердых растворов на основе РЗЭ, а также проводить химическую модификацию остовных металл-гидроксидных слоев путем реакций замещения с участием гидроксильных групп. Слоистую структуру СГ РЗЭ можно расщеплять до квазидвумерных кристаллов – удобного субстрата для послойной сборки или самосборки гибридных органо-неорганических структур.

Слоистые гидроксиды РЗЭ, обладая особыми люминесцентными и магнитными свойствами, являются уникальной матрицей для фундаментальных исследований процессов электронных переходов между ионами различных РЗЭ и ионами РЗЭ и координированных с ними лигандами. Слоистые гидроксиды РЗЭ имеют огромный потенциал в создании многофункциональных материалов, включая биоматериалы, проявляющих одновременно люминесцентные, магнитные, каталитические или сенсорные свойства.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез слоистых гидрокснитратов и гидроксохлоридов РЗЭ

2.1.1. Взаимодействие нитрата иттрия с гидроксидом калия

Растворы 0.62 М 6-водного нитрата иттрия¹ (Ланхит, 99.9%) и 0.705 М гидроксида калия (Лабтех, ч.д.а.) смешивали в заданных соотношениях, смеси заливали в сосуды для определения растворимости, помещали в термостат и выдерживали при 25 или 50°C до наступления равновесия (3 недели), о чем судили по данным анализа проб жидких фаз. Иттрий определяли методом комплексонометрического титрования [277], калий - тетрафенилборатным методом [278], нитрат-ион - осаждением нитроном [279]. Полученные данные представлены в таблицах П1 и П2 (см. Приложение 1), где приведен солевой и ионный состав жидких фаз и осадков в системе Y, K // OH, NO₃ + H₂O. Образовавшиеся осадки отделяли декантацией, три раза промывали дистиллированной водой и затем сушили на воздухе.

С целью получения крупных кристаллов гидроксонитрата иттрия было проведено кипячение равных объемов (по 200 мл) 0.366 М Y(NO₃)₃ и 0.692 М KOH в колбе с обратным холодильником в течение 8 ч. при пропускании газообразного азота для предотвращения образования основного карбоната иттрия. Образовавшийся осадок отделяли декантацией, три раза промывали дистиллированной водой и затем сушили при относительной влажности ~ 75 % и температуре 60°C. Относительную влажность поддерживали в эксикаторе над насыщенным раствором NaCl [280]. Полученный образец был обозначен как YD8 (опыт 9" в таблицах П1 и П2 Приложения 1).

2.1.2. Гомогенное осаждения гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ при 70-100 °С

Водные растворы солей (нитратов или хлоридов) РЗЭ (Y, Gd, Eu), гексаметилентетрамина (99+%, Alfa Aesar) и нитратов/хлоридов натрия/калия/аммония заданной концентрации смешивали в соотношении, близком к 1:1.43:10 (с итоговой концентрацией по РЗЭ от 0.005 до 0.067) и доводили до объема в 60-2000 мл. Полученную смесь выдерживали при температурах 70-100°C в трехгорлой колбе с обратным

¹ Состав нитрата иттрия был предварительно уточнен методом термогравиметрического анализа, для чего три навески исходной соли (массой около 200 мг) медленно нагревали до температуры 1000°C, после чего выдерживали при этой температуре в течение часа. Расчет показал, что значение *n* для Y(NO₃)₃·*n*H₂O составляет 6.02±0.05.

холодильником в течение 0.5-15 ч при пропускании газообразного азота для предотвращения образования основных карбонатов РЗЭ. Полученные осадки отделяли на стеклянном фильтре или декантацией, три раза промывали деионизированной водой и затем сушили при относительной влажности ~ 75 % и температуре 60°C. Далее приведены условия получения конкретных образцов.

Y10Nb. 1800 мл 0.053 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), 0.525 М $NaNO_3$ (ч., Компонент-Реактив) и 0.075 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 4 часов. Выход составил 11.2 г (66%²).

Y10Nc. 2000 мл 0.034 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.335 М NH_4NO_3 (х.ч., РеаХим) и 0.048 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 30 минут. Выход составил 1.83 г (15%).

Y10Nd, Yар3. 2000 мл 0.034 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.335 М NH_4NO_3 (х.ч., РеаХим) и 0.048 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа.

G7N. 60 мл 0.067 М $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), 0.67 М $NaNO_3$, 0.095 М ГМТА термостатировали при 70°C в течение 1 часа. Выход составил 87 мг (9%).

TK. 2000 мл 0.043 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.0022 М $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), 0.45 М KNO_3 (х.ч., Компонент-Реактив) и 0.064 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа. Выход составил 9.25 г (56%).

nY_1h, 4h, 12h. 150 мл 0.033 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.33 М $NaNO_3$ и 0.048 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 (**nY_1h**), 4 (**nY_4h**) или 12 часов (**nY_12h**). Выходы составили 610 мг (68%), 670 мг (74%) или 733 мг (81%), соответственно.

Y7, 8, 9. 210 мл 0.033 М $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.33 М $NaNO_3$ и 0.048 М ГМТА термостатировали при 70 (**Y7**), 80 (**Y8**) и 90°C (**Y9**) в течение 30 минут. Выходы составили 113 мг (9%), 88 мг (7%) или 108 мг (9%), соответственно.

Y-Cl. Раствор хлорида иттрия готовили растворением Y_2O_3 (99.99%, Ланхит) в соляной кислоте (осч). 2000 мл 0.034 М $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.335 М $NaCl$ (х.ч., Компонент-Реактив) и 0.048 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа.

Gd10Cl. 2000 мл 0.0055 М $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ³, 0.074 М $NaCl$ и 0.01 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа. Выход составил 1.98 г (78%).

EuCl. 2000 мл 0.025 М $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Ланхит), 0.25 М $NaCl$ и 0.036 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа.

² Выходы тут и в дальнейшем считали исходя из образования слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ составов $Ln_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$ и $Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot 2H_2O$.

³ Синтез ряда слоистых гидроксохлоридов РЗЭ проводили из нитратов РЗЭ, поскольку избыток хлорид-анионов в первую очередь обеспечивался присутствием хлорида натрия или калия.

GdEu10. 2000 мл 0.0065 М $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.00073 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.086 М NaCl и 0.0105 М ГМТА термостатировали при 100°C в течение 1 часа. Выход составил 2.61 г (77%).

2.1.3. Гомогенное осаждения гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки

К 10 мл водного раствора заданной концентрации (0.1-1 моль/л) нитратов/хлоридов РЗЭ (La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Yb) добавляли 10 мл 1-10 М водного раствора нитрата/хлорида натрия и 10 мл 0.14-1.4 М водного раствора гексаметиленetetрамина. Полученную реакционную смесь помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла от 30 до 45%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке в установке Berghof Speedwave MWS-4 (60% мощности, 860 Вт) при 140-220 °С в течение 30 минут. После проведения синтеза автоклавы оставляли остывать на воздухе; образовавшийся осадок отделяли декантацией, несколько раз промывали дистиллированной водой и затем сушили при относительной влажности ~ 75 % и температуре 60°C. Далее приведены условия получения конкретных образцов.

La14N. Нитрат лантана готовили растворением La_2O_3 (чда) в азотной кислоте (осч). Затем 30 мл 0.033 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 47 мг (25% в пересчете на $\text{La}(\text{OH})_3$).

Pr18N. 30 мл 0.033 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 180 °С в течение 30 мин. Выход составил 138 мг (72% в пересчете на $\text{Pr}(\text{OH})_3$).

Sm, E, G, Y, Dy, Yb14N 30 мл 0.033 М $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч, **Sm14N**), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**E14N**), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**G14N**), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**Y14N**), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч, **Dy14N**), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, **Yb14N**), 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход **Yb14N** составил 107 мг (40 %). Выходы **Eu14N**, **G14N** и **Dy14N** составили 200 мг (82%), 190 (77%) и 178 мг (70%), соответственно.

Yc2. 30 мл 0.066 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.66 М NaNO_3 и 0.096 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 352 мг (98%).

Yc10. 30 мл 0.33 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3.3 М NaNO_3 и 0.48 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 1.66 г (92%).

E14N45. 45 мл 0.033 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 250 мг (68%).

YEu1, 5, 10, 25. 30 мл 0.0327 и 0.0003 М (**YEu1**), 0.0314 и 0.0016 М (**YEu5**), 0.03 и 0.0033 М (**YEu10**) или 0.0247 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.0083 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**YEu25**), 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход **YEu5** составил 122 мг (66 %).

T9EN. 30 мл 0.03 М $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Ланхит), 0.0033 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaNO_3 и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 196 мг (79%).

Cl-LYH. 30 мл 0.033 М $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин.

Y18Cl. 30 мл 0.033 М $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 180 °С в течение 30 мин. Выход составил 99 мг (59%).

GdCl 30 мл 0.033 М $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин.

nT9ECl. 30 мл 0.03 М $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0033 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 180 мг (76%).

ВTE5Cl. 30 мл 0.0314 М $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0016 М $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.33 М KCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выход составил 208 мг (89%).

Y, EuCl140. 30 мл 0.033 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**YCl140**) или 0.033 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**EuCl140**), 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выходы **YCl140**, **EuCl140** составили 139 мг (83%) и 170 мг (74%), соответственно.

YE1Cl YE5Cl YEC110 YEu20Cl YEC150 YEC190. 30 мл 0.0327 и 0.0003 М (**YE1Cl**), 0.0314 и 0.0016 М (**YE5Cl**), 0.03 и 0.0033 М (**YEu10Cl**), 0.0264 и 0.0066 М (**YEu20Cl**), 0.016 и 0.017 М (**YEu50Cl**) или 0.0033 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.03 М $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**YEu90Cl**), 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин. Выходы **YEu1Cl**, **YEu5Cl**, **YEu10Cl**, **YEu20Cl**, **YEu50Cl** и **YEC190** составили 136 мг (81%), 133 (78%), 120 мг (69 %), 143 мг (80%), 137 (69%) и 173 мг (77%), соответственно.

Тройные СГХ Y-Eu-Gd. 30 мл 0.033 М $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (в соотношениях, представленных на рис. 47), 0.33 М NaCl и 0.048 М ГМТА подвергали гидротермально-микроволновой обработке при 140 °С в течение 30 мин.

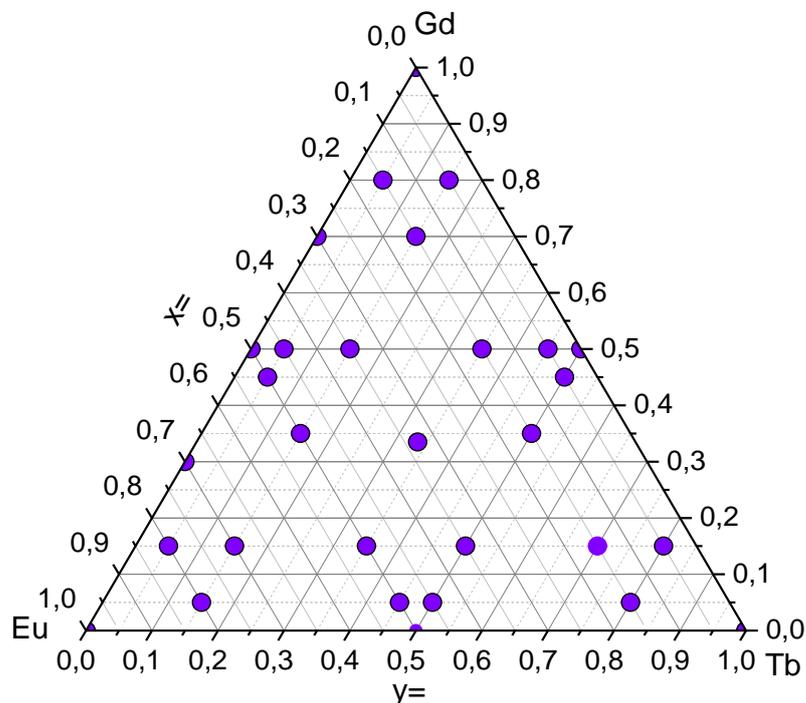


Рис. 47. Содержания РЗЭ (Gd, Eu и Tb), выбранные для синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $(Gd_{1-x-y}Eu_xTb_y)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$.

2.2. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы

2.2.1. Анионообменные реакции между солями алифатических кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ

Анионообменные реакции между слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ (Y, Gd, Eu) и солями жирных кислот проводили по следующей методике. Навеску (100-2000 мг) слоистого гидроксида диспергировали в 30-500 мл 0.007-0.06 М водного раствора жирной кислоты, так что мольное соотношение СГ:жирная кислота составляло от 3 до 6. Полученную суспензию оставляли перемешиваться при 25 °С в течение 12-24 ч. Образующийся продукт отделяли центрифугированием, 3 раза промывали деионизированной водой и сушили при 60°С на воздухе. Далее приведены условия получения конкретных образцов.

1 г порошка слоистого гидроксонитрата иттрия (**Y10Nc**) выдерживали в 250 мл 0.035 М раствора додецилсульфата (ДДС) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich), олеата $C_{17}H_{33}COONa$ (82%, Riedel-de-Haen) или стеарата натрия $C_{17}H_{35}COONa$ (95%, Sigma Aldrich) при 25°С в течение 24 ч.

Y9_DS. 100 мг порошка слоистого гидроксонитрата иттрия (**Y9**) выдерживали в 50 мл 0.05 М водного раствора ДДС натрия при 25°C в течение 12 ч. Масса продукта составила 125 мг.

209 мг порошка слоистого гидроксонитрата иттрия (**Yap3**) выдерживали в 250 мл 0.007 М водного раствора ДДС натрия при 25°C в течение 12 ч.

100 мг порошка слоистого гидроксонитрата гадолия (**Gd1**) или европия (**E14N45**) выдерживали в 50 мл 0.02 М водного раствора ДДС натрия при 25°C в течение 24 ч. Масса продуктов составила 122 и 115 мг, соответственно.

Eu10Cl_a_DS, Gd10Cl₁_DS. 200 мг порошка слоистого гидроксохлорида европия (**Eu10Cl_a**) или гадолия (**Gd10Cl₁**) выдерживали в 250 мл 0.005 М водного раствора ДДС натрия при 25°C в течение 24 ч.

100 мг гидроксонитрата иттрия (**Yc10**) выдерживали в 30 мл 0.05 М водных растворов ДДС натрия, декансульфоната натрия C₁₀H₂₁SO₃Na (~98%, Sigma Aldrich), октансульфоната натрия C₈H₁₇SO₃Na (≥99%, Sigma Aldrich) или гексансульфоната натрия C₆H₁₃SO₃Na (≥98%, Sigma Aldrich) при 25°C в течение 18 ч. Массы продуктов составили 121, 118, 113 и 81 мг.

2 г порошка слоистого гидроксонитрата иттрия (**Y10Nb**) выдерживали в 500 мл 0.06 М водном растворе ДДС натрия при 25°C в течение 24 ч. Масса продукта составила 2.3 г.

300 мг порошка **Y10Nb** добавляли к 350 мл 0.007М водного раствора натриевой соли ДДС или декансульфоната натрия (**Y10Nb**:ДДС = 6:1). Из полученной суспензии при постоянном перемешивании отбирали пробы объемом ≈ 50 мл через определенные промежутки времени (от 60 с до 1 недели).

2.2.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих алкансульфонат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки

К 10 мл 0.1 М водного раствора нитрата гадолия добавляли 10 мл 0.14 М раствора гексаметилентетрамина и 10 мл водного раствора гексансульфоната или октансульфоната натрия с концентрацией 0.1, 0.14 или 0.17 М. Полученную реакционную смесь помещали в автоклав емкостью 100 мл и подвергали гидротермально-микроволновой обработке в установке Berghof Speedwave MWS-4 при различных температурах (140 и 200°C) в течение 30 мин. После обработки автоклавы оставляли на воздухе для охлаждения. Образовавшийся осадок отделяли на стеклянном фильтре, 3 раза промывали дистиллированной водой и оставляли при 50°C на воздухе в течение суток.

2.3. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы

2.3.1. Анионообменные реакции между солями бензолкарбоновых кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ

Анионообменные реакции проводили с солями следующих органических кислот и бензолкарбоксилатами натрия/калия: бензойной кислоты (ч., Вектон), изоникотиновой кислоты (99%, Sigma Aldrich), терефталевой кислоты (98%, Sigma Aldrich), изофталевой кислоты (ч., Вектон), фталевой кислоты (ч., Вектон), 2-сульфобензойной кислоты (98%, Alfa Aesar), 3-сульфобензоата натрия (97 %, Sigma Aldrich), 4-сульфобензоата калия (95%, Sigma Aldrich), 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (95%, Sigma Aldrich), 5-сульфоизофталат натрия (95 %, Sigma Aldrich) 2,4-диметилсульфоизофталат натрия (98%, Sigma Aldrich) и 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты (96 %, Sigma Aldrich). Синтез калийных солей ароматических карбоксилатов проводили путем доведения водной суспензии соответствующей кислоты до заданного рН (4-8) водным раствором гидроксида калия КОН (ч.д.а., Лабтех). Полученный раствор фильтровали и в некоторых случаях упаривали при 60°C для получения порошка соответствующего бензолкарбоксилата калия.

Анионообменные реакции проводили следующим образом: 100 мг порошка слоистого гидроксонитрата/хлорида РЗЭ (Y10Nb, GdEu10, nTECl, YECI, BTE5Cl, ТК, Eu10Cl_a) суспендировали в 100 мл предварительно подготовленного водного раствора соли соответствующей кислоты (3-х кратный мольный избыток по отношению к гидроксиду). Полученную суспензию герметично закрывали и оставляли при температуре 25-100°C и постоянном перемешивании на сутки. Дополнительно проводили гидротермально-микроволновую обработку суспензий. Для этого полученную реакционную смесь помещали в тefлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 140-200°C в течение 30 мин. Полученный продукт отделяли на стеклянном фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой и изопропиловым спиртом, затем сушили при температуре 60°C. Далее приведены шифры продуктов анионообменных реакций, использующиеся далее по тексту.

ТКр7_25 обозначен продукт анионного обмена $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ (ТК) с водными растворами терефталата калия при рН 7 и температуре 25 °С.

ТКр7_200 обозначен продукт анионного обмена $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ (ТК) с водными растворами терефталата калия при рН 7 и температуре 200 °С.

2.3.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки

Гомогенное осаждение СГ РЗЭ проводили в присутствии тех же кислотных остатков бензолкарбоновых кислот, что использовали для проведения анионообменных реакций.

Осаждение в присутствии терефталат-аниона. К 10 мл водных растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) в заданном соотношении с общей концентрацией 0.1 М добавляли 10 мл 0.083-0.484 М водного раствора терефталата калия или терефталевой кислоты (предполагали, что она растворяется в гидротермальных условиях) и 10 мл 0-1.2 М водного раствора гексаметилентетрамина. Полученную реакционную смесь помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 140-200°C в течение 30 мин. После проведения синтеза автоклавы оставляли остывать на воздухе; образовавшийся осадок отделяли декантацией, несколько раз промывали дистиллированной водой и затем сушили при температуре 60°C.

Осаждение в присутствии бензолдикарбоксилат- и сульфобензоат-анионов. К 10 мл водных растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) в заданном соотношении и общей концентрации 0.1 М добавляли 10 мл 0.17 М водного раствора бензолдикарбоксилата или сульфобензоата калия (доведённого до рН 7 гидроксидом калия) и 10 мл 0.14 М водного раствора гексаметилентетрамина. Полученную реакционную смесь помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 200°C в течение 30 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждались на воздухе. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали дистиллированной водой и затем сушили при 60°C в течение суток.

Продукт гидролиза нитрата иттрия в присутствии 4-сульфобензоата был перекристаллизован в гидротермальных условиях. Для этого 100 мг слоистого гидроксосульфобензоата иттрия диспергировали в 3 мл воды и помещали в стальной автоклав (объемом 10 мл) и выдерживали при 250°C в течение недели. Полученные кристаллы были обозначены как соединение **1**.

Образец **jet-s** был получен из смеси равных объемов (3.3 мл) 0.1 М водных растворов нитрата гадолиния, европия и тербия, 10 мл 0.17 М водного раствора 4-сульфобензоата калия (доведённого до рН 7 гидроксидом калия) и 10 мл 0.14 М водного раствора гексаметилентетрамина.

Осаждение в присутствии бензоат- и изоникотинат-анионов. Для синтеза с участием калиевых солей бензойной и изоникотиновой кислот вместо водных растворов на всех этапах синтеза использовали водно-ацетонитрильные растворы (в объемном отношении 1:17). К 10 мл 0.1 М раствора нитрата европия добавляли 10 мл 0.15 М раствора бензоата или изоникотината калия и 10 мл 0.14 М водного раствора гексаметилентетрамина. Полученную реакционную смесь помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 140°C в течение 30 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждались на воздухе. Образовавшийся осадок отделяли на стеклянном фильтре (ПОР5), несколько раз промывали ацетонитрилом и водой, а затем сушили при 60°C в течение суток.

Осаждение в присутствии сульфоизофталат-, 2,4-диметилсульфоизофталат-, 1,3,5-бензолтрикарбоксилат- и 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат анионов. К 10 мл 0.1 М водного раствора нитрата европия добавляли 10 мл 0.15 М водного раствора сульфоизофталата, 2,4-диметилсульфоизофталата, 1,3,5-бензолтрикарбоксилата или 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилата калия и 10 мл 0.14 М водного раствора гексаметилентетрамина. Если полученная реакционная смесь оставалась прозрачной, то её помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 200°C в течение 30 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждались на воздухе. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали дистиллированной водой и затем сушили при 60°C в течение суток.

2.4. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного клозо-додекаборат анионом

Анионообменные реакции между $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ и $K_2B_{12}H_{12}$. Навеску порошка $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ (**Y14N**) массой 65 мг диспергировали в 30 мл 0.02 М водного раствора $K_2B_{12}H_{12}$ ($Y:K_2B_{12}H_{12}=1:3.3$). Полученную суспензию оставляли на сутки при 25 и 60 °С. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, три раза промывали дистиллированной водой и затем сушили при 60°C в течение суток.

*Гомогенное осаждение СГИ в присутствии клозо-додекабората аниона (**B-LYN**).* 10 мл водного раствора хлорида иттрия $YCl_3 \cdot 6H_2O$ добавляли к 20 мл смеси водных растворов $K_2B_{12}H_{12}$ и ГМТА, так что в полученной смеси концентрации составляли $C_{YCl_3} = 0.016$,

$C_{K2B12H12} = 0.1 \text{ M}$, $C_{HMT} = 0.024 \text{ M}$). Полученную реакционную смесь помещали в тефлоновый автоклав емкостью 100 мл (степень заполнения составляла 30%) и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке (60% мощности, 860 Вт) в установке Berghof Speedwave MWS-4 при 140°C в течение 5 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждались на воздухе. Образовавшийся осадок отделяли декантацией, несколько раз промывали дистиллированной водой, а затем сушили при 60°C в течение суток.

2.5. Термическая обработка слоистых гидроксидов РЗЭ

Термическую обработку образцов **nY_1h** проводили при температурах 200 (**nY_1h_200**), 400 (**nY_1h_400**) и 700 °С (**nY_1h_700**) в течение 4.5 часов. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

Образцы **YEu1_7**, **YEu5_7**, **YE10_7**, **YE25_7** были получены отжигом образцов **YEu1**, **YEu5**, **YEu10** и **YEu25** при 700 °С в течение 4.5 часов, соответственно. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

Yd_DS1_1000. Продукт интеркаляции ДДС-анионов в слоистый гидроксид иттрия (**Y10Nd**) подвергали термического отжигу при 1000 °С в течение 3 часов. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин.

2.6. Химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ

2.6.1. Взаимодействие с формамидом

Для анализа взаимодействия слоистых гидроксидов РЗЭ с формамидом навески (10 мг) порошков слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных додецилсульфат-анионом (**Y9_DS**, **Gd10Cl_DS** и **EuCl_a_DS**), смешивали с 2 мл формамида CH_3NO ($\geq 99.5\%$, Merck KGaA) в стеклянных виалах объемом 3.5 мл. Полученные суспензии подвергали ультразвуковой обработке (ультразвуковой генератор Bandelin Sonopuls 3200 с волноводом погружного типа, удельная поглощенная акустическая мощность около 10 Вт/см²) в течение 15 мин, после чего виалы герметично закрывали. Кристаллы соединений, образовавшихся из суспензий в формамиде слоистых гидроксидов иттрия, гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-анионами, в разделе 3.6.1. обозначены **2**, **3** и **4**, соответственно.

2.6.2. Взаимодействие с H_2O_2

Концентрированный 87% раствор пероксида водорода получали перегонкой коммерческого ~50% водного раствора H_2O_2 , 12% раствор H_2O_2 – разбавлением пергидроля (35% H_2O_2). Синтезы с пероксидом водорода проводили в предварительно дезактивированной посуде, обработанной последовательно 10% KOH, 2н HNO_3 и 30% H_2O_2 .

Навески (~ 0.5 г) слоистого гидроксонитрата иттрия (**YD8**) выдерживали в охлажденных до 0°C 12% или 87% водных растворах H_2O_2 в течение 2 ч при постоянном перемешивании. pH исходных растворов пероксида водорода составлял – 5 для 12% и 1 для 87%. Затем порошки отделяли фильтрованием при 0°C и последовательно промывали охлажденным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Полученные образцы хранили в эксикаторе над ангидроном при температуре не выше 10°C. Содержание активного (перекисного) кислорода определяли перманганатометрически [281].

Часть образцов, полученных по указанной методике, подвергали термической обработке при 580°C внесением в предварительно нагретую до указанной температуры открытую трубчатую печь и изотермической выдержкой в течение 10 мин с последующей закалкой на воздух.

2.6.3. Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия со сверхкритическим CO_2

Эксперименты по быстрому расширению сверхкритических суспензий слоистых соединений (далее RESS - Rapid Expansion of Supercritical Suspensions) проводили с использованием установки RESS/SAS производства компании Waters Corp. Схема установки для проведения процесса RESS приведена на рис. 48.

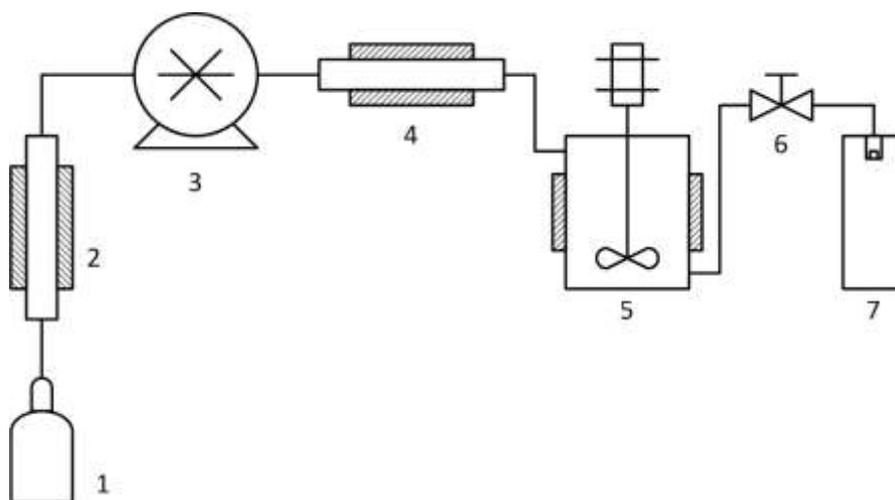


Рис. 48. Установка для проведения расширения сверхкритических суспензий слоистых соединений.

1 - источник CO₂; 2 - охлаждающий теплообменник; 3 - насос CO₂; 4 – нагреватель; 5 – сосуд с мешалкой (для растворения в сверхкритическом флюиде); 6 – шаровой кран; 7 – сосуд-сборник

Обработку слоистых гидроксидов иттрия методом RESS осуществляли следующим образом. В сосуд 5 объёмом 25 мл помещали навески (0.1 г) слоистого гидроксонитрата иттрия (Y10Nc) и продукты его ионного обмена с додецилсульфатом, олеатом и стеаратом натрия. Сосуд герметизировали, с помощью насоса 3 в него подавали CO₂ (99.5%, Linde Gas) и доводили давление до 75-300 бар. Температура в сосуде 5 составляла 60°C и поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента (90 мин). Затем путём резкого открытия шарового крана 6 суспензию слоистого гидроксида иттрия в сверхкритическом CO₂ распыляли в приёмный сосуд 7 объёмом 500 мл, находящийся при атмосферном давлении. Продукт собирали со дна и стенок сосуда 7. Выход продуктов обработки во всех случаях составил ~ 30%.

Ультразвуковая эксфолиация в толуоле. С целью эксфолиации и получения коллоидных растворов 10 мг образца СГИ-ДС или продукта его сверхкритической обработки диспергировали в 1 мл толуола (99%, Химмед) и подвергали ультразвуковому воздействию (частота 20 кГц, мощность 13 Вт/см²) в течение 30 мин с использованием генератора Bandelin Sonopuls HD 3200.

2.7. Методы анализа

2.7.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердых фаз проводили на дифрактометрах Bruker D8 Advance (Германия) и Rigaku D/MAX 2500 (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием CuK_α излучения (ср. длина волны $\lambda=1,54183$ Å). Параметры работы генератора Bruker D8 Advance: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 2 - 90^\circ$, шаг по $2\theta^\circ$ от 0.015-0.05^o с выдержкой 0.3-1.5 с на шаг.

Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программ Crystal Impact Match и Crystallographica Search-Match при использовании базы данных ICDD PDF-2. Профильный анализ спектров, определение значений параметров решетки, областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений осуществляли в ПО Jana2006 [282] и TOPAS 4.2. методом Ле Бейля. В некоторых случаях оценку размеров ОКР проводили по уширению линий, используя формулу Шеррера:

$$d(\text{ОКР}) = \frac{0,9\lambda_{\text{Cu}}}{(\beta - \beta_i) \cos \Theta} \quad (17)$$

где λ_{Cu} – длина волны Cu-K_α-излучения, β – полуширина на полувывсоте анализируемого пика (в радианах, описание профиля пика по Лоренцу), а β_i – инструментальное уширение пика (полученное снятием стандарта).

2.7.2. ИК-спектроскопия

ИК-спектры поглощения полученных порошков записывали на ИК-Фурье спектрометрах Perkin-Elmer Spectrum One (США) и Bruker ALPHA (Германия) в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с шагом сканирования 1 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на алмазной приставке. Анализ спектров проводили на основании литературных и справочных данных.

2.7.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием спектрометра Renishaw in Via Reflex (длина волны лазерного излучения 514 нм). В спектрах ИК и КР отнесение полос пероксида водорода проводили в соответствии с данными [283,284], воды, карбонатных, нитратных и гидроксильных групп – в соответствии с данными [283,285,286].

2.7.4. Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе с термоэмиссионным источником NVision 40 (Carl Zeiss, Германия). Для исследования образцы наносили в виде порошка на проводящий углеродный скотч. Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 1-20 кВ. Изображения получали во вторичных и обратно-отраженных электронах при увеличениях до 800000х и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ.

2.7.5. Просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция и спектр характеристических потерь энергии электронов

Получение изображений, электронную дифракцию и спектроскопию характеристических потерь энергии электронов с отдельных частиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия), оборудованном энергетическим фильтром и системой Келлера. Основные характеристики микроскопа: ускоряющее напряжение до 120 кВ, область освещения 1-75 мкм, увеличение: от 80х до 500000х, разрешение изображения: 0.2-0.3 нм. Межплоскостные расстояния рассчитывали путём сравнения полученных изображений электронной дифракции с изображением электронной дифракции на золоте. Просвечивающую

электронную микроскопию высокого разрешения проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 200 MC (Carl Zeiss, Германия) на ускоряющем напряжении 200 кВ.

2.7.6. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором X-Max (Oxford Instruments, Великобритания) с SDD-детектором площадью 80 мм². Соотношение между элементами определяли с помощью ПО INCA. Регистрацию спектров проводили на ускоряющем напряжении 20 кВ. Образцы, для которых наблюдался низкий сток заряда с их поверхности, дополнительно напыляли углеродом с помощью установки вакуумного напыления SC7620 (Quorum, Великобритания).

2.7.7. Низкотемпературная адсорбция азота

Величины удельной площади поверхности образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). На основании полученных данных рассчитывали величины удельной поверхности образцов с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 5 точкам в интервале парциальных давлений 0.05–0.25. Перед измерениями образцы дегазировали в токе азота при 50°C в течение 60 мин.

2.7.8. Метод CHN

Содержание углерода, водорода, азота в образцах определяли с использованием CHN-анализаторов EuroVector EA 3000 и Carlo Erba Instruments EA 1108.

2.7.9. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Масс-спектрометрия газообразных продуктов отжига.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводили на термоанализаторе SDTQ600 и термоанализатора Pyris Diamond (Perkin-Elmer) в температурном диапазоне 20-1200 °С со скоростью нагрева 10 °С / мин на воздухе или в токе аргона (100 мл/мин). Масса навески образцов составляла 10 – 30 мг. Материал тиглей – корунд. Дополнительно термический анализ образцов проводили с помощью термовесов Netzsch TG 209 F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона с последующим анализом газообразных продуктов на масс-спектрометре Netzsch QMS 403 С. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, навески 20-60 мг, диапазон температур 25-950°C.

2.7.10. Комплексометрическое титрование.

Содержание РЗЭ в водных растворах и порошках слоистых гидроксидов РЗЭ определяли следующим образом. Анализируемый раствор или порошок ($\sim 10^{-4}$ моля РЗЭ) переносили в коническую колбу и добавляли 100 мл водного раствора ЭДТА (0.005 М, фикс.). После этого ждали полного растворения порошка, нагревая и размешивая суспензию. К полученному раствору добавляли аммонийный буфер (рН 10) и индикатор Арсеназо 1 (чда) до появления у раствора оранжевого-красноватого оттенка. Титрование проводили 0.025 М раствором сульфата магния (фикс.) на электронной бюретке Hirschmann solarus до полного перехода окраски раствора в фиолетовую. Аналогичную процедуру повторяли для 100 мл раствора ЭДТА (0.005 М) без анализируемой пробы. Расчет концентрации растворов солей РЗЭ (C_{Ln}) и их молекулярной массы (M_w) проводили по следующим формулам:

$$C_{Ln} = \frac{(V_o^t - V_{Ln}^t)}{V_o^t \cdot V_{Ln}} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \quad (18)$$

$$m_w = \frac{4 \cdot m_{Ln} \cdot V_o^t \cdot V_{Ln}^t}{5 \cdot 10^{-4} (V_o^t - V_{Ln}^t)} \quad (19)$$

где, V_o^t – объём титранта, ушедший на холостую пробу, V_{Ln}^t – объём титранта на анализируемую пробу, V_{Ln} – объём анализируемой пробы, m_{Ln} – масса навески кристаллогидрата.

2.7.11. Кристаллооптический анализ

Измерение показателя преломления полученных кристаллов проводили иммерсионным методом [287]. В качестве стандартов использовали набор иммерсионных жидкостей ИЖ-1, показатели преломления которых дополнительно проверяли рефрактометром. Для наблюдения эффекта Бекке использовали поляризационный микроскоп МИН-8.

2.7.12. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Содержание иттрия и бора в образце **В-ЛҮН** определяли с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo.

2.7.13. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения проводились на спектрометре PHI Quanterra SXM на монохроматичном Al K α излучении с размером пучка ~ 100 мкм. Порошок для измерений спрессовывался в таблетку диаметром 5 мм и высотой 0.5 мм. Снятие спектра проводилось с площади $\sim 1400 \times 1400$ мкм². Фотоэлектронные спектры для полос Y3d были интерпретированы с использованием базы данных NIST и ранее опубликованных результатов [288–291].

2.7.14. Динамическое рассеяние света

Анализ суспензий в формамиде методом динамического рассеяния света проводили с использованием спектрометра динамического и статического рассеяния света Photocor Complex (ООО «Фотокор», Россия). Измерения проводили на угле рассеяния 90° в термостатируемой ячейке при температуре 25°C . В качестве источника света выступал полупроводниковый лазер с длиной волны 638 нм. Среднюю интенсивность рассеяния суспензии находили усреднением 20 измерений, полученных с накоплением в течение 10 с.

2.7.15. Рентгеноструктурный анализ

$Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$. Рентгеноструктурный анализ соединения **1** проводили на синхротронной станции «БЕЛОК» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», используя двухкоординатный SSD детектор Rayonix SX165 CCD (φ -сканирование при 100 К). Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы iMOSFLM входящей в комплекс программ CCP4 [292]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения в программе Scala [293]. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения: $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ для молекулы воды и $1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ для атомов водорода бензольного кольца. Для неупорядоченных атомов углерода бензольного кольца были применены SADI, FLAT, DELU и SIMU ограничения. Атомы водорода гидроксильных групп были найдены из разностного синтеза Фурье и уточнены с помощью DFIX ограничений и изотропных тепловых параметров. Расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [294]. Детали рентгеноструктурного эксперимента и результаты PCA соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC-1877014.

$Y(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)$. Рентгеноструктурный анализ (PCA) соединения **2** выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II при температуре 150 К ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Кристаллы **2** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_8\text{Y}$, $F_w = 314.05$) моноклинные, пр. гр. C_2 , $a = 11.2697(13)$, $b = 7.0632(8)$, $c = 6.5440(7) \text{ \AA}$, $\beta = 109.097(1)^\circ$, $V = 492.24(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2.119 \text{ г/см}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.957 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 312$. Интенсивности 2544 отражений (из них 1180 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0166$) измерены методом ω -сканирования в интервале $3.29^\circ < \theta < 27.92^\circ$ ($-14 \leq h \leq 14$, $-9 \leq k \leq 9$, $-8 \leq l \leq 8$). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [295]. Структура расшифрована прямым методом; все

неводородные атомы уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 (SHELXTL [296]). Атомы водорода, связанные с атомами углерода, помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы «наездника»; амидные атомы Н11 и Н12 найдены объективно и уточнены в изотропном приближении. Окончательное значение факторов расходимости составило $R_1 = 0.0212$ для 1180 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.0531$ по всему массиву данных с использованием 82 параметров уточнения. $GOF = 1.047$, $\Delta\rho_{\min/\max} = -0.492/-0.330$, параметр абсолютной структуры 0.028(6).

2.7.15. Спектроскопия диффузного отражения

Спектры регистрировали при помощи модульной системы Ocean Optics (США). Для съемки спектров спектроскопии диффузного отражения (СДО) использовали ксеноновую лампу НРХ-2000 (35 Вт), волноводы, интегрирующую сферу 50-8-R-GT ($\varnothing = 50$ мм), баритовый стандарт белого WS-1-SL и спектрометр QE65000. Спектры СДО снимали в диапазоне 250-800 нм.

2.7.16. Люминесцентная спектроскопия

Регистрация спектров возбуждения и испускания. Спектры возбуждения и испускания порошков регистрировали на спектрометре LS55 (Perkin Elmer, США) в диапазоне 200-750 нм с разрешением 0.5 нм при температурах 100 и 300 К. Управление прибором и сбор данных выполняется с помощью программного обеспечения FL WinLab.

Дополнительно спектры испускания регистрировали на модульной системы Ocean Optics (США). Для съемки спектров испускания порошков использовали ксеноновую лампу НРХ-2000 (35 Вт), монохроматор MonoScan2000, волноводы, интегрирующую сферу 50-8-R-GT ($\varnothing = 50$ мм) и спектрометр QE65000. Спектры СДО снимали в диапазоне 250-800 нм. Для регистрации спектров испускания суспензии слоистого гидроксида гадолиния-европия (**GdEu10**) в процессе анионообменной реакции с терефталатом калия использовали погружной щуп на отражение QR450-7-XSR. Накопление сигнала проводили в течение 20 секунд на точку.

Расчет параметров люминесценции Eu^{3+} . Для описания спектров люминесценции Eu-содержащих слоистых гидроксидов и комплексов использовали теорию Джадда-Офельта [297]. Рассматривали переходы с 5D_0 уровня, не расщепляющегося в кристаллическом поле, что существенно упрощало анализ.

Вероятности излучательных электродипольных (A_{ed}) и магнитодипольных (A_{md}) переходов $J \rightarrow J'$ рассчитывали по формулам:

$$A_{JJ'}^{ed} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} s_{JJ'}^{ed},$$

$$A_{JJ'}^{md} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} n^3 s_{JJ'}^{md}$$
(20)

где ν – частота излучательного перехода $J \rightarrow J'$, n – показатель преломления излучения с частотой ν , $s_{JJ'}^{ed}$ и $s_{JJ'}^{md}$ – силы линий излучательных электродипольных и магнитодипольных переходов соответственно. В качестве n брали показатель преломления слоистого гидроксонитрата иттрия, равный 1.52. Поскольку вероятность разрешенного магнитодипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ не зависит от окружения Eu^{3+} , то соответствующую ей силу линии s_{01}^{md} можно посчитать из теории ($9.6 \cdot 10^{-42}$ СГС²см²) [297]. Силу электродипольных переходов $s_{JJ'}^{ed}$ рассчитывали исходя из соотношения интенсивностей полос люминесценции переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$:

$$\frac{\int I_J d\nu}{\int I_1 d\nu} = \frac{A_J}{A_1} = \frac{s_{JJ'}^{ed}}{s_{01}^{md}} \frac{\nu_J^3}{\nu_1^3} \frac{n_J(n_J^2+2)^2}{9n_1^3}$$
(21)

Профиль полос описывали функциями Гаусса.

Сила линий электродипольного перехода пропорциональна сумме произведений параметров интенсивности Ω_t ($t = 2,4,6$), зависящих от окружения европия, и квадратов матричных элементов $U^{(t)}$ данного перехода, мало изменяющихся с окружением:

$$s_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle \Psi J \| U^{(t)} \| \Psi' J' \rangle \right|^2$$
(22)

Для вычисления параметров интенсивности Ω_t ($t = 2,4$) значения квадратов матричных элементов брали из работы [298].

Время жизни τ_R и общую вероятность излучательного перехода A_T для возбужденного состояния 5D_0 рассчитывали по формулам:

$$\tau_R = \frac{1}{A_T} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}}$$
(23)

Значения межмультиплетного коэффициента ветвления люминесценции β_R и сечение вынужденного излучения $\sigma_{JJ'}$ для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ рассчитывали по формулам:

$$\beta_R = \frac{A_{JJ'}}{A_T}, \quad \sigma_{JJ'}(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A_{JJ'}$$
(24)

где λ_p – длина волны в максимуме, а $\Delta\lambda_{ef}$ – эффективная ширина полосы излучения.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез слоистых гидроксонитратов РЗЭ

3.1.1. Взаимодействие нитрата иттрия с гидроксидом калия

В разделе 1.4.1 обзора литературы было показано, что в системах Ln, Na // OH, Cl+H₂O (Ln = Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺-Er³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺) осадки составов Ln₂(OH)₅Cl и Ln(OH)₂Cl формируется уже при комнатной температуре при высоких активностях хлорид-иона. Для нитратов РЗЭ подобных исследований не проводилось, но некоторые литературные источники указывают на возможность образования индивидуальных гидроксонитратов РЗЭ при низких температурах в результате взаимодействия нитратов РЗЭ со щелочами. Так, описана методика осаждения гидроксонитратов РЗЭ гидроксидом аммония при 4°C, однако, полученный осадок был проанализирован только после сушки при 70°C [299], что лишь частично свидетельствует о возможности образования фаз гидроксонитратов РЗЭ непосредственно из растворов.

Для того, чтобы экспериментально установить состав основных нитратов РЗЭ в результате гидролиза нитратов РЗЭ при различных активностях нитрат-иона, нами был выполнен физико-химический анализ системы Y, K // OH, NO₃+H₂O методом Скрейнемакерса при температурах 25–100°C. Был определен состав жидкой фазы (маточного раствора) и влажных осадков в системе Y, K // OH, NO₃ + H₂O (см. Приложение 1, табл. П1 и П2). На основе этих данных были построены лучи Скрейнемакерса на солевой и водной проекциях диаграммы по методу Йенеке (рис. 49 и 50).

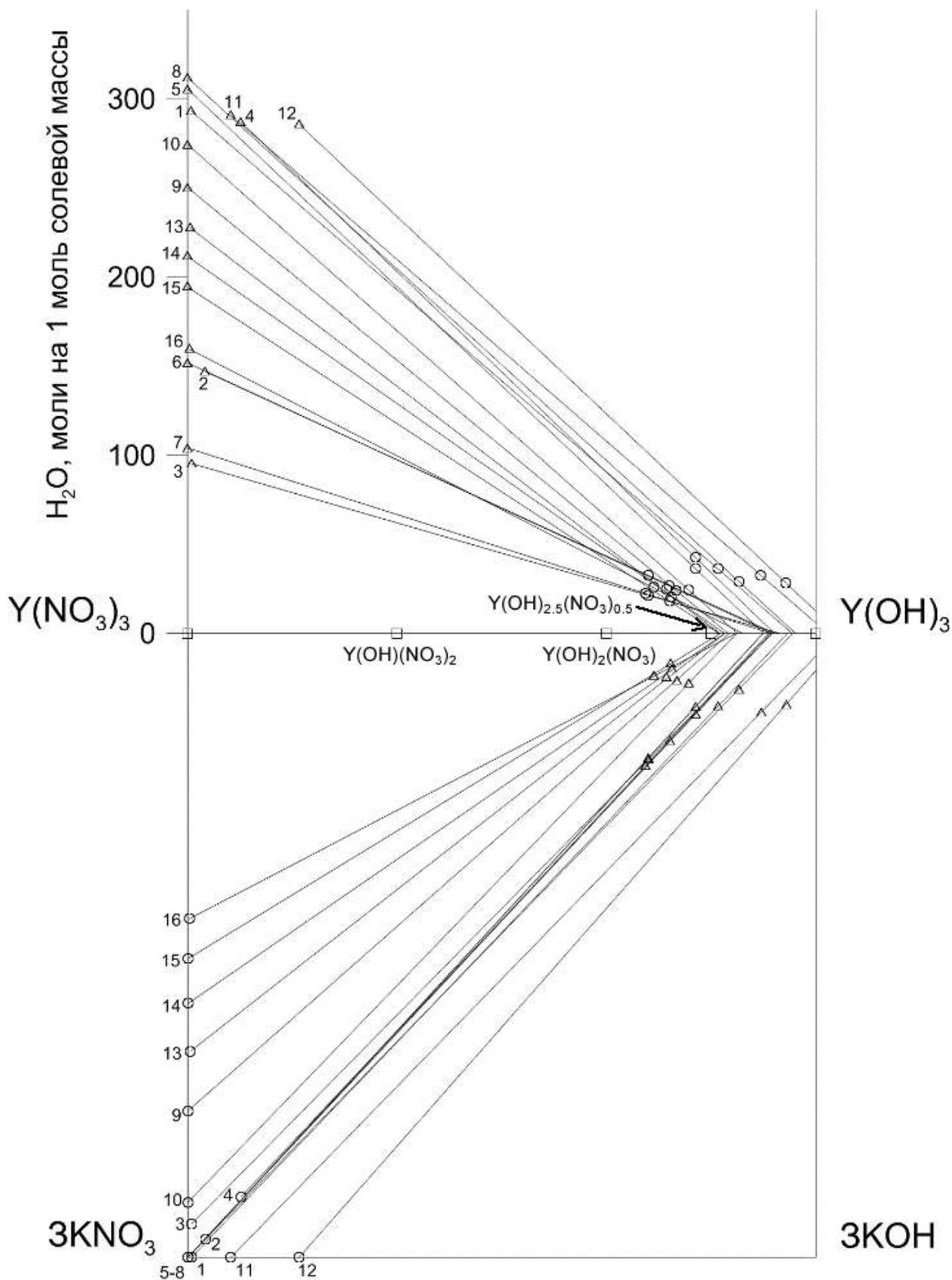


Рис. 49. Состав твердых фаз, образующихся при взаимодействии растворов гидроксида калия (0.705 M) и нитрата иттрия (0.62 M) в различных соотношениях при 25°C.

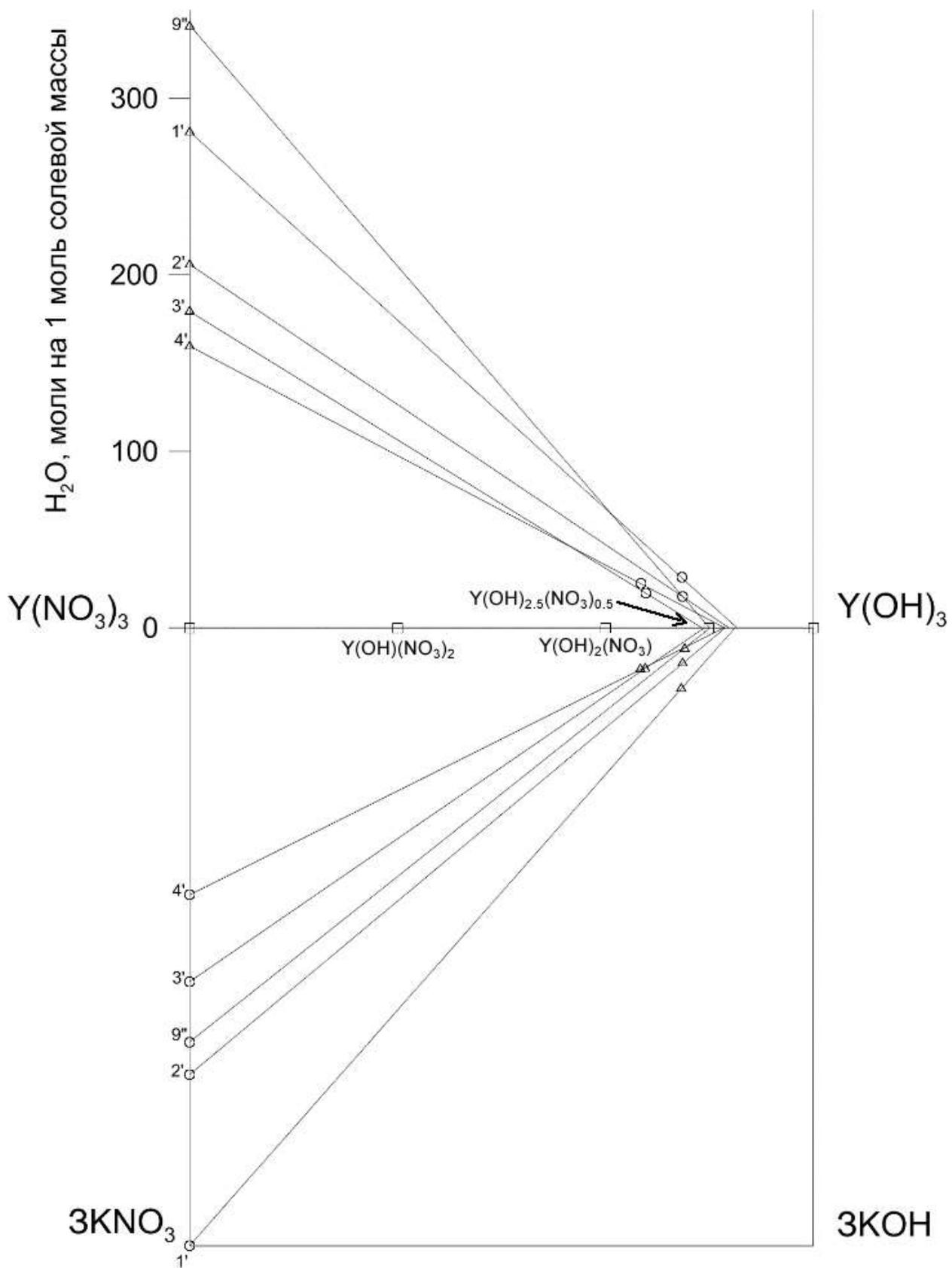


Рис. 50. Состав твердых фаз, образующихся при взаимодействии растворов гидроксида калия и нитрата иттрия при 50°C (опыты 1', 2', 3', 4') и при температуре кипения реакционной смеси (опыт 9'').

Как видно из рис. 1 и 2, лучи Скрейнемакерса указывают на образование в системе гидроксида иттрия, $Y(OH)_3$, (лучи 11 и 12, рис. 1), гидроксонитрата иттрия, $Y_2(OH)_5NO_3$ (лучи 9, 10, 13, 14, 15, 16, рис. 1 и 3' и 4', 9'', рис. 2) и смеси этих твердых фаз (лучи 1-8, рис. 1 и 1', 2' рис. 2).

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 51) подтверждают данные, полученные методом Скрейнемакерса. Рентгенограммы промытых осадков из опытов 14, 3' и 9'', чей состав наиболее близок к $Y_2(OH)_5NO_3$, совпадают с литературными данными для слоистого гидроксонитрата иттрия (СГИ) состава $Y_2(OH)_{5.14}(NO_3)_{0.86} \cdot H_2O$ (PDF 32-1435) и могут быть проиндексированы в соответствии с литературными данными [118]. На рентгенограмме промытого осадка из опыта 12 ($Y(OH)_3$) отсутствуют выраженные рефлексы, что указывает на аморфную природу осадка.

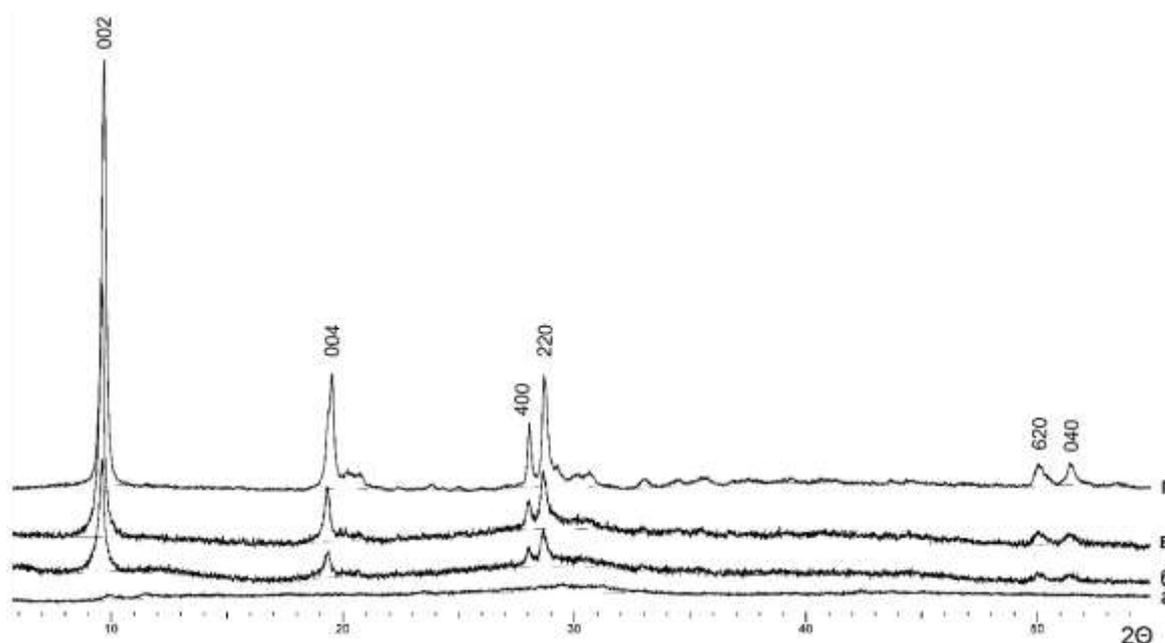


Рис. 51. Рентгенограммы твердых фаз, образующихся при взаимодействии растворов гидроксида калия и нитрата иттрия: гидроксида иттрия, опыт 12 (а); гидроксонитрата иттрия, полученного при температурах: 25°C, опыт 14 (б), и 50 °С, опыт 3' (в), при температуре кипения реакционной смеси, опыт 9'' (г).

Согласно данным кристаллооптического анализа, показатель преломления гидроксонитрата иттрия равен ~ 1.5 (см. Приложение 1, табл. ПЗ). Это значение значительно отличается от показателя преломления $Y(OH)_3$ (~ 1.7), известного из литературы [300]. Разница в наибольшем (N_g) и наименьшем (N_p) показателях преломления для гидроксонитрата иттрия больше, чем для гидроксида иттрия (0.091 и 0.038, соответственно), что указывает на более низкую сингонию (кристаллооптическую

анизотропию) слоистого гидроксонитрата иттрия по сравнению с гексагональным гидроксидом иттрия [300].

С целью получения большого количества (>5 г) кристаллического гидроксонитрата иттрия его синтез был осуществлен путем кипячения реакционной массы (200 мл 0.366 М $Y(NO_3)_3$ и 200 мл 0.692 М КОН) в колбе с обратным холодильником в течение 8 ч в токе газообразного азота для минимизации контакта с CO_2 и образования карбонатных примесей. Полученный образец обозначен как **YD8**. По результатам анализа охлажденной жидкой фазы и влажного осадка построен луч Скрейнемакенса на диаграмме растворимости системы К, Y // OH, NO_3 , который указывает на образование гидроксонитрата иттрия (Рис. 48, луч 9"). Данные РФА (рис. 49) и РЭМ (рис. 52) свидетельствуют об образовании в этих условиях хорошо закристаллизованного продукта (в отличие от образца, полученного в аналогичных условиях при 25 °С, опыт 14).

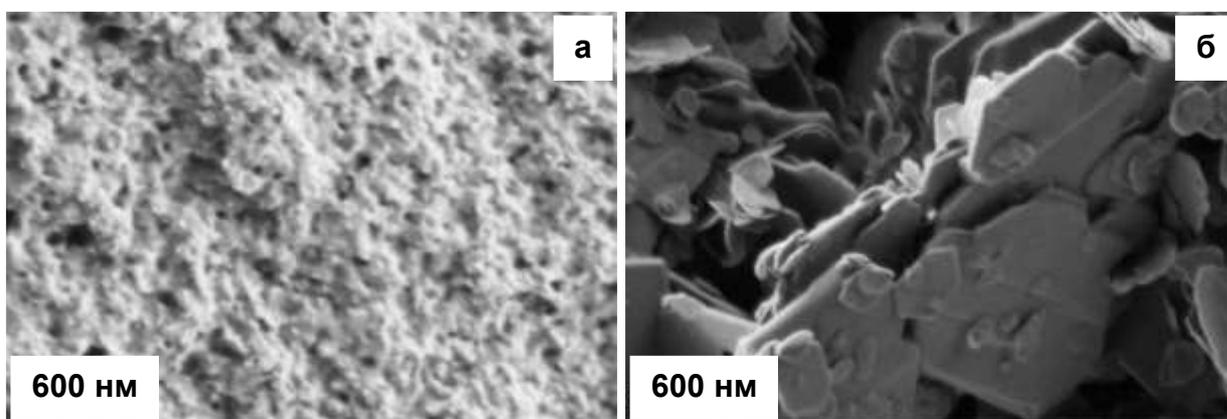


Рис. 52. Электронные микрофотографии равновесных продуктов взаимодействия равных объемов 0.366 М $Y(NO_3)_3$ и 0.692 М КОН (а) при 25°С, опыт 14 и (б) после кипячения (100 °С) в течение 8 ч (образец **YD8**, опыт 9").

Координированный и свободный нитрат-анион имеют C_{2v} и D_{3h} точечные группы симметрии, соответственно. Разница в симметрии нитрат-аниона может быть показана с помощью ИК-спектроскопии (рис. 53). В спектре 6-водного нитрата иттрия нормальным колебаниям нитрат-аниона в симметрии C_{2v} отвечают 5 полос (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 и ν_6) [285], большинство из которых расщеплены из-за наличия в структуре неэквивалентных позиций нитрат-аниона. Величина расщепления $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_4$ является мерой «ковалентности» связи между атомом РЗЭ и нитрат-группой [285]. Для СГН иттрия, полученного при 25 °С, величина $\Delta\nu$ уменьшается, а полосы уширяются относительно нитрата иттрия. В ИК-спектре СГН иттрия, полученного при 100 °С, нормальным колебаниям нитрат-аниона отвечают только три полосы (1346, 823, ~ 700 cm^{-1}), которые соответствуют колебаниям свободного нитрат-аниона в симметрии D_{3h} . Полоса с частотой 1053 cm^{-1} соответствует

деформационным колебаниям Y-O-H, а полоса с частотой 1633 см^{-1} — деформационным колебаниям H-O-H. Широкие полосы поглощения при $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям OH, а при $800\text{-}500\text{ см}^{-1}$ — валентным колебаниям Y-O и либрационным колебаниям H_2O . Это согласуется с известными данными об особенностях кристаллической структуры гидроксонитрата иттрия, в которой нитрат-ионы располагаются в виде анионных прослоек между катионными металл-гидроксидными слоями и не координированы атомами иттрия [121].

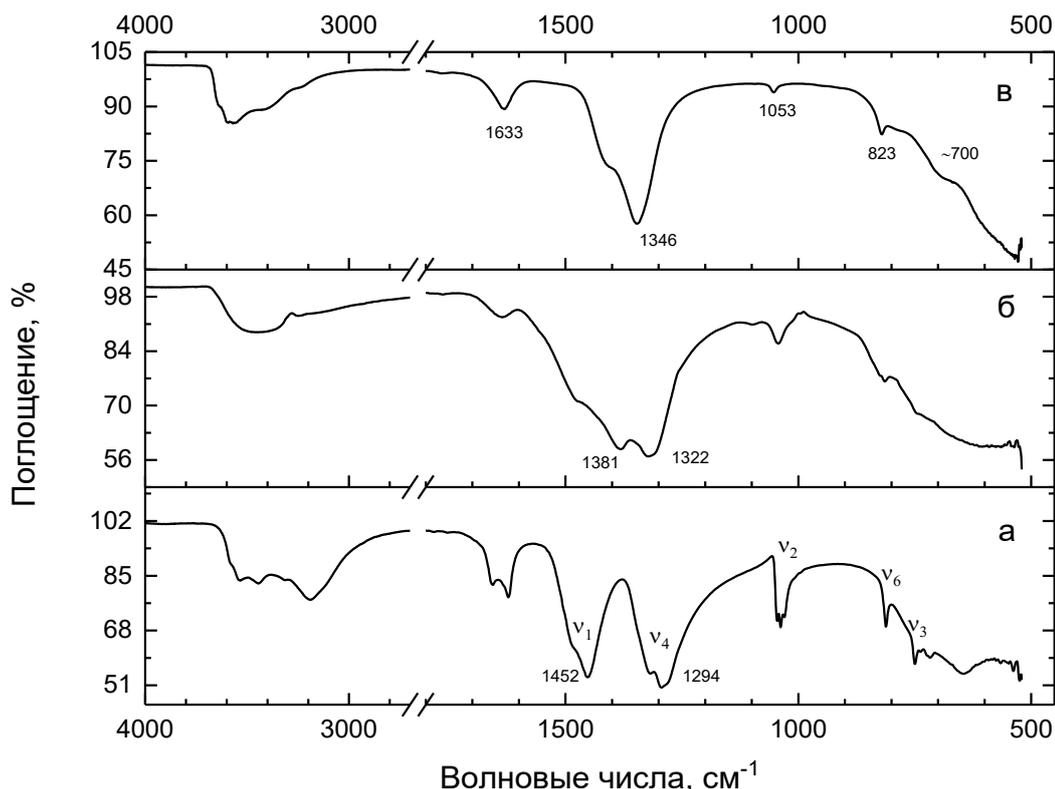


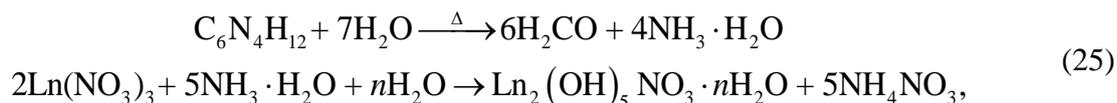
Рис. 53. ИК-спектры поглощения порошков (а) б-водного нитрата иттрия, равновесных продуктов взаимодействия равных объемов $0.366\text{ M Y}(\text{NO}_3)_3$ и 0.692 M KOH (б) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и (в) после кипячения ($100\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 8 ч (образец **YD8**).

Таким образом, методами Скрейнемакенса, рентгенофазового анализа, кристаллооптического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии было установлено, что в результате взаимодействия растворов гидроксида калия и нитрата иттрия уже при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ может быть получен гидроксонитрат иттрия состава $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но с примесью тригидроксида иттрия $\text{Y}(\text{OH})_3$. Повышение температуры взаимодействия растворов гидроксида калия и нитрата иттрия позволяет уменьшить содержание $\text{Y}(\text{OH})_3$ в продуктах взаимодействия и получить беспримесный кристаллический СГН иттрия состава $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3.1.2. Гомогенное осаждение слоистых гидроксонитратов РЗЭ в присутствии гексаметилентетрамина

3.1.2.1. Гомогенное осаждения гидроксонитратов РЗЭ при 70-100 °С

В результате кипячения в течение 1 часа смеси растворов равных объемов 0.143 М гексаметилентетрамина (ГМТА), 0.1 М нитратов РЗЭ (Y, Gd, Eu) и 1М нитратов калия, натрия или аммония нами были получены белые осадки соответствующих гидроксонитратов РЗЭ. Схему соответствующих реакций можно представить следующим образом:



где Ln = Y, Gd, Eu. Начало осаждения (определяемое визуально по помутнению раствора) наблюдалось по достижении температуры реакционной смеси 70 °С, что хорошо согласуется с температурой начала гидролиза ГМТА [193].

В Приложении (табл. П4) представлены рентгенограммы продуктов, полученных кипячением в присутствии ГМТА нитратов иттрия (образцы **Y10Nb**, **Y10Nc**, **Y10Nd** и **Yар3**), гадолиния (**G7N**) и смеси нитратов иттрия и европия (**ТК**). Все они аналогичны рентгенограмме слоистого гидроксонитрата иттрия, представленной на рис. 49. На рентгенограммах можно выделить несколько интенсивных рефлексов (002, 004, 400, 220, 620, 040), отвечающих псевдогексагональной сверхструктуре слоистых гидроксидов [23,111].

Рентгенограммы образцов слоистого гидроксонитрата иттрия, полученных в нескольких экспериментах, практически идентичны, что указывает на высокую воспроизводимость выбранной методики. Базальное межплоскостное расстояние гидроксонитрата гадолиния меньше значения для гидроксонитрата иттрия, что хорошо согласуется с литературными данными [118]. Если для СГН иттрия в выбранных условиях формируется высокогидратированная фаза, то для гадолиния формируется низкогидратированная фаза с меньшим межслоевым расстоянием (межплоскостным расстоянием d_{00l}). Отметим также, что для СГН гадолиния рефлекс (220) и (400) сдвинуты в малоугловой область, что соответствует большему объему элементарной ячейки по сравнению с СГН иттрия за счет увеличения радиуса РЗЭ: от 102 пм для Y^{3+} (КЧ 8) до 105 пм для Gd^{3+} (КЧ 8) [301].

Полученные образцы СГН РЗЭ кристаллизуются в виде гексагональных пластинок толщиной 100–300 нм (см. рис. 54), имеющих выраженную тенденцию к образованию сфероидальных агрегатов, размер которых составляет ~ 3–5 мкм. Подобная морфология является нетипичной для слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Вместе с тем, возможность

формирования подобных структур описана для таких соединений как ZnO [302], CaCO₃ [303], CoOОН [304] и [Ni(N₂H₄)₃](NO₃)₂ [305]. Формирование подобных структур в случае СГН РЗЭ можно объяснить относительно высоким уровнем пересыщения в системе, которое достаточно для накопления дефектов (в первую очередь, дислокаций) и расщепления первичного зародыша кристалла. Предельным случаем такого расщепления является образование сферолитов. Образование сферолито-подобных структур можно наблюдать видеть на рисунке 54.

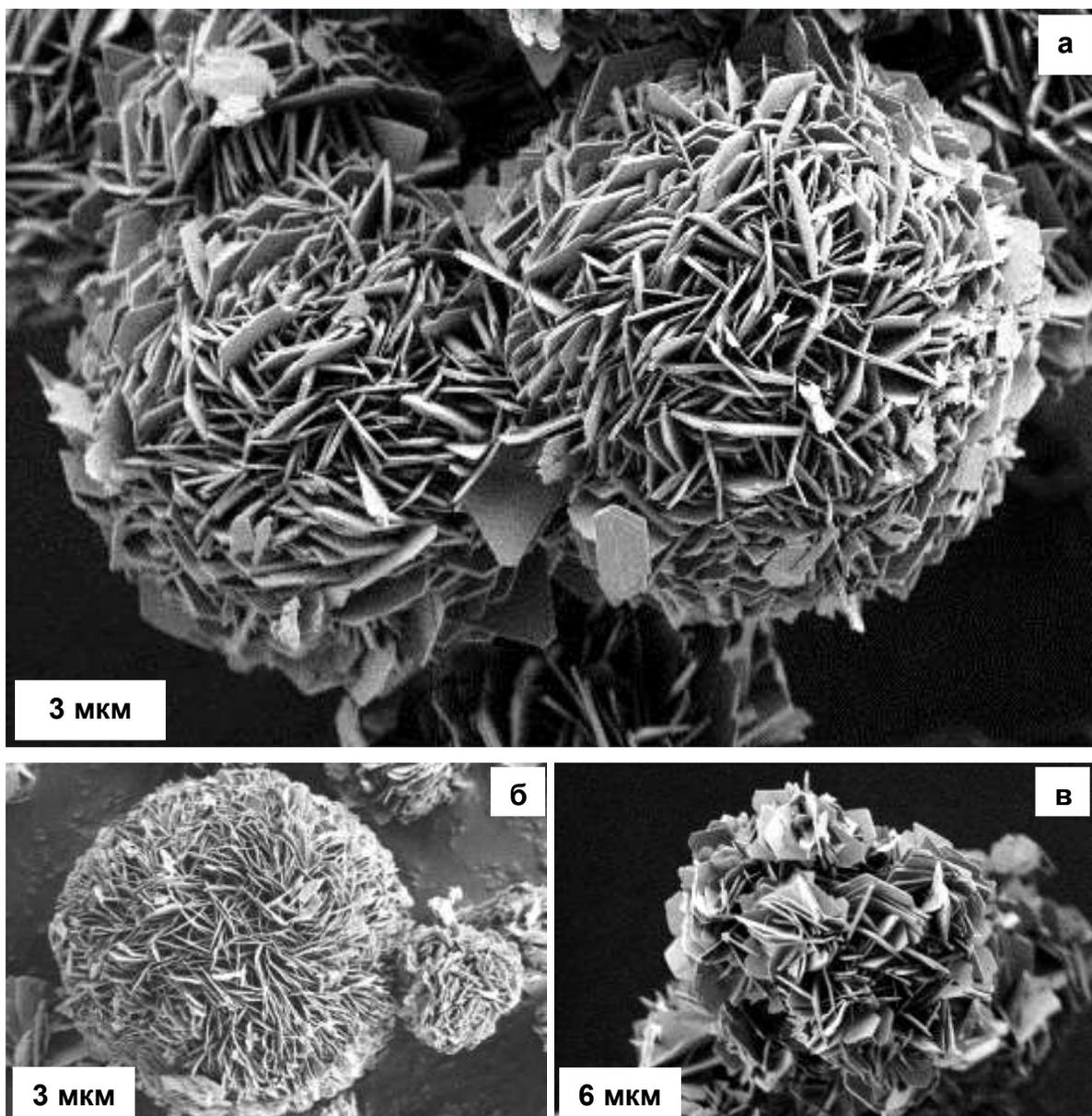


Рис. 54. Микрофотографии продуктов кипячения смеси растворов ГМТА, нитрата натрия и (а) нитрата иттрия (Y10Nd), (б) нитрата гадолиния (G7N), (в) нитратов иттрия и европия (ТК).

Для доведения до количественного осаждения слоистых гидроксонитратов РЗЭ и выявления влияния побочных продуктов гидролиза ГМТА (в т.ч. формальдегида) на продукты осаждения был проведен ряд экспериментов с гомогенным гидролизом нитрата иттрия при различной длительности и температуре обработки. При этом особое внимание обращали на выход, состав и структуру получаемых продуктов.

Увеличение длительности синтеза (от 1 часа до 15 часов) приводит к увеличению выхода продукта реакции с ~68 до ~81% в пересчёте на $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 2H_2O$. На рентгенограммах продуктов (**nY_1h**, **nY_4h** и **nY_12h** на рис. 56) с увеличением длительности синтеза наблюдается формирование второго набора плоскостей 00*l* с базальным межплоскостным расстоянием 8.3 Å. Формирование примеси может быть связано с окислением продуктов гидролиза ГМТА (см. схему) до формиат- или карбонат-анионов с последующей интеркаляцией этих анионов в СГИ. Кроме того, с увеличением длительности кипячения может происходить переход в низкогидратированную фазу СГН иттрия. Микроструктура образцов при увеличении длительности синтеза также меняется, происходит

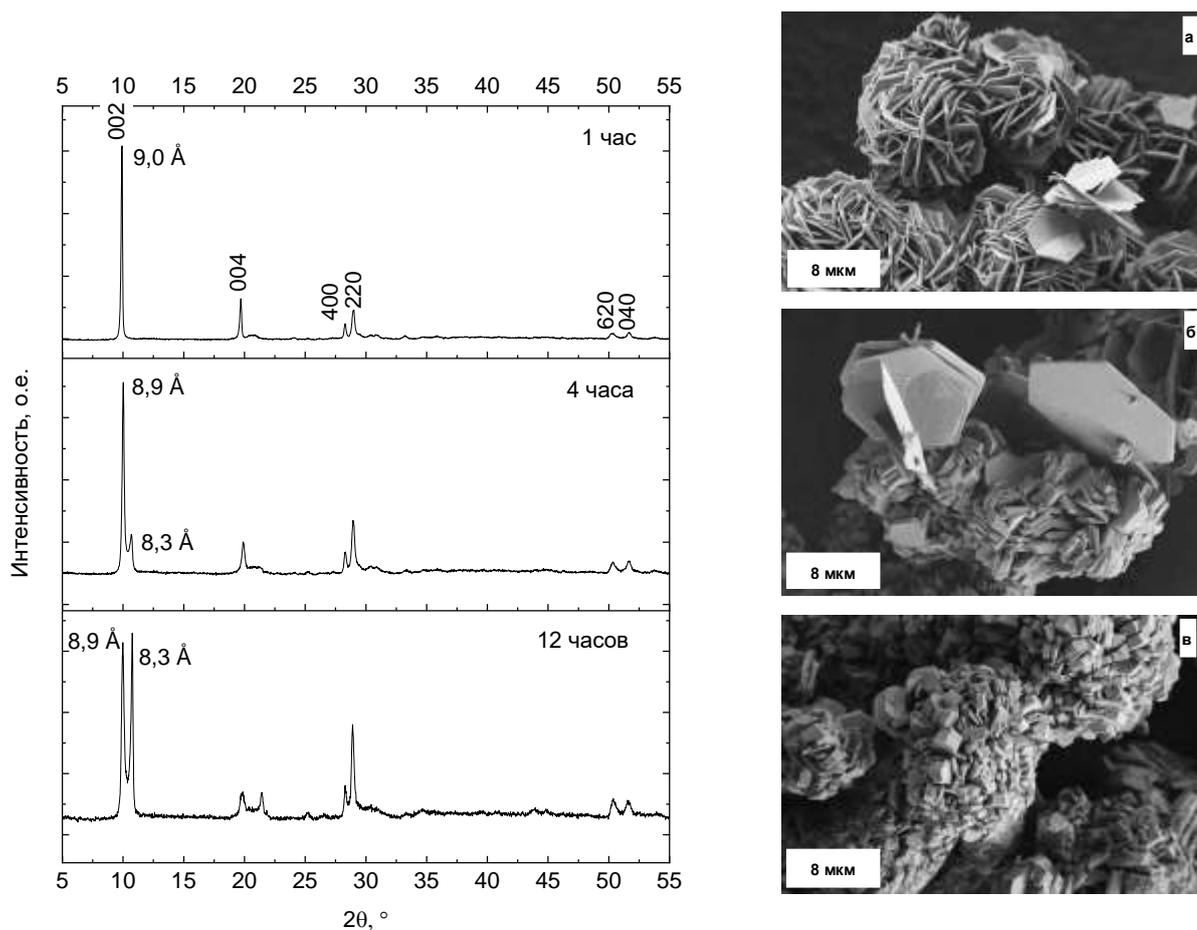


Рис. 55. Рентгенограммы и микрофотографии продуктов кипячения смеси растворов нитрата иттрия, нитрата натрия и ГМТА в течение 1 (**a-nY_1h**), 4 (**б-nY_4h**) и 12 часов (**в-nY_12h**).

перекристаллизация с образованием гексагональных частиц с меньшим латеральным размером и большей толщиной (рис. 56).

Изменение температуры, напротив, не оказывает значительного влияния на состав и выход твердофазных продуктов. Рентгенограммы образцов, полученных при 70 (Y7), 80 (Y8) и 90°C (Y9) практически идентичны (см. Приложение 1, таблица П4). По данным РЭМ, увеличение температуры приводит к появлению выраженного габитуса у кристаллов (рис. 56). Выход продукта практически не зависит от температуры синтеза: 9.1% для 70 °С, 7.0% для 80 °С и 8.7% для 90 °С. Это хорошо согласуется с данными о скорости гидролиза ГМТА, которая слабо меняется при температурах ниже 100 °С и резко возрастает только при 140 °С [194].

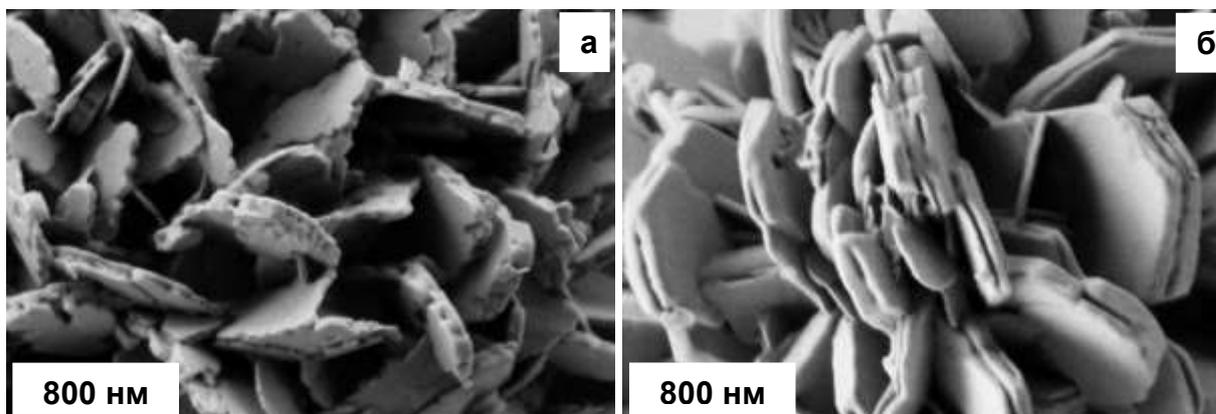


Рис. 56. Микрофотографии твердофазных продуктов, образующихся при кипячении смеси растворов нитрата иттрия, нитрата натрия и ГМТА при (а) 70 (Y7) и (б) 90 °С (Y9).

Термическая обработка вплоть до 400 °С не приводит к разрушению слоистой структуры гидроксонитрата иттрия. В Приложении (табл. П4) представлены рентгенограммы продуктов термической обработки образца nY_1h при температурах 200 (nY_1h_200), 400 (nY_1h_400) и 700 °С (nY_1h_700). Рефлексы серии {00l} сохраняются вплоть до 400 °С, при 700°C присутствует только оксид иттрия (карточка PDF2 41-1105).

На рис. 57 представлены результаты термического анализа образцов G7N, Y9 и Y10Nd. Исходя из образования оксидов иттрия и гадолиния на последних стадиях отжига молекулярные массы образцов G7N, Y9 и Y10Nd равны 474, 352 и 357, соответственно. Для всех образцов можно выделить три основные стадии разложения: 25-200 °С, 220-350 °С и 400-700 °С.

На ДСК-кривых потеря массы до 200-220 °С соответствует эндотермический эффект. Данные масс-спектрометрии выделяющихся газообразных продуктов для образца G7N указывают на выделение на этой стадии только воды. Для образцов G7N, Y9 и Y10Nd содержание физически-связанной воды составляет 0.95, 1.61 и 1.72. Наименьшее

содержание воды у гидроксонитрата гадолиния связано с тем, что он был получен в низкогидратированной форме ($d_{\text{basal}}=8.4 \text{ \AA}$) в отличие от высокогидратированного СГН иттрия ($d_{\text{basal}}=9.0 \text{ \AA}$) [118].

На второй стадии разложения гидроксонитратов РЗЭ (220-350 °С) удаляется химически связанная вода, т.е. происходит дегидроксилирование. Вместе с водой по механизму гидролиза удаляются нитрат- и карбонат-группы (ионные токи $m/z=44$ и 30 на рис. 57). Этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом на кривых ДСК.

На третьей стадии разложения (400-700 °С) происходит окончательное удаление нитрат- и карбонат-групп по механизму пиролиза с образованием оксидов РЗЭ. Это подтверждают данные масс-спектрометрии выделяющихся газов (ионные токи $m/z=44$ и 30 на рис. 57) и эндотермический эффект на кривых ДСК в области 450-600 °С.

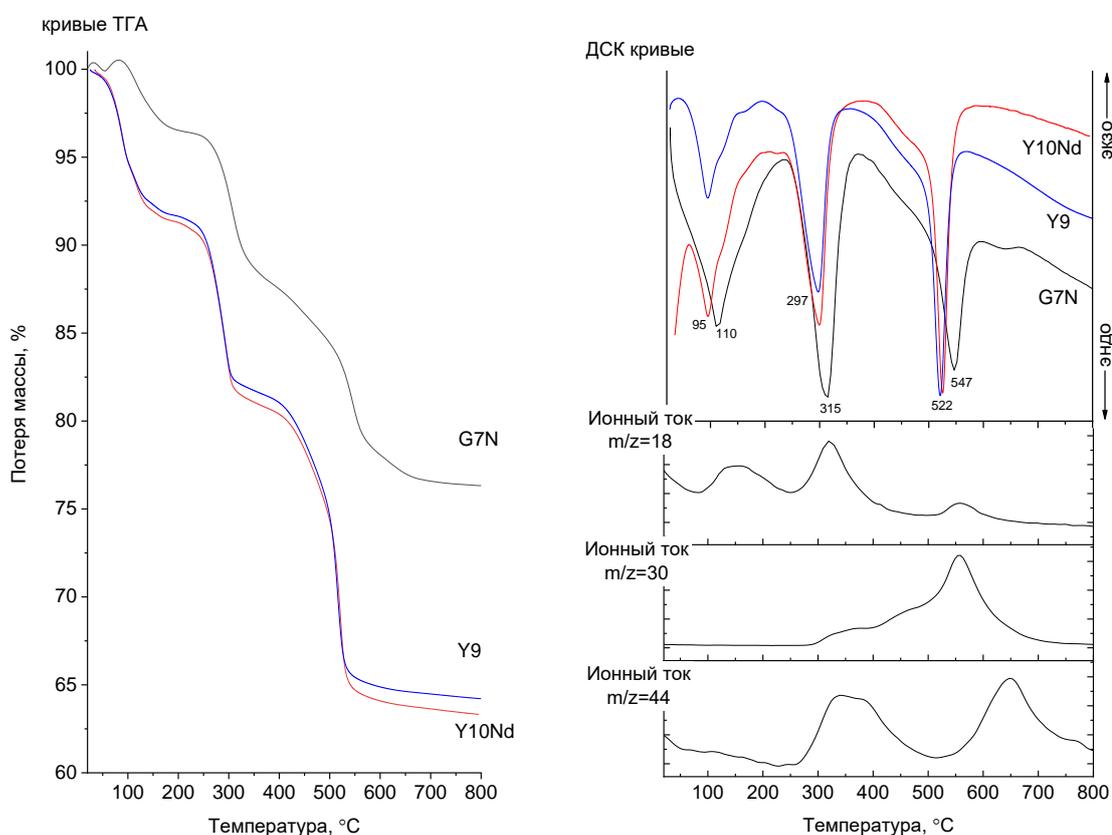


Рис. 57. Результаты термического анализа слоистых гидроксонитратов иттрия (Y9, Y10Nd) и гадолиния (G7N): данные ТГА, ДСК и ионных токов газообразных продуктов термического разложения СГ РЗЭ.

Таким образом, установлено, что увеличение длительности синтеза методом гомогенного осаждения СГН РЗЭ приводит к увеличению их выхода и изменению морфологии (утолщению пластинчатых частиц). Обсуждаемые в разделе методики легко

масштабируются и позволяют получать большие количества СГ РЗЭ (>1 г), необходимые для проведения ионообменных реакций с образованием интеркалированных СГ РЗЭ.

3.1.2.2. Гомогенное осаждение гидроксонитратов РЗЭ в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки

3.1.2.2.1. Получение индивидуальных гидроксонитратов РЗЭ

Микроволновое воздействие обеспечивает уникальную возможность равномерного и быстрого нагрева водных растворов. В СВЧ условиях нагрев до температуры 140 °С, при которой резко ускоряется гидролиз ГМТА [194], можно осуществить в течении десятка секунд. Благодаря этому, достаточно большое количество продукта реакции, представляющего собой быстро седиментирующий и хорошо фильтрующийся осадок СГН РЗЭ белого цвета, формируется при гидротермально-микроволновой обработке реакционной смеси, содержащей нитрат РЗЭ и ГМТА, при температуре 140°С уже в течение 1 мин.

На рис. 58 представлены рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки при 140-180°С водных растворов нитратов РЗЭ (La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Y) в присутствии ГМТА. В случае гидролиза нитратов La и Pr образуются соответствующие тригидроксиды. Для нитратов Eu, Gd, Dy и Y формируются соответствующие слоистые гидроксонитраты. При гидролизе нитрата самария образуется смесь фаз тригидроксида и слоистого гидроксонитрата. Рентгенограммы продуктов гидролиза нитратов празеодима и иттрия были проиндексированы как Pr(OH)₃ (PDF2 83-2304) и Y₂(OH)₅NO₃·nH₂O (PDF2 32-1435), соответственно. Отметим, что полученные гидроксонитраты РЗЭ отличаются межплоскостным расстоянием d_{002} . Для СГН иттрия и диспрозия d_{002} равно 9.0 Å, а для основных нитратов самария, европия и гадолиния ~ 8.3 Å. Эти данные хорошо соотносятся с описанной в литературе возможностью образования низко- и высокогидратированных фаз СГН РЗЭ, которая обсуждалась в разделе 1.3.1. Для высокогидратированных фаз СГН самария, европия и гадолиния дегидратация происходит при более высоких значениях влажности, чем для остальных СГН РЗЭ (рис. 6), что по-видимому способствует их быстрому переходу в низкогидратированную фазу при сушке и хранении. Напротив, для высокогидратированных фаз СГН тяжелых РЗЭ (диспрозий, гольмий) переход в низкогидратированное состояние наблюдается только при относительной влажности менее 10% и, соответственно, он маловероятен при хранении образца.

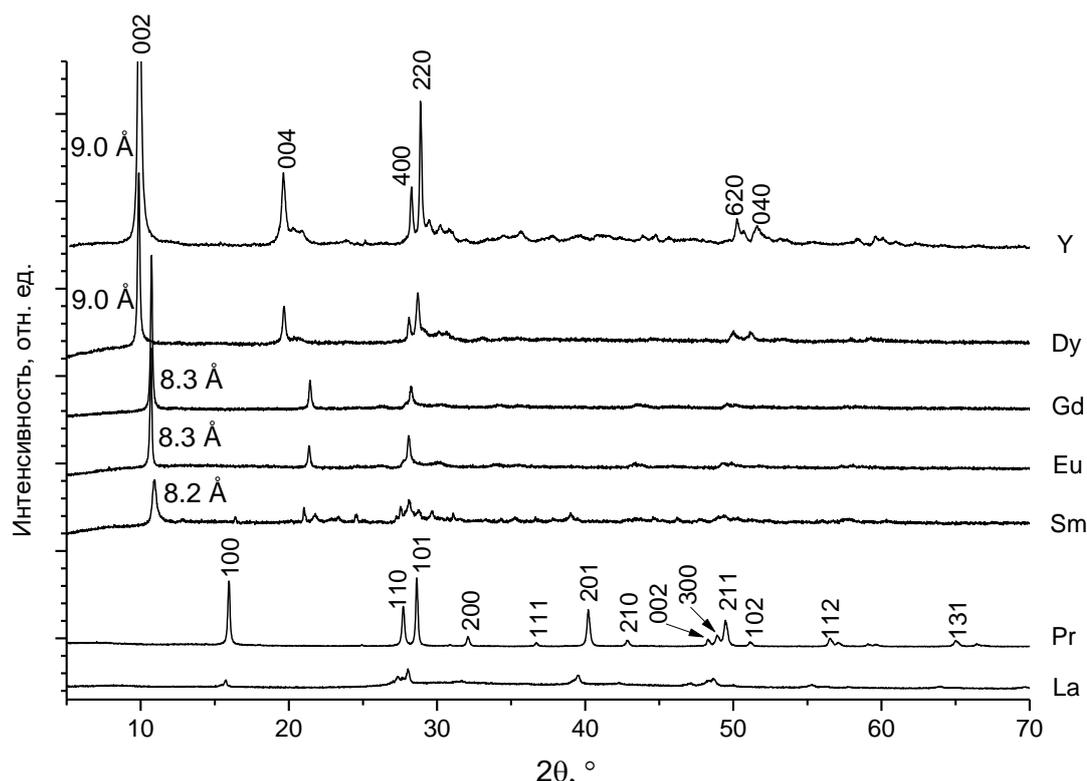


Рис. 58. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки водных растворов нитратов РЗЭ (La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Y) и ГМТА.

Данные рентгенофазового анализа подтверждаются данными электронной микроскопии. На рис. 59 можно видеть, как отличается морфология гидроксидов РЗЭ от слоистых гидроксонитратов РЗЭ. Например, при гидролизе нитрата празеодима в результате ГТМВ обработки образуется гидроксид празеодима, имеющий игольчатую микроструктуру (рис. 59а). Для более легких РЗЭ (самария и диспрозия) образуются фазы слоистых гидроксонитратов, кристаллизующиеся в виде агрегатов пластинчатых частиц (рис. 59 б и в).

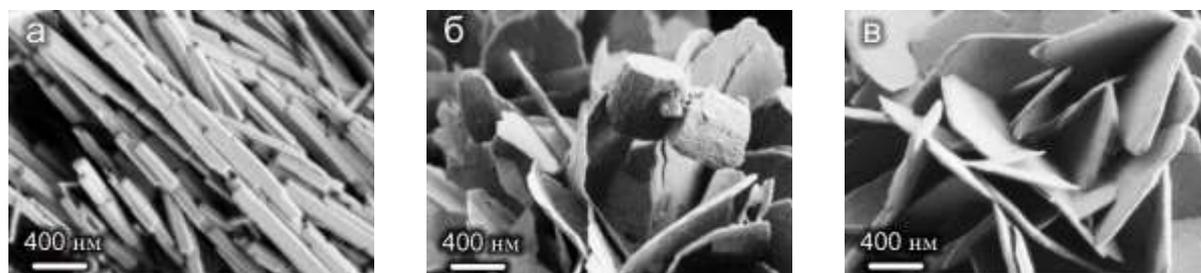


Рис. 59. Микрофотографии продуктов гидротермально-микроволновой обработки (140-180 °С, 30 мин) водных растворов нитратов (а) празеодима (б), самария и (в) диспрозия в присутствии ГМТА.

Для образцов СГН иттрия (**Y14N**) и гадолиния (**G14N**), полученных в гидротермально-микроволновых условиях, данные термического анализа (см. Приложение, рис. П1) схожи с данными для образцов **Y9**, **Y10Nd** и **G7N** (рис. 57). Вычисленные молекулярные массы для **Y14N** и **G14N** составляют 487 и 347, а количество кристаллизационной воды составляет 1.17 и 1.5 соответственно.

Варьирование условий гидротермально-микроволновой обработки (степень заполнения автоклава и концентрация реакционной смеси) позволило получить СГН иттрия (**Yc2** и **Yc10**) и европия (**E14N** и **E14N45**) различной морфологии (рис. 61). Полученные структуры можно отнести к так называемым структурам «микро- и наноцветков» [306]. По сравнению с объемным материалом «цветки» обладают большей площадью поверхности и большим числом активных центров на поверхности, что используют для создания электродных [307], каталитических [308], сенсорных [309] и сорбционных [310] материалов. Такие структуры часто образуются в результате образования двойников прорастания и срастания, являющихся членами распространенного для минералов морфологического ряда сферолиты-двойники-монокристаллы [311]. Также структуры «микро- и наноцветков»

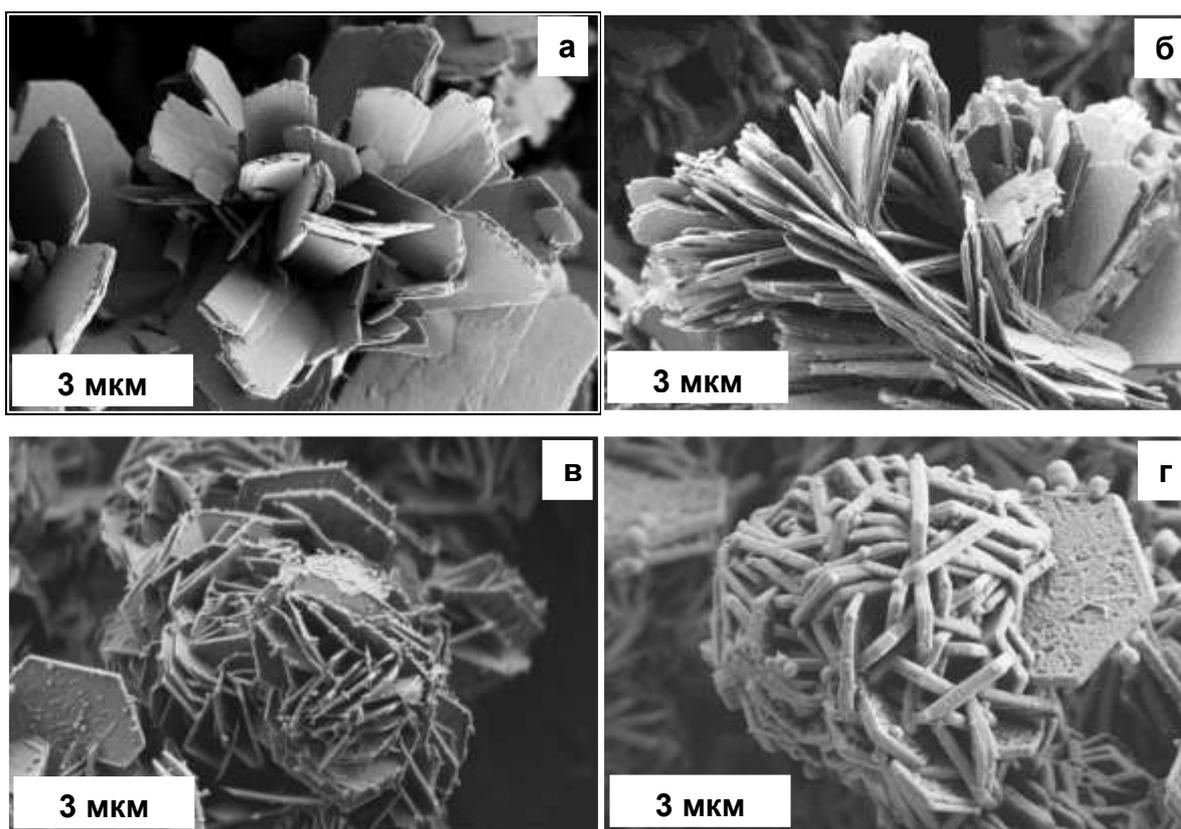


Рис. 60. Микрофотографии продуктов гомогенного гидролиза водных растворов нитрата европия при различной степени заполнения автоклава (а-30% и б-45%) и нитрата иттрия различной концентрации (в-0.2 и г-1 М) в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

формируются самосборкой индивидуальных частиц [307]. Контроль процесса самосборки или роста двойников в процессе образования «цветков» остается сложной задачей, но варьирование условий гидротермально-микроволновой обработки в нашем случае позволило получить структуры «микрочеток» с различной плотностью упаковки «лепестков» - индивидуальных пластинчатых частиц. На рис. 61 можно видеть, что увеличение степени заполнения автоклава (рис. 61а,б) приводит к увеличению плотности упаковки частиц за счет роста их числа, а увеличение концентрации реакционной смеси (рис. 61в,г) приводит к увеличению плотности упаковки частиц за счет роста их толщины.

3.1.2.2.2. Получение двойных гидроксонитратов РЗЭ

Изоструктурность слоистых гидроксонитратов РЗЭ позволяет получать на их основе твердые растворы. Возможность проводить изоморфное замещение по РЗЭ особенно важна для люминесцентных свойств СГ РЗЭ, поскольку позволяет менять расстояние между оптическими центрами (Eu^{3+} , Tb^{3+}), блокировать их взаимодействие в составе СГ РЗЭ.

На рис. 61 представлены рентгенограммы продуктов, полученных ГТМВ-обработкой при 140 °С реакционных смесей, содержащих нитрат иттрия или нитрат европия и ГМТА. На рентгенограмме продукта гидролиза нитрата европия рефлексы серии $\{00l\}$ смещаются в область больших углов, а рефлексы серий $\{hk0\}$ — в область меньших углов по отношению к аналогичным рефлексам рентгенограммы продукта гидролиза нитрата иттрия. Это указывает на большие значения параметров a и b , и меньшее значение параметра c ромбической ячейки СГН европия по сравнению с СГН иттрия. Первый эффект можно объяснить большим значением радиуса катиона европия (108 против 102 пм), а второй — различием в содержании межслоевой воды для СГН иттрия и европия.

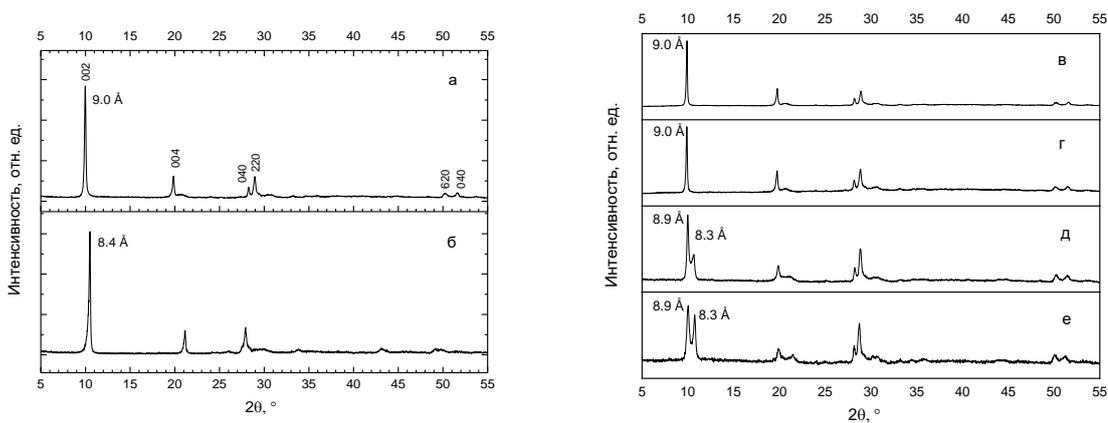


Рис. 61. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смешанных растворов ГМТА, нитрата натрия, (а) нитрата иттрия, (б) нитрата европия, смеси нитратов иттрия и европия в различном соотношении: (в) 99:1, (г) 95:5, (д) 90:10 и (е) 75:25.

Для оценки возможности получения твердых растворов слоистых гидроксонитратов иттрия-европия был проведен гомогенный гидролиз смеси растворов нитратов европия и иттрия. В Приложении 1 (таблица П5) указаны номинальные составы реакционных смесей и полученные составы (по данным РСМА) твердых растворов слоистых гидроксонитратов иттрия и европия $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 1$).

На рис. 14 представлены также рентгенограммы образцов, полученных из реакционных смесей, содержащих нитраты европия и иттрия в различных соотношениях. Можно видеть, что с увеличением содержания европия в составе двойного СГН у рефлексов серии $\{00l\}$ появляются спутники в области больших углов, соответствующие меньшему параметру c ромбической ячейки СГН. Они, по-видимому, соответствуют низкогидратированной фазе твердого раствора, поскольку для СГН европия высокогидратированная фаза менее устойчива при 75% влажности (влажность сушки и хранения образцов), чем для СГН иттрия [118].

По данным РЭМ (рис. 63), полученные образцы состоят из агрегатов сросшихся пластинчатых частиц различной толщины (10-200 нм). С ростом содержания европия уменьшается как размер частиц, так и их толщина. Возможно, это связано с увеличением

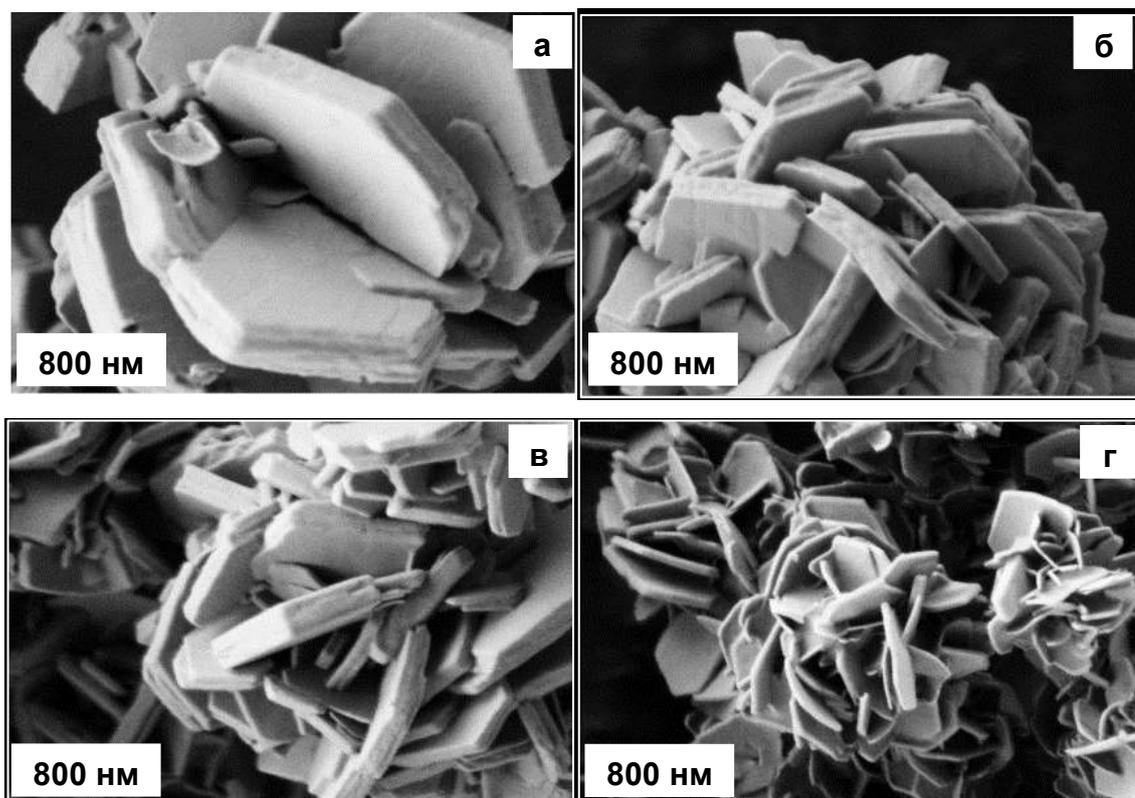


Рис. 62. Микрофотографии продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА, нитрата натрия, 0.1 М нитратов иттрия и европия в различном соотношении: (а) 99:1 (**YEu1**), (б) 95:5 (**YEu5**), (в) 90:10 (**YEu10**) и (г) 75:25 (**YEu25**).

дефектности (например, числа дислокаций) при увеличивающейся степени замещения катионов европия на иттрий. Высокая дефектность приводит к более активному расщеплению кристаллов при росте, а значит к большему числу лепестков сфероидальных агрегатов.

Радиус катиона тербия (104 пм) несколько ближе к радиусу катиона европия (108 пм), чем радиус иттрия (102 пм). Соответственно, для продуктов гидролиза смеси нитратов тербия и европия также стоит ожидать образования твердых растворов СГН, но с менее выраженными отличиями параметров элементарной ячейки, чем для ряда твердых раствора СГН иттрия-европия.

На рис. 63 представлены рентгенограммы полученного твердого раствора СГН тербия и европия состава $(Tb_{0.92}Eu_{0.08})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ в сравнении с индивидуальным СГН европия. Можно видеть, что положение основных рефлексов практически не отличается, что говорит о близости параметров решетки. Обе фазы находятся в низкогидратированном состоянии согласно положению базального рефлекса ($d_{002} = 8.4 \text{ \AA}$, для высокогидратированных фаз $d_{002} \sim 9 \text{ \AA}$ [118]).

Отметим сходство микроструктуры полученного твердого раствора и индивидуального СГН европия (рис. 63). В обоих случаях это агрегаты сросшихся пластинчатых частиц с латеральным размером $\sim 1 \text{ мкм}$ и толщиной $\sim 10 \text{ нм}$.

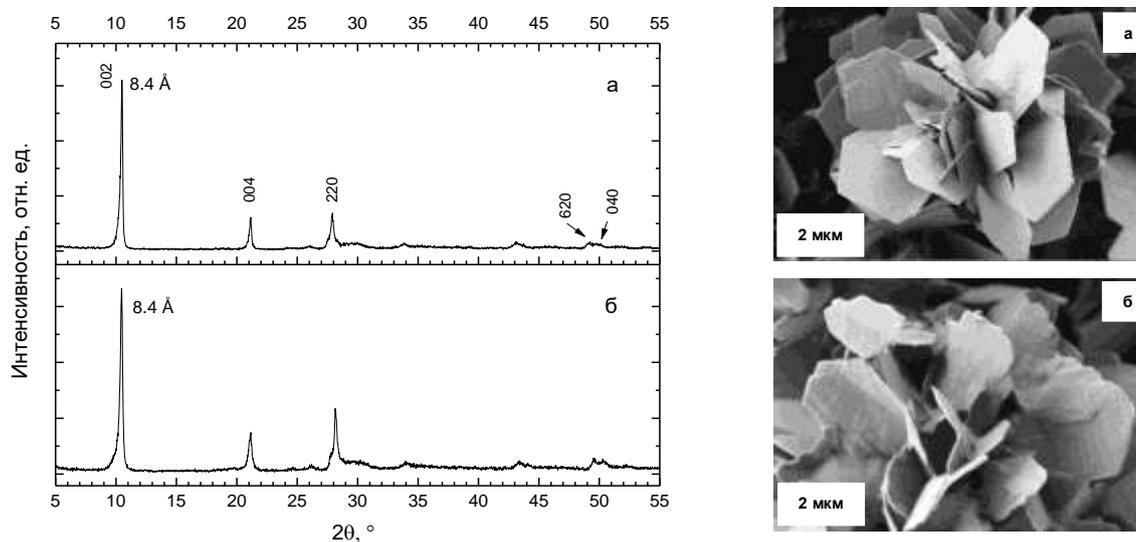


Рис. 63. Рентгенограммы и микрофотографии продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА, нитрата натрия и (а) нитрата европия (образец **E14N**) или (б) смеси растворов нитратов европия и тербия (1:9) (образец **T9EN**).

Слоистые гидроксиды РЗЭ, в том числе гидроксонитраты РЗЭ, могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза оксидов РЗЭ. Ранее на основе СГ РЗЭ была получена

люминесцирующая прозрачная керамика состава $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ [167], $(Y_{0.98-x}Tb_{0.02}Eu_x)_2O_3$ [312] и $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})_2O_3$ [313], перспективная для использования в сцинтилляционной технике.

Синтезированные в рамках настоящей работы слоистые гидроксонитраты РЗЭ при нагревании (выше $600\text{ }^\circ\text{C}$) переходят в соответствующие оксиды РЗЭ. На рис. 63 представлены рентгенограммы продуктов термической обработки $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Все рентгенограммы соответствуют фазе кубического оксида иттрия (PDF2 83-0927). Изменение параметра решетки (рис. 64) полученного оксида от содержания европия имеет линейный вид, а значит, соответствует правилу Вегарда.

Отметим, что пластинчатая морфология слоистых гидроксонитратов сохраняется даже после отжига и термического разложения с образованием оксида (рис. 65) несмотря на то, что мольный объем указанных соединений отличается почти на порядок: 416 \AA^3 для $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot H_2O$ и 70 \AA^3 для Y_2O_3 .

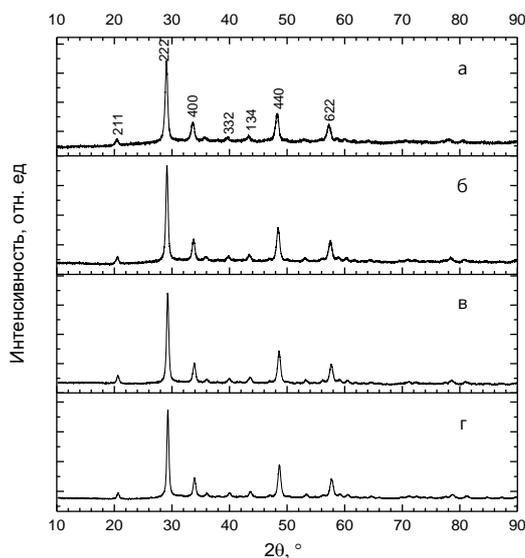


Рис. 64. Рентгенограммы продуктов термической обработки $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, полученных при $700\text{ }^\circ\text{C}$, $x =$ (а) 0.02, (б) 0.05, (в) 0.09 и (г) 0.22.

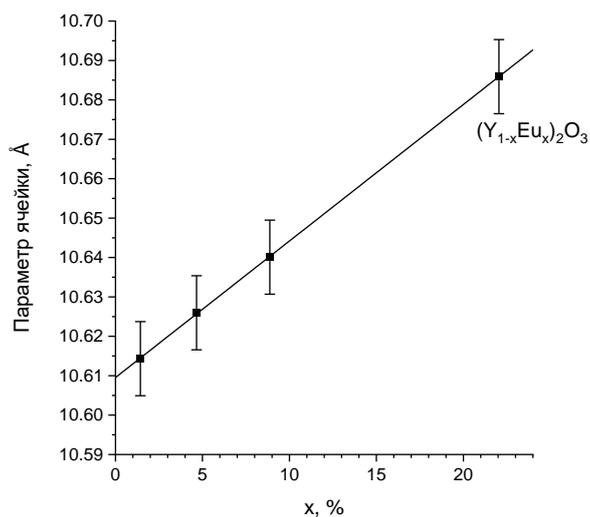


Рис. 65. Зависимость параметра элементарной ячейки порошков $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, полученных термической обработкой $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, полученных при $700\text{ }^\circ\text{C}$, $x =$ (а) 0.02, (б) 0.05, (в) 0.09 и (г) 0.22.

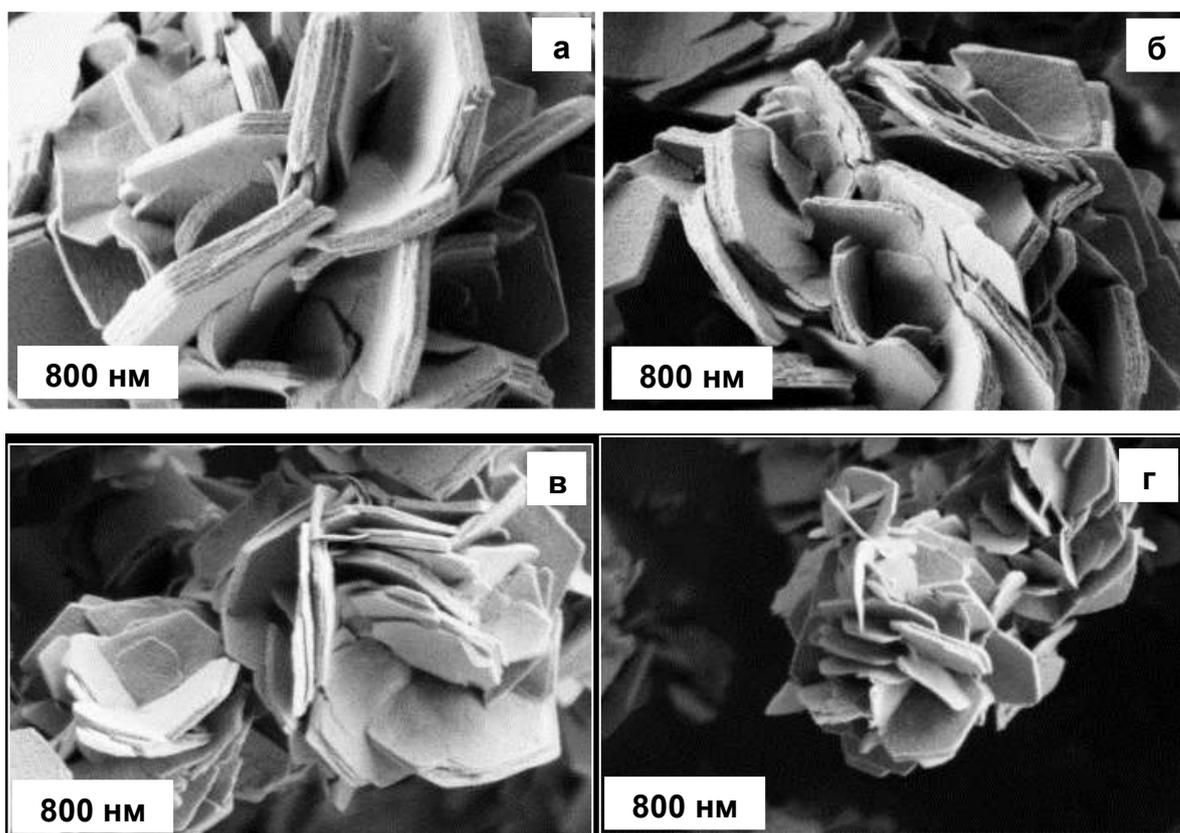


Рис. 66. Микрофотографии продуктов термической обработки $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$, $x =$ (а) 0.02 (YEu1_7), (б) 0.05 (YEu5_7), (в) 0.09 (YE10_7) и (г) 0.22 (YE25_7).

Таким образом, нами определены состав, структура, морфология и выход продуктов гомогенного гидролиза нитратов РЗЭ (Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). В случае гидролиза нитратов La и Pr образуются соответствующие тригидроксиды. Для нитратов Eu, Gd, Dy и Y формируются соответствующие слоистые гидроксонитраты. При гидролизе нитрата самария образуется смесь фаз тригидроксида и слоистого гидроксонитрата. На основе полученных результатов предложен новый способ получения индивидуальных и смешанных слоистых гидроксонитратов иттрия, европия, гадолиния, тербия и диспрозия, позволяющих получить их в течение нескольких минут с выходом более 80%.

3.1.3. Заключение к разделу 3.1

Методами Скрейнемакера, рентгенофазового анализа, кристаллооптического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии было установлено, что в результате взаимодействия растворов гидроксида калия и нитрата иттрия уже при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ может быть получен гидроксонитрат иттрия состава $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$, содержащий примесь гидроксида иттрия $Y(OH)_3$. Повышение температуры взаимодействия растворов гидроксида калия и нитрата иттрия позволяет уменьшить содержание $Y(OH)_3$ в продуктах

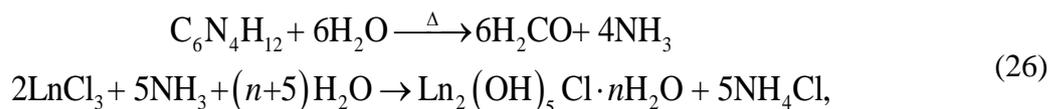
взаимодействия и получить беспримесный кристаллический СГН иттрия состава $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$.

Исследовано влияние условий гомогенного гидролиза нитратов РЗЭ на состав и структуру твердофазных продуктов. Увеличение длительности синтеза методом гомогенного осаждения СГН РЗЭ приводит к увеличению их выхода и изменению морфологии (утолщению пластинчатых частиц). Обсуждаемые в разделе методики легко масштабируются и позволяют получать большие количества СГ РЗЭ (>1 г), необходимые для проведения ионообменных реакций с образованием интеркалированных СГ РЗЭ. В случае гидролиза нитратов La и Pr в ГТМВ условиях образуются соответствующие гидроксиды. Для нитратов Eu, Gd, Dy и Y в ГТМВ условиях формируются соответствующие слоистые гидроксонитраты. При гидролизе нитрата самария образуется смесь фаз гидроксида и слоистого гидроксонитрата. На основе полученных результатов предложен новый способ получения индивидуальных и смешанных слоистых гидроксонитратов иттрия, европия, гадолиния, тербия и диспрозия, позволяющих получить их в течение нескольких минут с выходом более 80%.

3.2. Синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

3.2.1. Осаждение гидроксохлоридов РЗЭ при 100 °С

Гомогенное осаждение гидроксохлоридов РЗЭ происходит аналогично осаждению гидроксонитратов РЗЭ (см. схему 25), но в присутствии хлорид, а не нитрат-ионов:



для Ln = РЗЭ.

На рис. 67 представлены рентгенограммы продуктов, полученных из реакционных смесей, содержащих хлорид иттрия (**Y-Cl**), хлорид гадолиния (**Gd10Cl**), хлорид европия (**EuCl_a**) и смесь хлоридов гадолиния и европия (**GdEu10**) в соотношении 10:1. Все рентгенограммы практически идентичны, что подтверждает изоструктурность полученных образцов. Рентгенограмма образца **Y-Cl** была проиндексирована согласно [113] в ромбической сингонии (пространственная группа $P2_12_12$).

В Приложении 1 (таблица П6) представлены уточненные параметры решётки и состав гидроксохлоридов РЗЭ, определенный по данным РСМА и термического анализа (рис. П2, Приложение 1) для полученных нами фаз. Можно видеть, что параметры *a* и *b* ячейки возрастают с увеличением содержания европия, что связано с большим радиусом европия

(107 пм) относительно гадолиния (105 пм) [111]. Параметр c снижается с ростом доли европия незначительно - его значение (8.4-8.5 Å) указывает, что все фазы находятся в низкогидратированном состоянии [111].

Полученные порошки гидроксохлоридов РЗЭ состоят из бесформенных агрегатов сросшихся пластинчатых частиц с латеральным размером ~ 3 мкм и толщиной до 100 нм (рис. 67). Отсутствие сфероидальных агрегатов пластинчатых частиц, как в случае СГН РЗЭ, можно объяснить уменьшением возможных углов срастания (т.е. двойникования) частиц, что связано с высокой симметрией кристаллической решетки относительно СГН РЗЭ.

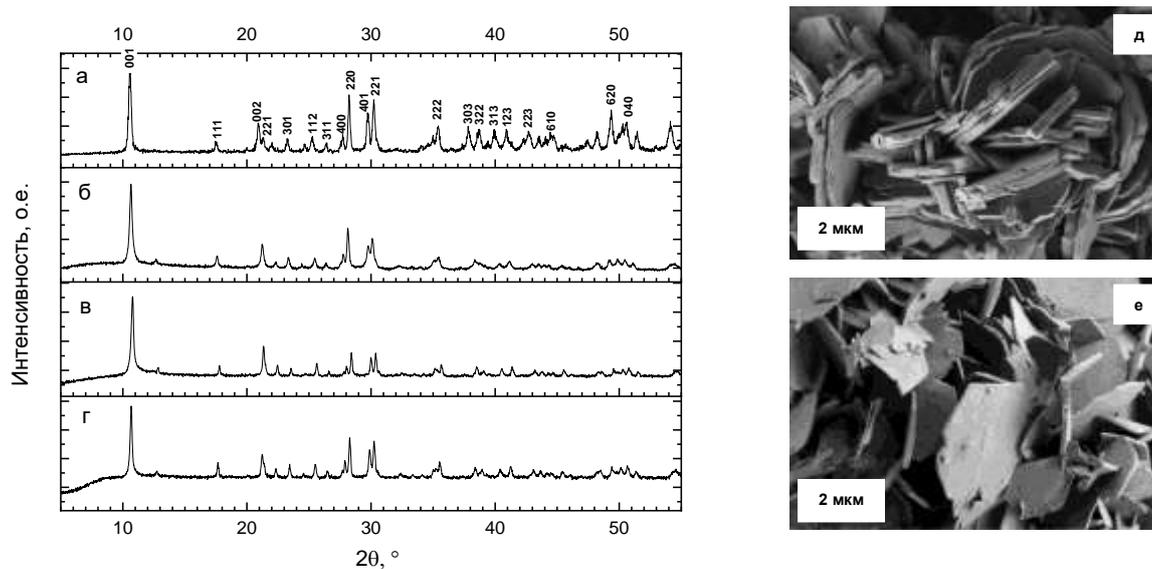


Рис. 67. Рентгенограммы (а-г) и микрофотографии (д, е) продуктов кипячения смеси растворов ГМТА, хлорида натрия и (а) YCl_3 , (б, д) $EuCl_3$, (в) $GdCl_3$, (г, е) смеси растворов $GdCl_3$ и $EuCl_3$.

3.2.2. Осаждение в условиях гидротермально-микроволновой обработки

3.2.2.1. Получение индивидуальных гидроксохлоридов РЗЭ

Использование гидротермально-микроволновой обработки, как и в случае гидролиза нитратов РЗЭ, позволяет проводить гидролиз хлоридов РЗЭ за короткое время (от нескольких минут) и с высоким выходом (до 70-90%). В таблице П4 Приложения приведены рентгенограммы продуктов гидролиза хлоридов иттрия, европия, гадолиния и тербия в ГТМВ условиях в присутствии ГМТА. Все рентгенограммы имеют одинаковый набор рефлексов, как на рис.66, что указывает на образование фаз соответствующих гидроксохлоридов РЗЭ.

Для гидроксохлорида иттрия (**Cl-LYH**) были уточнены параметры решетки. Экспериментальная, вычисленная и разностная диаграммы представлены на рис. ПЗ (Приложение 1). Вычисленные параметры ячейки составили $a = 12.686(3) \text{ \AA}$, $b = 7.160(2) \text{ \AA}$ и $c = 8.437(5) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными для СГХ иттрия: $a = 12.6600(1) \text{ \AA}$, $b = 7.1431(1) \text{ \AA}$, $c = 8.4209(3) \text{ \AA}$ [121]. Картина электронной дифракции (рис. 68) также совпадает с ранее описанной в литературе. На фоне рефлексов ромбической ячейки ярко выделяются рефлексы псевдогексагональной сверхячейки слоистых гидроксидов [23,111]. Параметры ячейки для **Cl-LYH** $a = 12.6 \text{ \AA}$ и $b = 7.1 \text{ \AA}$, оцененные из данных электронной дифракции, близки к аналогичным параметрам, уточненным из данных рентгеновской дифракции ($a = 12.686(3) \text{ \AA}$, $b = 7.160(2) \text{ \AA}$).

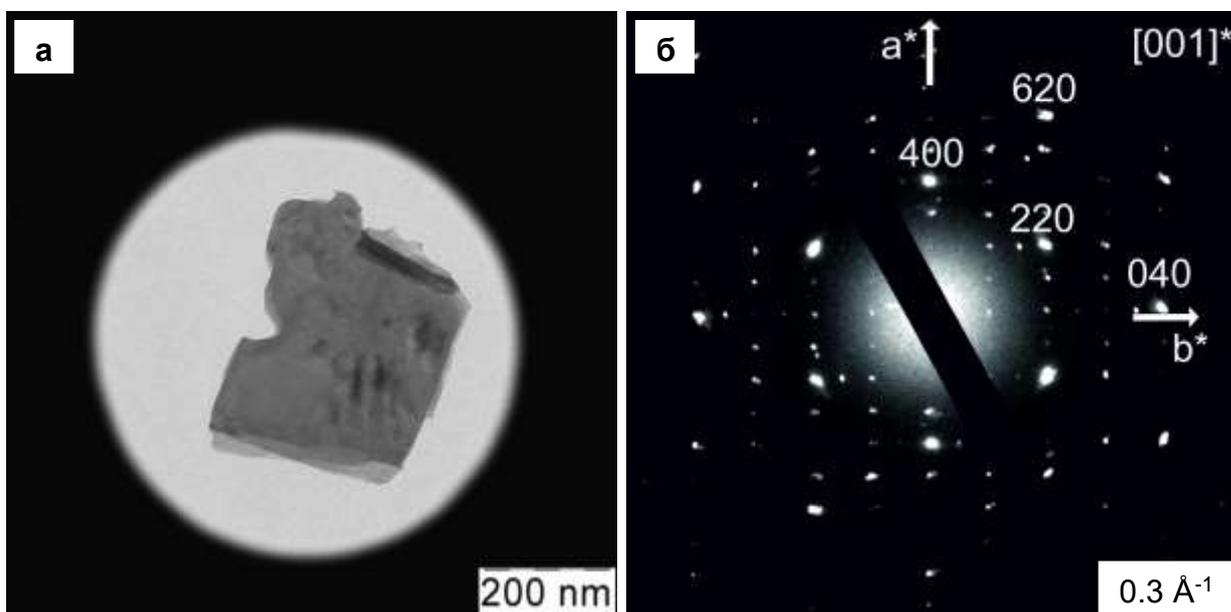


Рис. 68. Микрофотография (а) и картина электронной дифракции (б) продукта гидротермально-микроволновой обработки ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) смеси растворов ГМТА, хлорида натрия и хлорида иттрия (**Cl-LYH**).

На рис. 69 приведены ИК-спектры соединений состава $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограммы соответствующих образцов приведены на рис. П4 (в Приложении 1). В таблице П7 (см. Приложение 1) дано соотношение частот колебаний в представленных спектрах. Для $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне $3660\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются четкие полосы, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям ОН-групп. Скорее всего, в структуре гидроксохлорида иттрия имеются две неэквивалентных позиции воды, которым отвечают дублет валентных колебаний ОН ($3389, 3335 \text{ cm}^{-1}$) и дублет деформационных колебаний НОН ($1658, 1638 \text{ cm}^{-1}$). В гидроксонитрате

иттрия аналогичные полосы сильно размыты, что указывает на наличие ряда различных позиций воды в структуре.

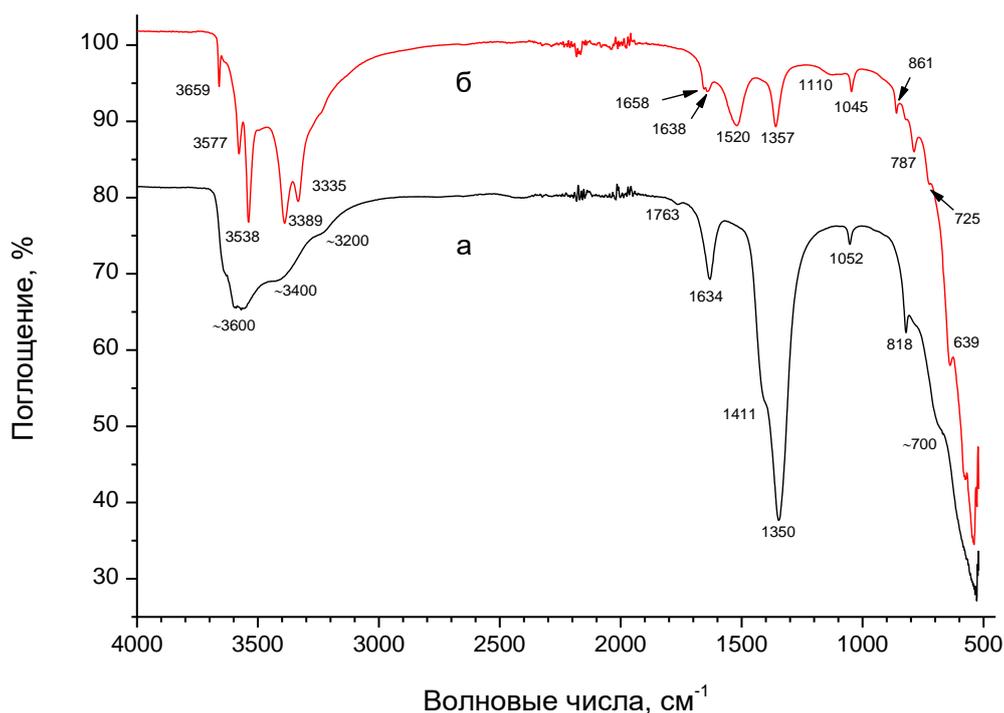


Рис. 69. ИК-спектры $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ (а) и $Y_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ (б).

Узкие полосы в ИК-спектре гидроксохлорида иттрия выше 3500 см^{-1} отвечают валентным колебаниям ОН в металл-гидроксидных слоях. Наличие таких групп подтверждает и пик в районе 1050 см^{-1} , соответствующий деформационным колебаниям фрагментов YOH . Соответствующая полоса присутствует и в ИК-спектре гидроксонитрата иттрия. В ИК-спектре гидроксохлорида иттрия наблюдаются полосы, соответствующие координированных с катионами иттрия карбонат-группам. При этом карбонат, что судя по расщеплению полос ν_3 (1520 и 1357 см^{-1}) и ν_4 (787 и 725 см^{-1}), выступает в качестве бидентатного лиганда [283].

На рис. 70 приведены данные термического анализа для образцов слоистых гидроксохлоридов иттрия ($Y18Cl$), гадолиния ($GdCl$) и тербия, легированного европием ($nT9EC1$). Согласно литературным данным [245,246] и данным масс-спектрометрии выделяющихся газов, на термограмме можно идентифицировать три основных стадии разложения:

1) Потеря физически связанной воды и воды из межслоевого пространства (до 200°C). Эта стадия включает переходы из высокогидратированных в низкогидратированные фазы СГ РЗЭ. Процесс разложения подтверждается эндотермическим эффектом на ДСК-кривой и пиком в масс-спектре, соответствующим удалению H_2O . Отметим также наличие

небольшого максимума для ионного тока с $m/z=44$, который может соответствовать удалению CO_2 , сорбированного поверхностью слоистого гидроксида.

2) Удаление химически связанной воды и карбонат-ионов по механизму термогидролиза в диапазоне температур 200-400 °С. В результате этого образуются оксохлориды РЗЭ [246]. Процесс разложения подтверждается эндотермическим эффектом на ДСК-кривой и пиками в масс-спектре, соответствующими удалению H_2O и CO_2 .

3) Удаление хлорид-ионов гидролизом или окислением [246] в диапазоне температур 400-1100 °С, соответственно. В результате формируются соответствующие оксиды РЗЭ [246]. Процесс разложения подтверждается широким эндотермическим эффектом на ДСК-кривых. Кроме того, в указанном диапазоне наблюдается ионный ток CO_2 , что указывает на сохранение карбоната-ионов в составе оксосоединений РЗЭ вплоть до 800°С.

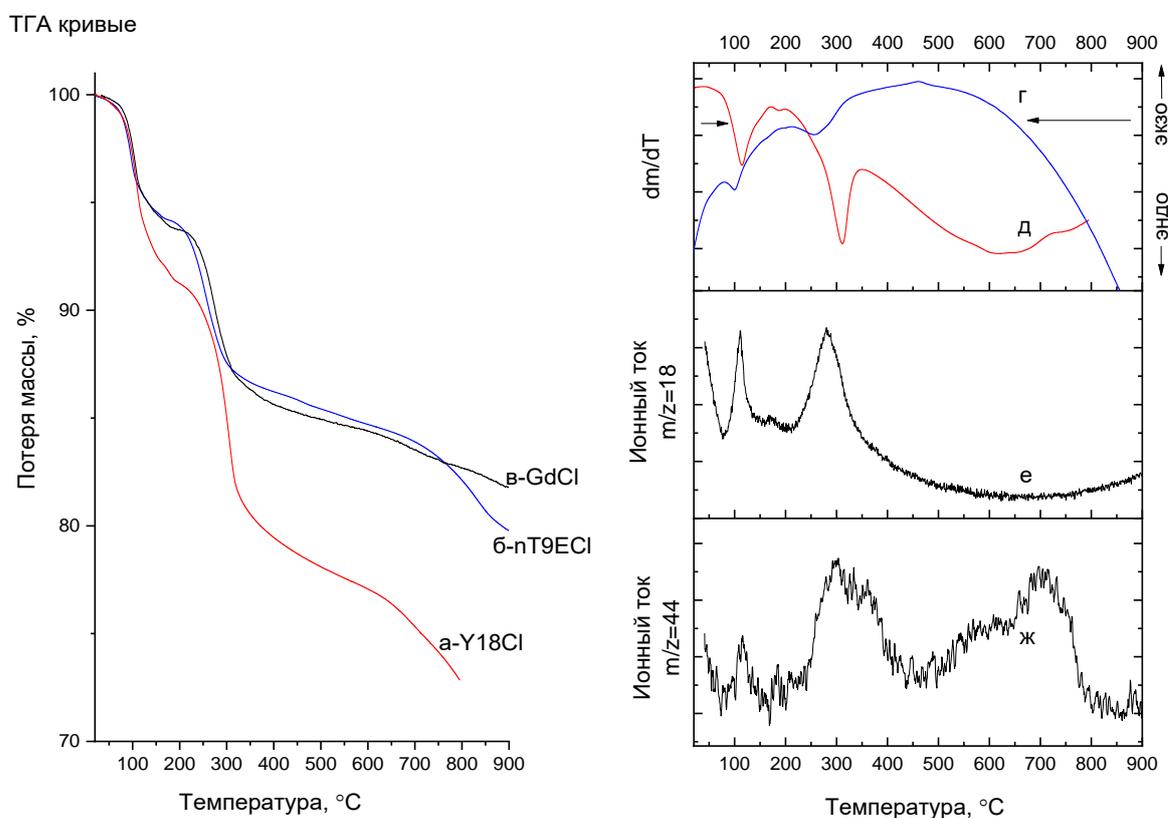


Рис. 70. Данные термогравиметрии (а-в), дифференциальной термогравиметрии (г), дифференциальной сканирующей калориметрии (д) и масс-спектрометрии выделяющихся газов (е, ж) для образца **Y18Cl** слоистого гидроксохлорида иттрия (а), **GdCl** слоистого гидроксохлорида гадолиния (в-е) и **nT9ECI** слоистого гидроксохлорида тербия, легированного европием (б).

Таким образом, воспроизведена литературная методика синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, которая позволила получить порошки слоистых гидроксохлоридов

иттрия, гадолиния и европия в больших количествах (>1 г), необходимых для проведения анионообменных реакций. Предложена новая методика гомогенного осаждения СГХ РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки, которая позволила значительно сократить время синтеза.

3.2.2.2. Получение двойных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Как и в случае СГН РЗЭ, получение твердых растворов СГХ РЗЭ важно для получения материалов с заданными люминесцентными свойствами. В случае СГХ РЗЭ существует возможность уточнить параметры элементарной ячейки, а значит указать на структурные изменения для ряда твердых растворов.

Методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки были также получены твердые растворы слоистых гидроксохлоридов иттрия и европия состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x = 0-1$). В таблице П8 (см. Приложение 1) и на рис. 72

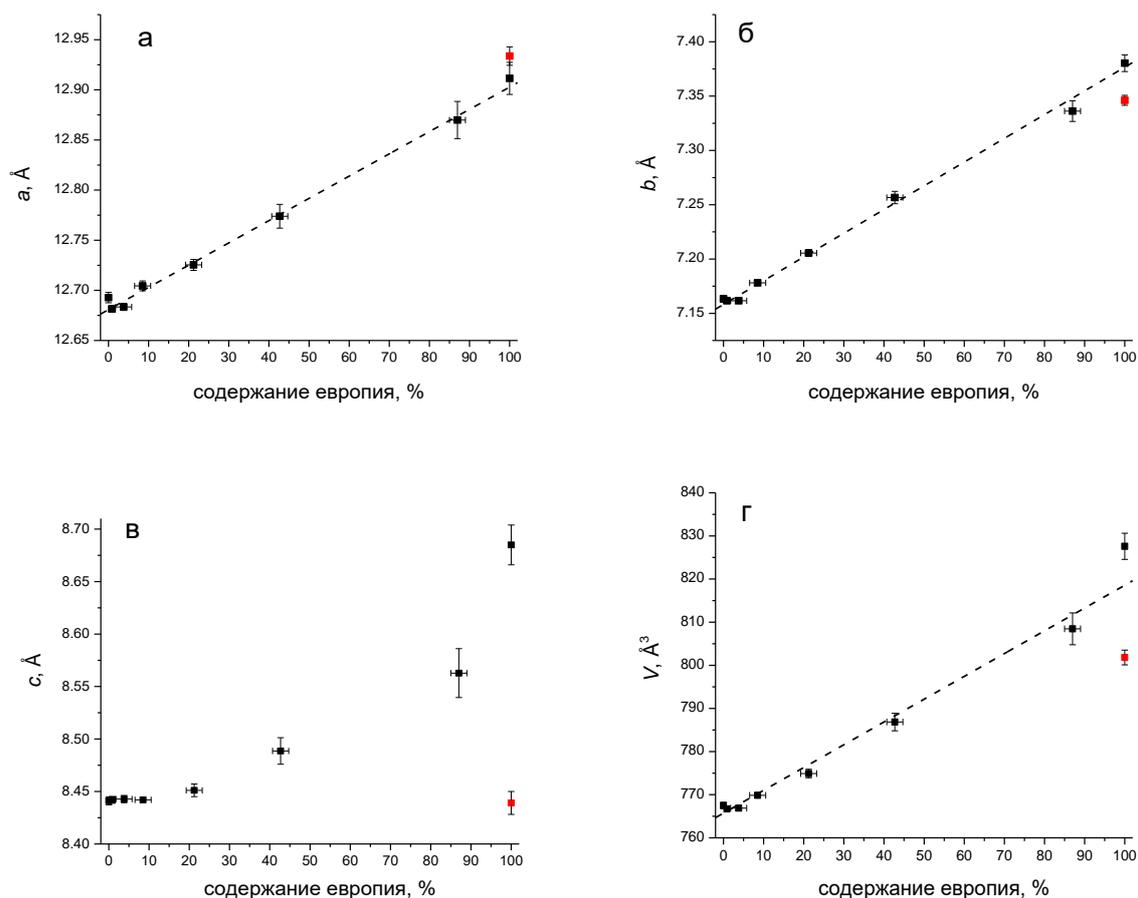


Рис. 71. Зависимости (а) параметра a , (б) параметра b , (в) параметра c и (г) объема элементарной ячейки от содержания европия в слоистых гидроксохлоридах РЗЭ состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$. Красной точкой обозначены параметры низкогидратированной фазы слоистого гидроксохлорида европия.

указаны выходы, составы полученных твердых растворов по данным РСМА и уточненные параметры их решетки.

Увеличение содержания европия в ряду соединений $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ приводит к линейному увеличению параметров a и b (рис. 70 а,б), что указывает на равномерную деформацию плоскости металл-гидроксидных слоев. Для параметра c наблюдается нелинейная зависимость от содержания европия, что можно связать с нелинейным изменением содержания межслоевой воды. Поскольку гидроксохлорид иттрия существует только в низкогидратированной ($d_{bas}=8.4 \text{ \AA}$) форме, а гидроксохлорид европия и в низко- ($d_{bas}=8.4 \text{ \AA}$) и высокогидратированной ($d_{bas}=8.7 \text{ \AA}$) формах, то для твердых растворов гидроксохлоридов иттрия-европия можно ожидать образования фаз разной гидратированности, существенно различающихся параметром c [111]. В выбранных условиях сушки (75% RH) СГХ иттрия является низкогидратированным ($c=8.44 \text{ \AA}$), а СГХ европия – высокогидратированным ($c=8.68 \text{ \AA}$). Можно видеть, что твердые растворы СГХ вплоть до 10-20% содержания европия сохраняют постоянное значение параметра c . При больших содержаниях европия параметр c возрастает, что связано с вхождением дополнительной воды в координационную сферу более крупных катионов европия. Объем ячейки полученных слоистых гидроксохлоридов иттрия-европия удовлетворяет правилу Вегарда (рис. 70г), что подтверждает образование твердых растворов. Для подтверждения влияния влажности на состав и структуру СГХ европия была получена низкогидратированная фаза слоистого гидроксохлорида европия при пониженной влажности (<50 % относительной влажности). Для низкогидратированного СГХ европия параметры a и b практически не отличаются (рис. 70 а,б), а параметр c значительно меньше аналогичных значений для высокогидратированного СГХ европия (рис. 70 в).

Морфология твердых растворов $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ также меняется с изменением содержания европия (рис. 72). Слоистый гидроксохлорид иттрия формируется в виде неагрегированных пластинчатых частиц, а слоистый гидроксохлорид европия — в виде сфероидальных агрегатов сросшихся пластинчатых частиц. При увеличении содержания европия в $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ можно наблюдать постепенное срастание пластинчатых частиц между собой (под всё меньшими углами).

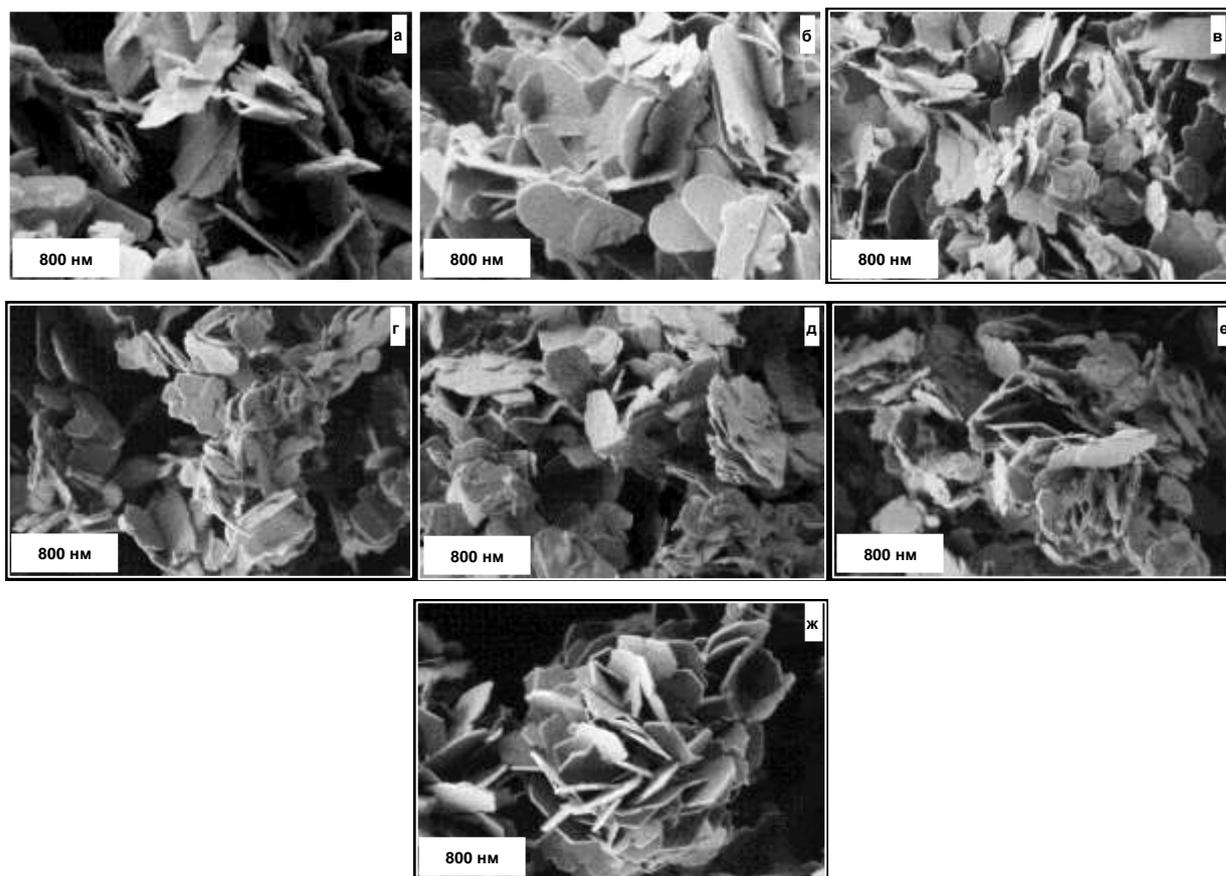


Рис. 72. Микрофотографии слоистых гидроксохлоридов $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$; $x =$ (а) 0 (**YCl140**), (б) 0.01 (**YE1Cl**), (в) 0.04 (**YE5Cl**), (г) 0.09 (**YE10Cl**), (д) 0.21 (**YEu20Cl**), (е) 0.42 (**YE50Cl**) и (ж) 0.87 (**YE90Cl**).

Нами был получен аналогичный ряду твердых растворов иттрия-европия ряд твердых растворов слоистых гидроксохлоридов тербия-европия состава $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$. В отличие от иттрия, катионы тербия, как и европия, обладают люминесцентными свойствами и способны усилить люминесценцию последнего за счет переноса $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Результаты уточнения параметров решетки полученных соединений представлены на рис. 73 и таблице П9 (см. Приложение 1). В таблице П9 также дано содержание РЗЭ в полученных гидроксохлоридах по данным РСМА. На рис. 73 можно наблюдать линейное изменение параметров a , b и объема (V) элементарной ячейки от содержания европия (x) в $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$. Линейное изменение перечисленных параметров указывает на равномерную деформацию металл-гидроксидного остова вдоль плоскости его слоев. Отметим также, что значение параметр c практически не меняется от состава. Его максимальное изменение вдоль ряда твердых растворов не превышает 0.4 \AA , в то время как для параметров a и b это $1-1.5 \text{ \AA}$. В тоже время значимый разброс значений параметра c можно объяснить значительным различием в степени гидратированности индивидуальных

гидроксохлоридов европия и тербия ($n=1.8$ и 1.45 , соответственно [111]). Поскольку параметр c напрямую коррелирует с содержанием воды в слоистых гидроксохлоридах, а условия съемки рентгенограмм в нашем случае не позволяли проводить измерения при заданной влажности, то можно ожидать разброс степени гидратированности (а значит и параметра c) твердых растворов в широком промежутке значений.

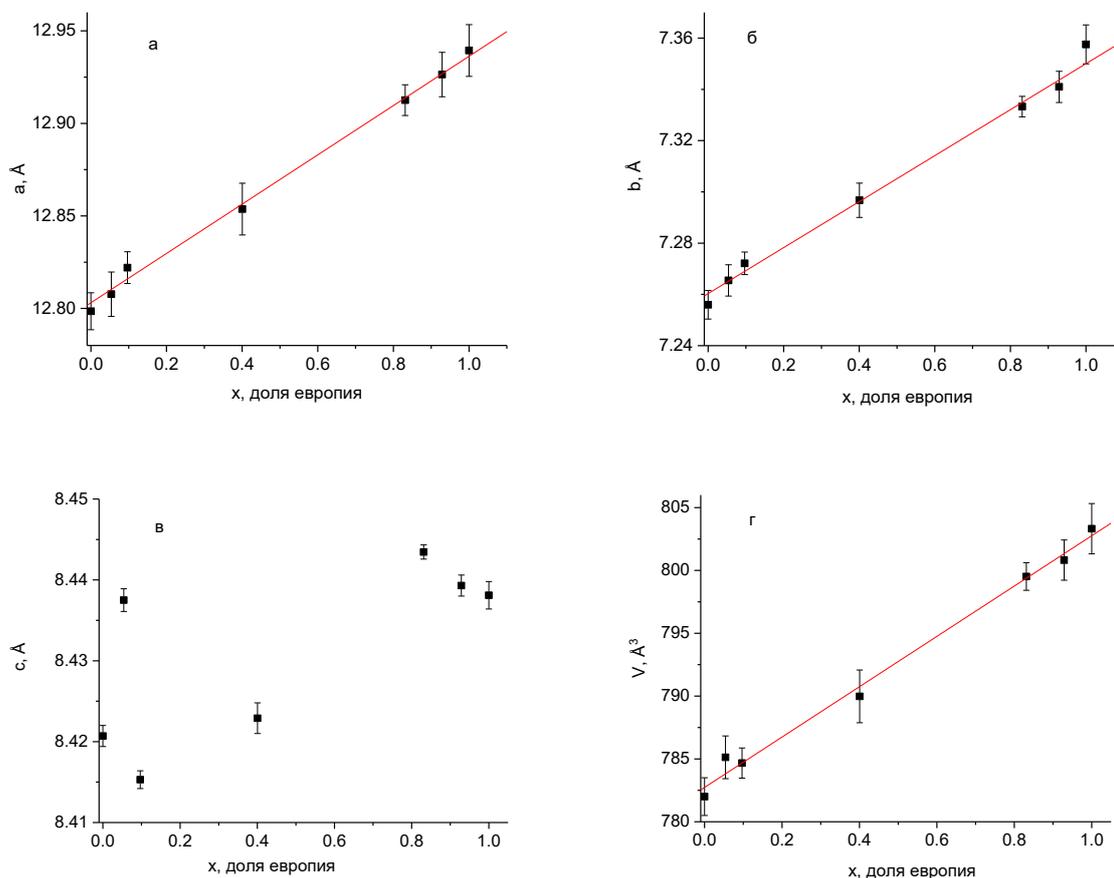


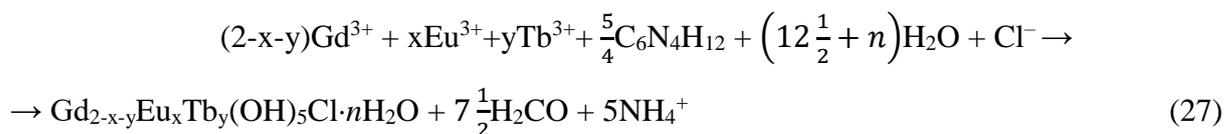
Рис. 73. Параметры элементарной ячейки (а-а, б- b , в- c , г- V) слоистых гидроксохлоридов $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ в зависимости от содержания европия.

Согласно данным РЭМ, для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ (рис. П5, Приложение 1) во всем диапазоне составов характерна морфология агрегированных пластинчатых частиц.

3.2.2.3. Получение тройных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

Взаимодействием люминесцентных центров Tb^{3+} и Eu^{3+} можно управлять, меняя расстояние между ними. В случае СГ РЗЭ это можно реализовать синтезом тройных гидроксидов РЗЭ. Использования в качестве третьего РЗЭ катионов гадолиния Gd^{3+} позволит не только менять расстояние между люминесцентными центрами Tb^{3+} и Eu^{3+} , но и дополнительно сенсibilизировать их люминесценцию [126].

Нами были синтезированы тройные СГХ РЗЭ (Eu, Gd и Tb) путем гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов солей РЗЭ, ГМТА и хлорида калия. Схему образования тройных СГХ РЗЭ можно представить следующим образом:



На рис. 74 представлены рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов хлорида натрия, ГМТА и солей (нитратов или хлоридов) одного из трех лантаноидов (европия, гадолиния или тербия). Во всех трех случаях формируются фазы соответствующих гидроксохлоридов РЗЭ. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки полученных фаз слоистых гидроксохлоридов РЗЭ приведены в таблице П10 (Приложение 1). Уточненные параметры близки к ранее полученным данным (таблицы П8 и П9 в Приложении 1) и литературным данным для слоистых гидроксохлоридов европия ($a=12.9152(3)$, $b=7.3761(1)$, $c=8.7016(3)$ Å), гадолиния ($a=12.8787(1)$, $b=7.3025(1)$, $c=8.4551(3)$ Å) и тербия ($a=12.8027(4)$, $b=7.2560(2)$, $c=8.4436(5)$ Å) [111]. Различие в параметрах a и b можно объяснить различным содержанием карбонат-иона в разных сериях образцов СГХ РЗЭ, присутствие которого искажает структуру металл-гидроксидных слоев слоистых гидроксидов. Мы предполагаем, что карбонат-ион замещает мостиковые гидроксогруппы в слоях, что приводит к увеличению параметров решетки. Различие в величинах параметра c можно объяснить различным содержанием межслоевой воды в разных сериях образцов СГХ РЗЭ, увеличение содержания которой приводит к увеличению межслоевого пространства, а значит и параметра c .

ИК-спектры индивидуальных СГХ гадолиния, европия и тербия представлены на рис. 75. На спектрах можно наблюдать те же полосы, что были описаны для слоистого гидроксохлорида иттрия (рис. 69). Основные отличия между СГХ гадолиния, европия и тербия фиксируются в области $1600-1290\text{ см}^{-1}$. Сильно уширенные полосы, регистрируемые в указанном интервале, по-видимому, являются комплексными (составными частотами), и отвечают сумме валентных колебаний нитрат- и карбонат-анионов, $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ и $\nu(\text{NO}_3^-)$. Присутствие нитрат-групп можно объяснить использованием для синтеза СГХ гадолиния и тербия нитратных прекурсоров. Относительные интенсивности этих полос в ИК-спектре образца СГХ Eu существенно выше, чем в случае СГХ Gd и СГХ Tb, что свидетельствует о большем содержании указанных групп. Кроме того, положение полос в ИК-спектре для образца СГХ Eu также существенно отличается от такового для образцов СГХ Gd и СГХ Tb. Действительно, величина расщепления Δ – разница между волновыми числами

максимумов полос – в спектре образца СГХ Eu значительно меньше, чем для СГХ Gd и СГХ Tb (123 см^{-1} против 162 и 158 см^{-1} , соответственно). Указанная величина свидетельствует о характере координации как NO_3^- , так и CO_3^{2-} , и в обоих случаях больше для бидентатно координированных анионов, нежели для монодентатных [283].

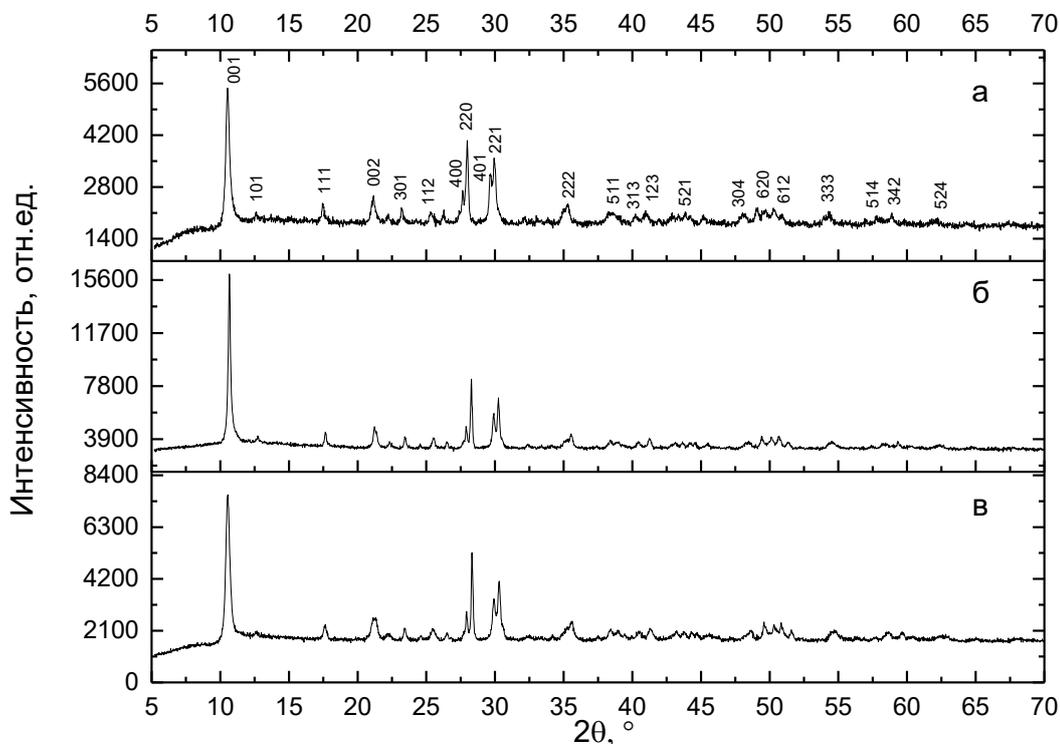


Рис. 74. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов хлорида натрия, ГМТА, хлорида европия (а), хлорида гадолиния (б) или хлорида тербия (в).

Таким образом, можно заключить, что образец СГХ Eu содержит заметно больше примесных нитрат- и карбонат-анионов по сравнению с СГХ Gd и СГХ Tb, причем значительная часть указанных анионов в этом образце, по-видимому, координирована монодентатно. Это объясняется тем, что Eu^{3+} характеризуется наибольшей величиной ионного радиуса – и, следовательно, максимальной склонностью к высоким координационным числам (КЧ) в ряду катионов РЗЭ, образующих исследованные системы.

Повышенное содержание примесных карбонат-анионов в СГХ Eu подтверждают данные РСМА, согласно которым содержание хлорид-аниона в СГХ европия меньше, чем в СГХ тербия и европия (см. Приложение 1, таблица П10).

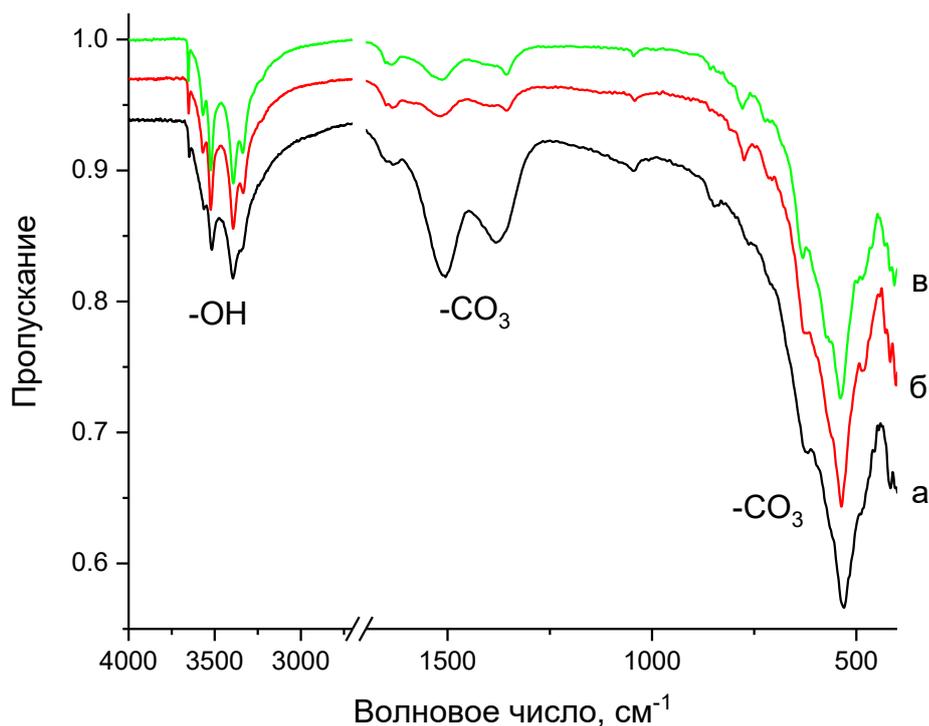


Рис. 75. ИК-спектры образцов слоистых гидроксохлоридов (а) Eu, (б) Gd и (в) Tb.

Нами впервые был получен широкий ряд гидроксохлоридов гадолиния-европия-тербия, охватывающий практически всю область их составов. Ранее в литературе были описаны только $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{OH})_5\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.05, 0.2, 0.5, 0.8, 0.95$, $\text{A}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$) [266], $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,1, 0.2$)[314], $(\text{Gd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-0.5$) [38, 20]. Параметры решетки твердых растворов СГХ близки к параметрам индивидуальных гидроксохлоридов (см. Приложение 1, таблица П10). На рис. 76 представлена тройная диаграмма, иллюстрирующая изменение параметров кристаллической решетки a , b и c твердых растворов состава $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и зависимость усредненного радиуса катиона РЗЭ от параметров. Усредненный радиус катиона РЗЭ — сумма радиусов гадолиния, европия и тербия, умноженных на соответствующие им содержания в СГ РЗЭ — показывает интегральную характеристику деформации металл-гидроксидного остова вдоль плоскости слоев. Подобный подход к построению зависимостей параметров структуры от усредненного радиуса достаточно распространён и часто используется для описания твердых растворов замещения [315–318]. Плавное изменение параметров a (12.80-12.95 Å) и b (7.25-7.35 Å) от усреднённого радиуса лантанида указывает на равномерную деформацию металл-гидроксидного остова СГХ РЗЭ вдоль плоскости слоев. В то же время параметр c (8.42-8.46 Å) полученных твердых растворов СГХ РЗЭ меняется

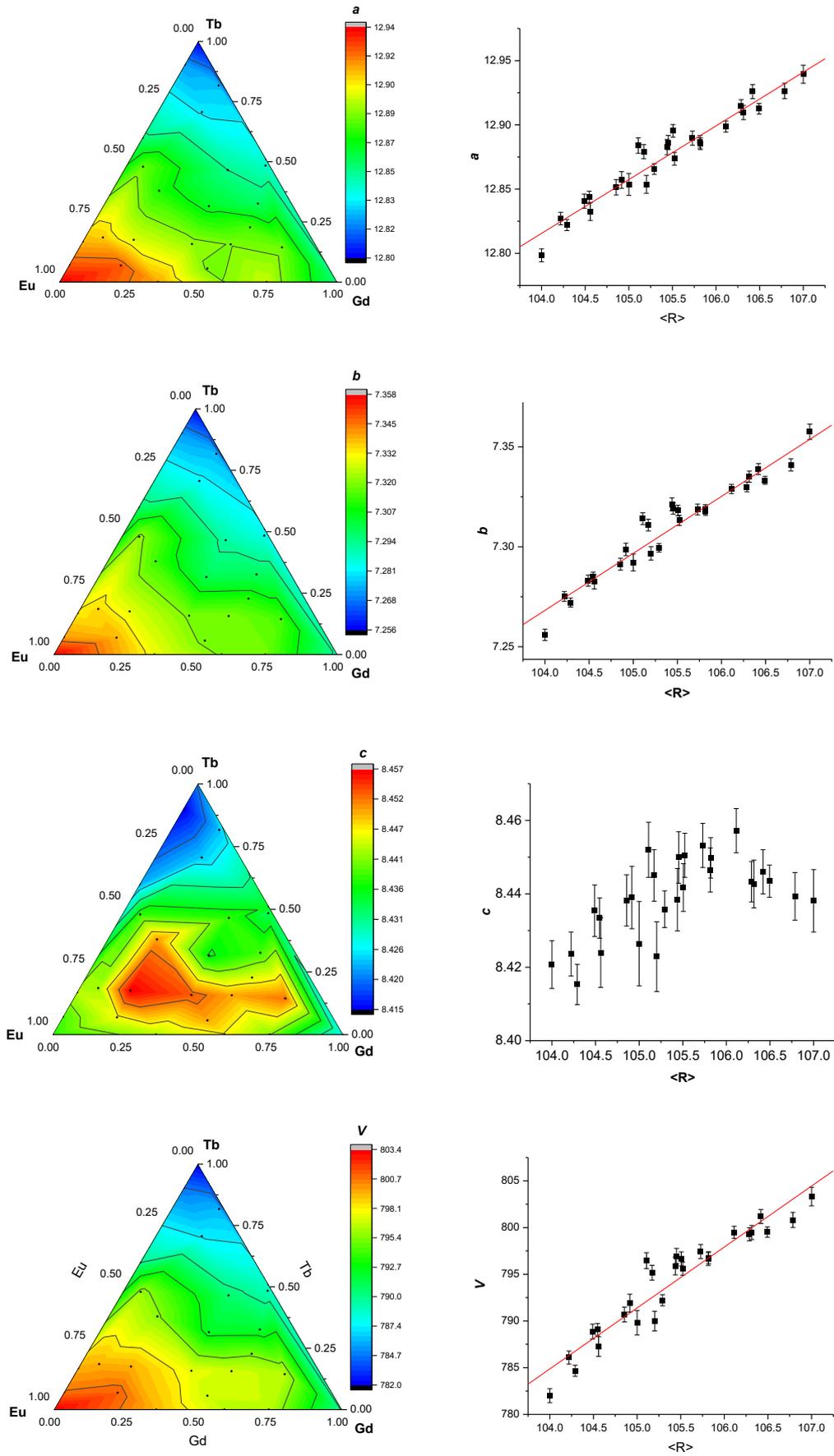


Рис. 76. Зависимость параметров решетки $(Gd_{1-x-y}Eu_xTb_y)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ от состава и усредненного радиуса катиона лантаноида.

нелинейно от катионного состава. Для выявления причин такой зависимости был дополнительно исследован ряд твердых растворов состава $(\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.85-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 77), в ряду твердых растворов состава $(\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.85-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.05, 0.15, 0.35, 0.7$ и 0.8) меняется характер связи с примесным карбонат-анионом. С увеличением x расщепление полос валентных колебаний карбонат-иона в диапазоне $1600\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ уменьшается, что указывает на изменение координации карбонат-иона с бидентатной на монодентатную.

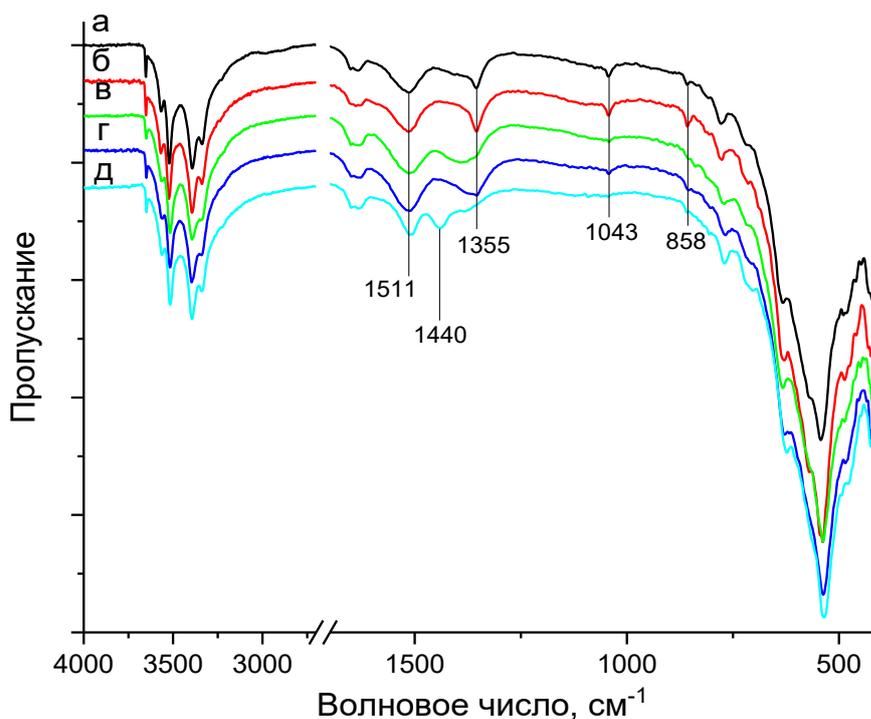


Рис. 77. ИК-спектры образцов ряда твердых растворов состава $(\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.85-x}\text{Tb}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.05$ (а). 0.15 (б). 0.35 (в). 0.45 (г). 0.7 (д)).

Таким образом, нами были разработаны методики синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ (Y, Eu, Gd и Tb) и твердых растворов на их основе, позволяющие получать их с высоким выходом (свыше 80%) за несколько минут. Установлено, что твердые растворы $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются во всем диапазоне составов.

3.2.3. Заключение к разделу 3.2

Таким образом, с использованием литературной методики синтеза слоистых гидроксохлоридов РЗЭ были получены порошки слоистых гидроксохлоридов иттрия, гадолиния и европия в больших количествах (>1 г), необходимых для проведения анионообменных реакций. Предложена новая методика гомогенного осаждения СГХ РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки, которая позволила значительно

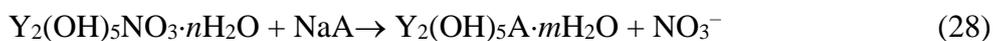
сократить время синтеза. С помощью предложенной методики получены индивидуальные, двойные и тройные слоистые гидроксохлориды РЗЭ с высоким выходом (свыше 80%). Установлено, что твердые растворы $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются во всем диапазоне составов.

3.3. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат- и сульфонат-анионы

3.3.1. Анионообменные реакции между солями алифатических кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ

Кислотные остатки алифатических кислот наиболее часто интеркалируют в слоистые гидроксиды РЗЭ. Хлорид- и нитрат-ионы замещаются на эти органические анионы уже при комнатной температуре. Отметим, что СГ РЗЭ, интеркалированные алифатическими карбоксилат- (олеат) и сульфонат-анионам (додецилсульфат), способны к эксфолиации. В данном разделе были проанализированы анионообменные свойства полученных ранее СГХ и СГН РЗЭ на примере взаимодействия с олеатом и додецилсульфатом натрия, а также впервые будет изучена реакция ионного обмена между стеаратом натрия и СГИ.

Взаимодействие между слоистым гидроксонитратом иттрия (образец **Y10Nc**) и водными растворами солей алифатических кислот (додецилсульфатом, олеатом или стеаратом натрия) можно описать следующим уравнением:



где А – додецилсульфат-, олеат- или стеарат-анион. В результате указанных реакций масса порошка слоистого гидроксида иттрия значительно увеличивалась (в 1.2, 1.6 и 2 раза для продуктов ионного обмена с додецилсульфатом (ДДС), олеатом и стеаратом натрия соответственно), внешний вид порошка не менялся. При это морфология частиц по данным РЭМ претерпевала изменения – толщина пластинчатых частиц значительно увеличивалась, причем в случае интеркаляции додецилсульфат-анионов одновременно происходило разрушение сфероидальных агрегатов частиц (рис. 78).

На рентгенограммах продуктов анионного обмена между слоистым гидроксидом иттрия и анионами этих алифатических кислот (рис. 78) наблюдается изменение положений рефлексов семейства плоскостей $\{00l\}$ в сторону меньших углов относительно исходного слоистого гидроксонитрата иттрия. Это соответствует увеличению базального межплоскостного расстояния d_{basal} от 9 Å (для исходного соединения) до 25 Å (для додецилсульфат-содержащего образца), 43.8 Å (для олеат-содержащего образца) 47.7 Å (для стеарат-содержащего образца). Учитывая то, что толщина металл-гидроксидного слоя

слоистого гидроксида иттрия составляет 5-6 Å [111,113], межплоскостное расстояние для продуктов анионного обмена с додецилсульфат, олеат и стеарат-анионами возрастает от 3.5 Å (для исходного соединения) до ~ 20 Å, 38 Å, 42 Å соответственно. Рассчитанный из длин связей размер анионов составляет 17.4 Å (для $C_{12}H_{25}OSO_3^-$), 20.5 Å (для $C_{17}H_{33}COO^-$) и 23.2 Å (для $C_{17}H_{35}COO^-$). Это свидетельствует о вхождении указанных анионов в межплоскостное пространство в вертикальной ориентации относительно металл-гидроксидных слоев. В случае олеат- и стеарат-содержащих слоистых гидроксидов иттрия можно говорить о бислошной упаковке анионов, а для додецилсульфат-содержащего слоистого гидроксида иттрия – о монослойной упаковке. Отметим также наличие на рентгенограммах рефлексов (220) и (400) СГ РЗЭ, которые соответствуют отражениям от атомных плоскостей, перпендикулярных металл-гидроксидным слоям. Наличие таких

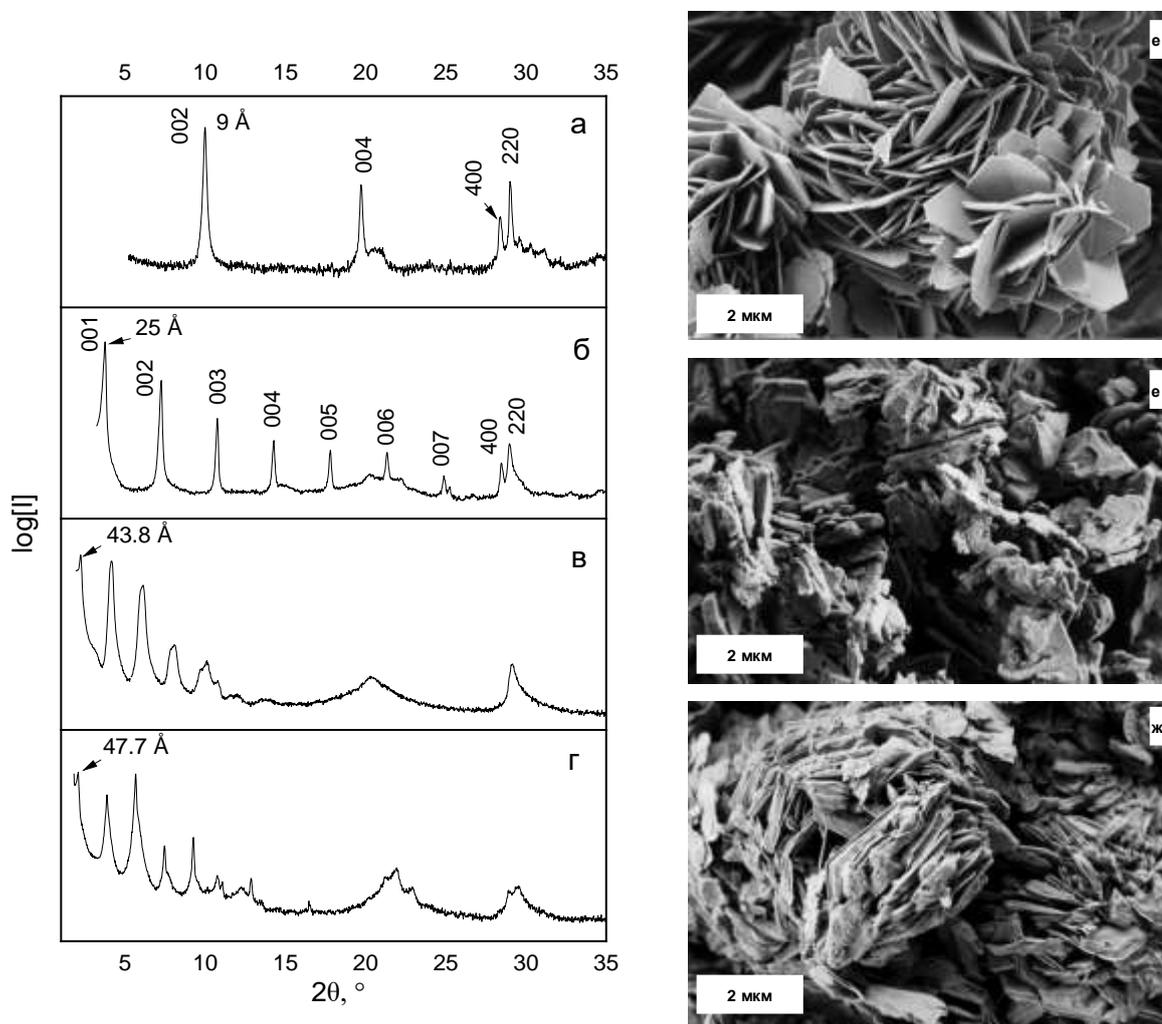


Рис. 78. (а-г) Рентгенограммы и (д-ж) микрофотографии (а, д) слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его взаимодействия с водными растворами (б, е) додецилсульфата ($C_{12}H_{25}SO_4Na$), (в, ж), олеата ($C_{17}H_{33}COONa$) и (г) стеарата ($C_{17}H_{35}COONa$) натрия.

плоскостей свидетельствует об упорядоченном расположении металл-гидроксидных слоев друг относительно друга.

Образование продукта интеркаляции в ходе анионообменной реакции между **Y10Nc** и додецилсульфатом натрия подтверждают данные термического анализа (рис. 79) и РСМА. Согласно данным РСМА, мольное отношение S/Y в продукте интеркаляции составляет 0.47. С учетом данных термического анализа и РСМА составы слоистого гидроксонитрата иттрия и продукта его анионного обмена с водным раствором додецилсульфата натрия можно записать как $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ и $Y_2(OH)_5(C_{12}H_{25}OSO_3)_{0.95}(NO_3)_{0.05} \cdot nH_2O$, соответственно. Отметим, что в расчёте состава делались допущения о том, что стехиометрия (соотношение Y:OH) слоистого гидроксида не менялась, исключалось участие карбонат-анионов в ионном обмене.

На рис. 79 представлены результаты термического анализа образца слоистого гидроксонитрата иттрия и продукта его анионного обмена с водным раствором додецилсульфата натрия. По сравнению со слоистым гидроксонитратом, процесс термического разложения слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами, существенно усложняется. Можно выделить 4 основные стадии разложения. На первой стадии (20-200 °C) наблюдается эндотермический процесс с потерей массы, которую, как в случае слоистого гидроксонитрата иттрия, можно связать с удалением физически связанной воды. Вторая стадия (200-650 °C), с резкой потерей массы при 250 °C и эндотермическим эффектом, по-видимому, соответствует удалению химически связанной воды. Отметим, что для СГИ аналогичная стадия наблюдается при более высоких температурах (~300 °C). Вероятно, увеличение межслоевого расстояния приводит к уменьшению термической стабильности металл-гидроксидных слоев. Третья стадия (650-750 °C) разложения с экзотермическим максимумом при ~700 °C может быть отнесена к окислению додецилсульфат-аниона (термический анализ проводился на воздухе). Возможными продуктами разложения на этой стадии могут быть оксид иттрия и оксосульфат иттрия. Четвертая стадия разложения (750-950 °C), сопровождающаяся экзотермическим эффектом (~820 °C) и набором массы, указывает на наличие восстановленной серы в форме окисульфидов или сульфонов иттрия в продуктах разложения. Окислением этих соединений можно объяснить набор массы и экзотермический эффект четвертой стадии разложения. По данным рентгенофазового анализа продуктами термического разложения при 1000 °C (образец **Yd_DS1_1000**) слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, являются оксид иттрия Y_2O_3 и оксосульфат иттрия $Y_2O_2SO_4$ (рис. Пб, Приложение 1).

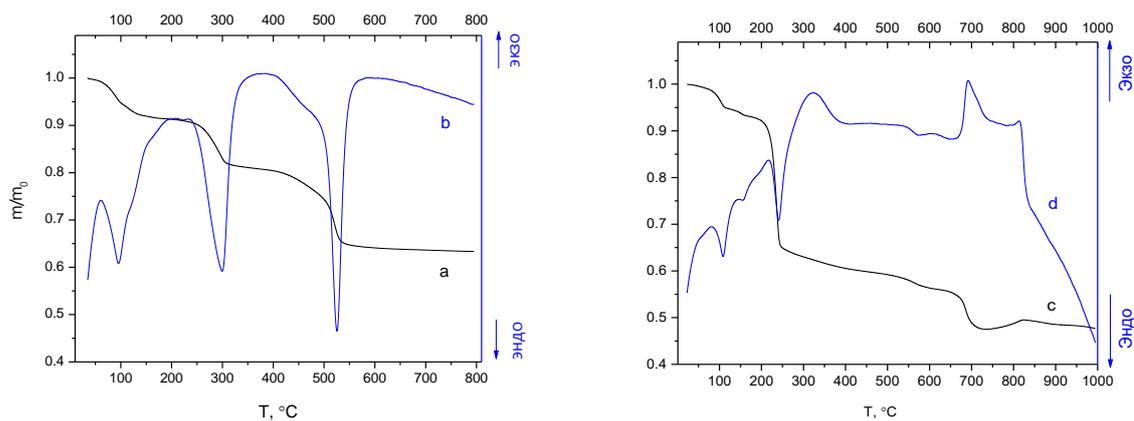


Рис. 79. (а, с) Данные термогравиметрии и (b, d) ДСК для слоистого гидроксонитрата иттрия (а, b) и продукта его анионообменной реакции с додецилсульфатом натрия (с, d).

Состав и структура образцов слоистого гидроксида иттрия были дополнительно проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис. 80а-г). На ИК-спектрах продуктов ионного обмена (рис. 34б-г) практически исчезают полосы поглощения, связанные с колебаниями нитратной группы ($1300-1400\text{ см}^{-1}$), но сохраняются полосы поглощения гидроксильных групп ($3800-3100\text{ см}^{-1}$). В диапазоне $3050-2750\text{ см}^{-1}$ появляются полосы C-H колебаний алкильной цепи анионов, а в диапазоне $1750-1000\text{ см}^{-1}$ - полосы поглощения карбоксильной группы олеат- (рис. 3в) и стеарат-анионов (рис. 3г) и поглощения сульфатной группы ($1228, 1196, 1060$ и 984 см^{-1}) додецилсульфат-анионов (рис. 3б). Для додецилсульфата натрия аналогичным колебаниям сульфатной группы соответствуют полосы при $1250, 1216, 1080$ и 993 см^{-1} . Наблюдаемый сдвиг полос поглощения указывает на наличие координации между SO_4^{2-} -группами и катионами иттрия [319]. Кроме того, в ИК-спектре продукта анионного обмена при 3654 см^{-1} присутствует узкая интенсивная полоса, отвечающая валентным колебаниям свободных гидроксогрупп [320]. В ИК-спектре слоистого гидроксонитрата иттрия эта полоса практически неразличима (присутствует в виде нечеткого плеча). Можно предположить, что в процессе анионного обмена имеет место координация ионами Y^{3+} части додецилсульфат-анионов, что сопровождается частичным вытеснением некоторого числа в межслоевое пространство слоистого гидроксида иттрия. Подобный эффект наблюдали ранее [145,210] вплоть до образования соединений LREN-II класса состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

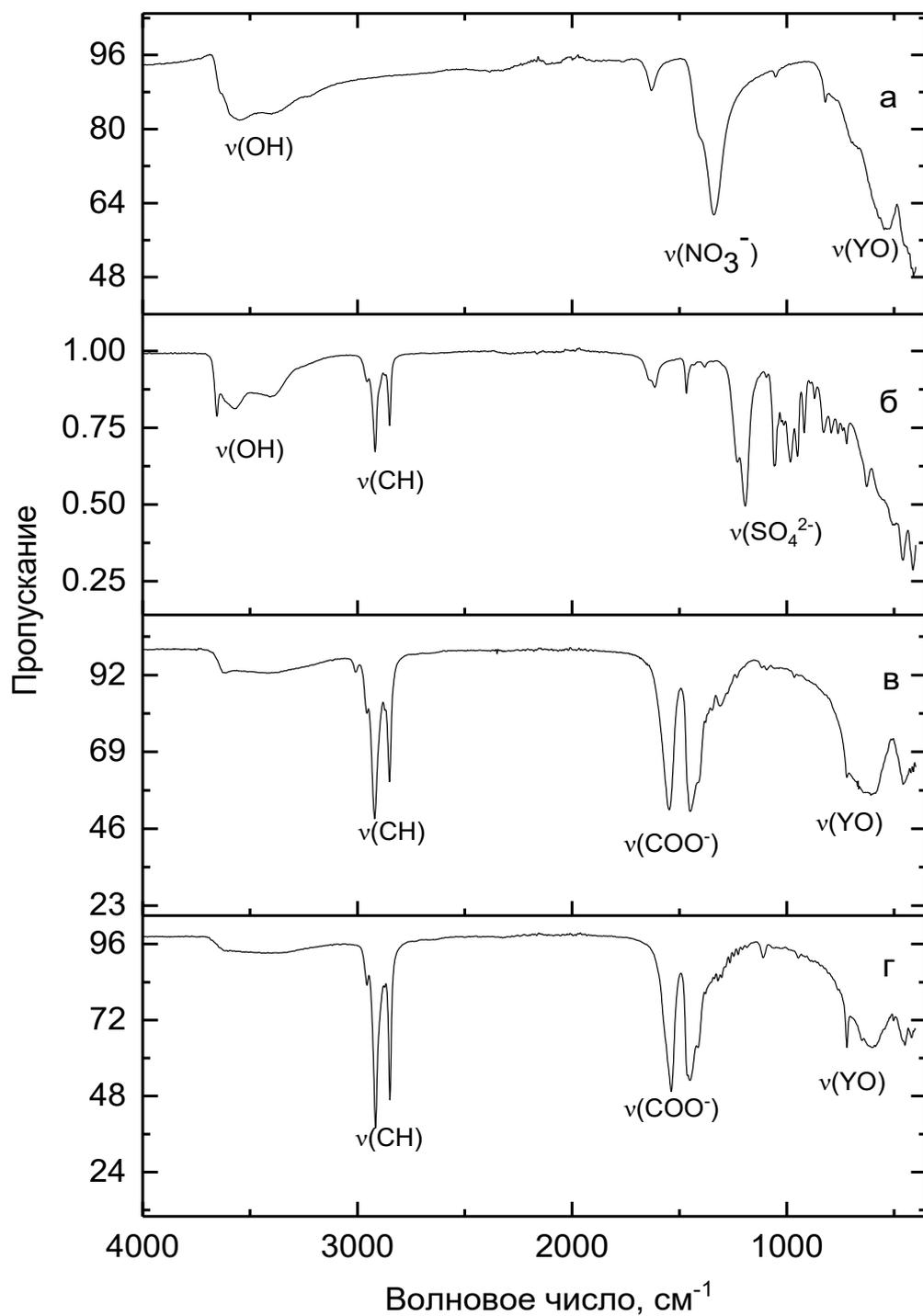


Рис. 80. ИК-спектры гидроксонитрата иттрия (а) и продуктов его ионного обмена с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ (б), $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$ (с) и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ (д).

Интеркаляция додецилсульфат-анионов происходит как в слоистые гидроксонитраты РЗЭ (**Y9**, **E14N45**, **Y10Nb**, **Yap3**, **Gd1**), так и в слоистые гидроксохлориды РЗЭ (**Eu10Cl_a**, **Gd10Cl**). Следует отметить, что интеркаляция додецилсульфат-анионов наблюдается и для низкогидратированных, и для высокогидратированных фаз СГ РЗЭ. На рис. 81 представлена рентгенограмма образца **Y9**, содержащего две разногидратированные слоистые фазы СГН с $d_{002} = 8.9$ и 8.4 Å. В результате реакции ионного обмена между **Y9** и додецилсульфатом натрия образуется однофазный образец СГ иттрия с $d_{001} = 25.1$ Å. Полученный результат подтверждает данные о том, что ионообменными свойствами обладают СГН РЗЭ с разной степенью гидратированности [118].

Взаимодействие образцов СГН РЗЭ с водными растворами ДДС натрия часто приводит к формированию нескольких слоистых фаз, незначительно различающихся базальным межплоскостным расстоянием. На рис. 81 приведена рентгенограмма продукта взаимодействия СГН европия (**E14N45**) с водным раствором ДДС натрия. На рентгенограмме присутствуют рефлексы трёх слоистых фаз с $d_{\text{basal}} = 26.1, 24.5$ и 23.8 Å. Учитывая, что толщина металл-гидроксидного слоя составляет $5.5-6.5$ Å [111,113], межслоевое расстояние для этих трех фаз составляет $19.6, 18.0$ и 17.3 Å. Отличительной особенностью указанных образцов СГН РЗЭ является большой размер частиц, достигаемый за счёт длительных времен синтеза, малой скорости нагрева. Полученные образцы характеризуются большим размером пластинчатых частиц и большей площадью контакта между такими частицами. При интеркаляции додецилсульфат-анионов их диффузия в межслоевое пространство СГ РЗЭ будет наиболее затруднена именно в местах контакта таких частиц. Именно здесь диффузионный путь будет максимален. В результате в местах контакта частиц может происходить образование промежуточных фаз СГ РЗЭ, характеризующихся менее плотной упаковкой додецилсульфат-анионов. Данное предположение можно косвенно подтвердить существованием полиморфизма у кристаллов жирных кислот [321]. В таких кристаллах молекулы кислот располагаются слоями, отличаясь углом наклона к плоскости слоёв. Большинство элементарных ячеек полиморфных модификаций имеет моноклинную сингонию и угол наклона к плоскости слоёв напрямую выражается через параметр β элементарной ячейки. Обычно он варьируется в пределах $56-67^\circ$ [322].

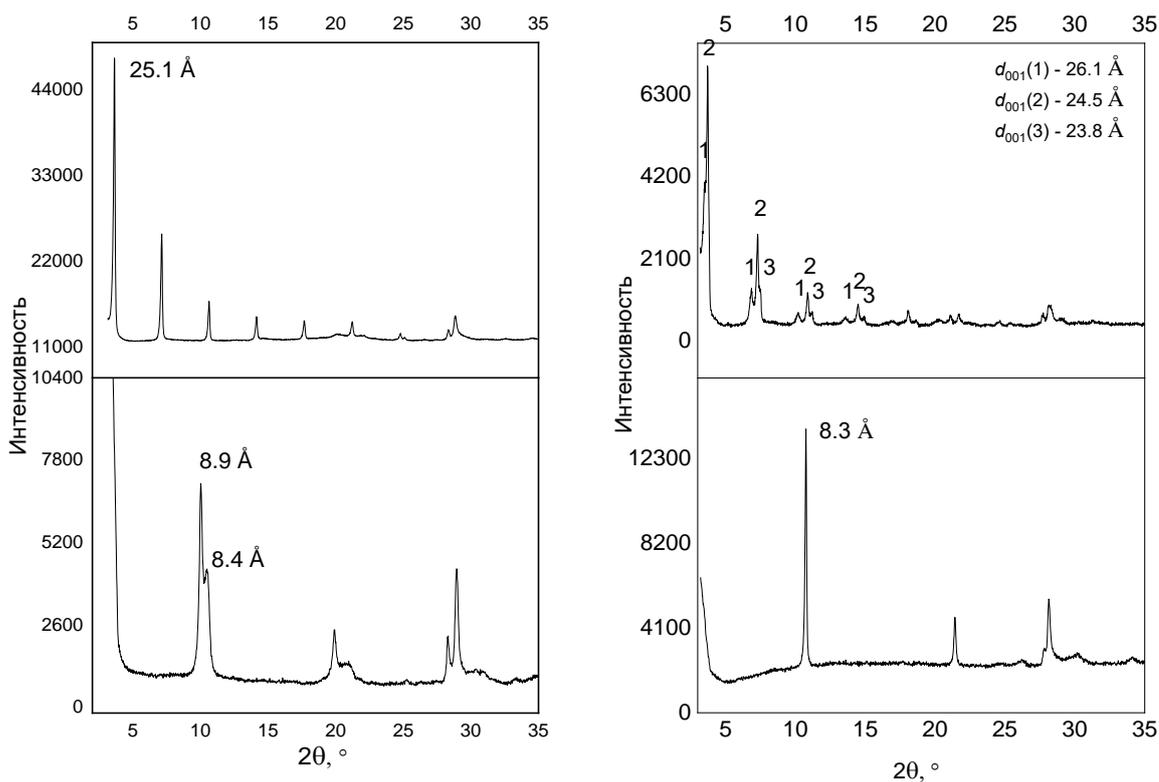


Рис. 81. Рентгенограммы (слева) СГН иттрия (**Y9**), (справа) СГН европия (**E14N45**) и продуктов их взаимодействия с водными растворами ДДС натрия.

Согласно данным ИК спектроскопии смеси этих фаз соответствует спектр (рис. 82) аналогичный полученному для СГ иттрия (рис. 80), за исключением области поглощения в районе 1500 см^{-1} . В случае СГ европия отсутствует полоса, отвечающая карбонату, а полоса с частотой 1468 см^{-1} расщепляется на три с частотами 1508 , 1466 и 1465 см^{-1} , все они соответствуют деформационным колебаниям метиленовых групп $-(\text{CH}_2)_{11}-$. Изменение частоты этих колебаний в СГ европия, по сравнению с додецилсульфатом натрия возможно отвечает различному характеру конформации молекулы додецилсульфата в межслоевом пространстве СГ европия.

По данным РСМА соотношение $\text{Ln}:\text{S}$ в продуктах интеркаляции СГ РЗЭ додецилсульфат-анионами составляет 2:1 или больше, что соответствует полной замене нитрат на додецилсульфат анионы.

В табл. П11 (см. Приложение 1) приведены мольные соотношения $\text{S}:\text{РЗЭ}$ (по данным РСМА) для продуктов взаимодействия СГН иттрия, европия и гадолиния с водными растворами ДДС натрия. Для ряда образцов указанное соотношение составляет ≤ 0.52 , что соответствует стехиометрии $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-I). Для другого ряда образцов соотношение $\text{S}:\text{РЗЭ}$ составляет 0.7-0.8, что может соответствовать смеси составов

$\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-I) и $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (класс LREN-II), соответственно [210]. Такие отличия могут быть обусловлены кинетическими особенностями протекания реакций ДДС натрия с различными СГН РЗЭ. По-видимому, соединение состава $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является промежуточным продуктом взаимодействия, дальнейшее превращение которого в $\text{Ln}(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ затруднено ограниченным временем взаимодействия компонентов (до нескольких суток) при относительно низкой температуре (25 °С) и морфологией частиц СГН РЗЭ, затрудняющей диффузию аниона.

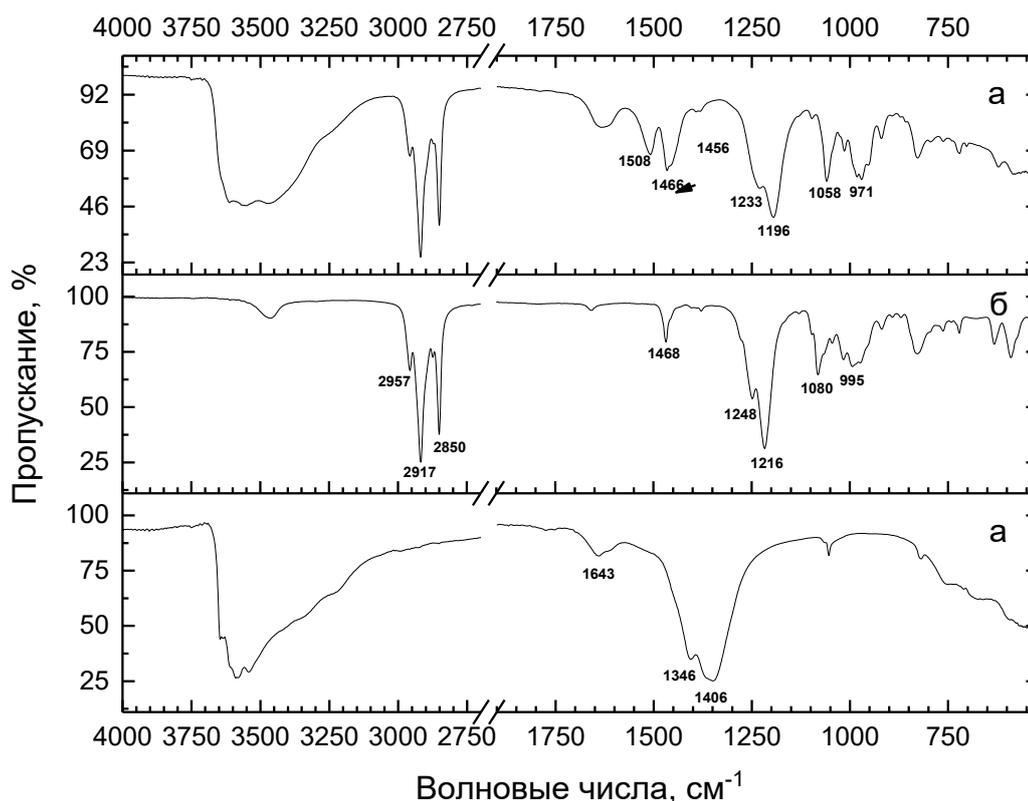


Рис. 82. Результаты ИК спектроскопии (а) СГН европия (**E14N45**), (б) додецилсульфата натрия и (в) продукта интеркаляции додецилсульфат-аниона в межслоевое пространство СГ гадолиния.

Согласно данным РЭМ (рис. 83), в результате интеркаляции додецилсульфат-анионов происходит частичное разрушение сфероидальных агрегатов и увеличение средней толщины индивидуальных пластинчатых частиц СГН. На основании микрофотографий было построено распределение частиц по толщине, представленное на рис. 37. Согласно количественной оценке, увеличение толщины пластинок СГН иттрия коррелирует с увеличением межплоскостного расстояния d_{002} : обе величины возрастают в ~2.6 раза.

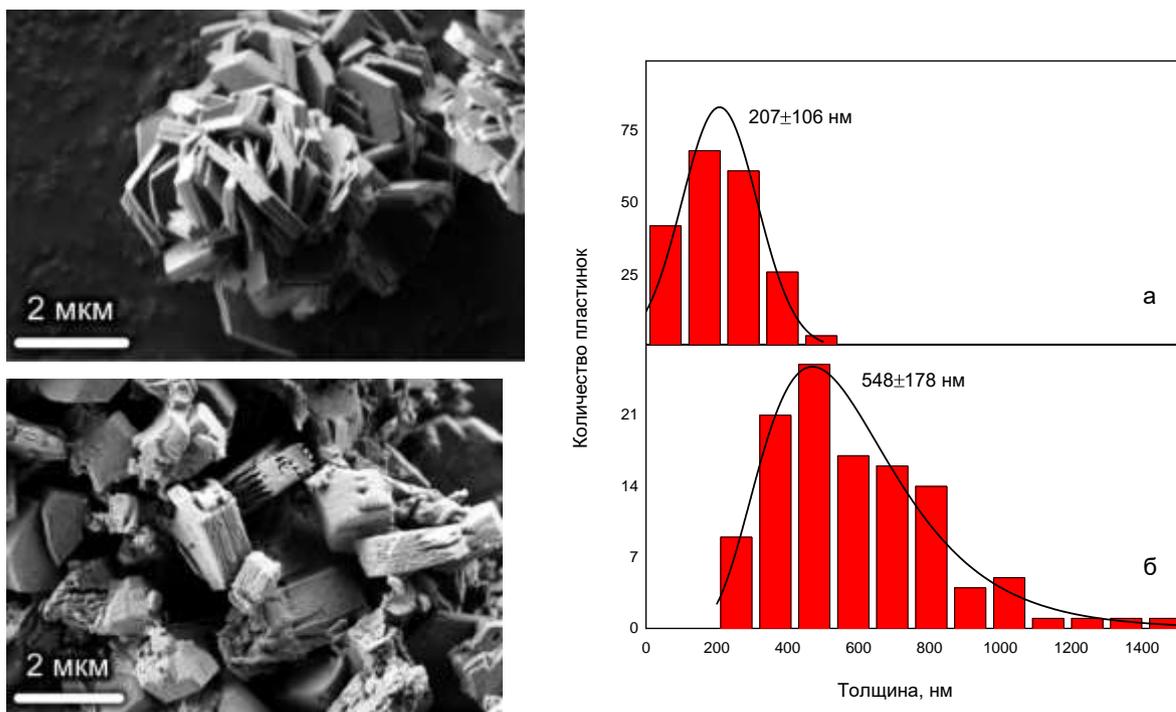


Рис. 83. Микрофотографии и распределение по толщине пластинок СГН иттрия (**Y18N**) до (а) и после (б) интеркаляции аниона $C_nH_{2n+1}SO_3^-$.

Помимо додецилсульфат-, олеат- и стеарат-анионов в межслоевое пространство СГН иттрия (**Yc10**) были успешно интеркалированы анионы сульфокислот $C_6H_{13}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$, $C_{10}H_{21}SO_3^-$. Подобные ряды анионов уже интеркалировались в СГ РЗЭ [164]. Интеркаляция этих анионов позволяет плавно задавать межслоевое расстояние, что особенно важно при исследовании физических взаимодействий между слоями, например, между люминесцентными центрами. С увеличением длины углеводородной цепи сульфонат-аниона на рентгенограммах продуктов интеркаляции наблюдалось закономерное изменение положений линий семейства $\{001\}$ в сторону меньших углов (см. рис. 84). Отметим, что полученные после интеркаляции образцы СГ содержат несколько фаз, которые отличаются положением пиков семейства плоскостей $\{001\}$, как и в некоторых случаях взаимодействия СГН европия с додецилсульфатом натрия (рис. 84а). При этом с увеличением длины углеводородной цепи интеркалированного в слоистый гидроксид иттрия аниона RSO_3^- стабилизируется фаза с меньшим межслоевым расстоянием d_{001} (см. рис. 35). На рис. 84б представлена зависимость межслоевого расстояния для двух указанных фаз от количества CH_2 -групп в углеводородной цепи аниона $C_nH_{2n+1}SO_3^-$. Тангенсы угла наклона равны 1.08 и 0.98 Å на CH_2 -группу для фаз **I** и **II** (рис. 84) соответственно. Средняя длина C–C связи в алканах составляет 1.26 Å, поэтому, в

предположении о линейном и параллельном взаимном расположении алкильных цепочек, можно оценить угол ориентации групп C_nH_{2n+1} относительно плоскости слоев СГ иттрия. Он составил 59 и 51° для фаз **I** и **II** СГ $Y:C_nH_{2n+1}SO_3^-$, соответственно. Полученные величины близки к диапазону углов 56-67° наклона жирных кислот в их кристаллических полиморфных модификациях [322]. Отметим также, что согласно данным РФА (рис. П7 в Приложении 1) увеличение длительности анионообменной реакции на порядок (с одного дня до месяца) приводит к получению только фазы **II**.

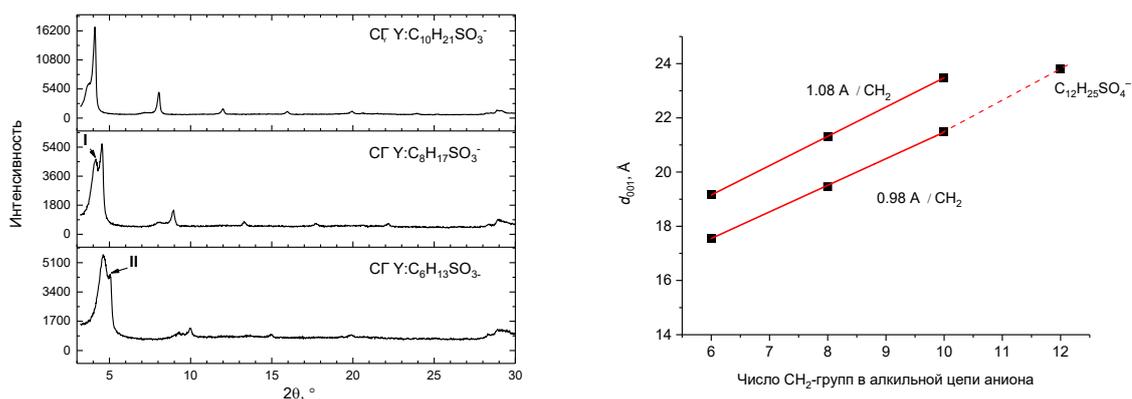


Рис. 84. Рентгенограммы и зависимость межслоевого пространства от количества CH_2 -групп в углеводородной цепи аниона $C_nH_{2n+1}SO_3^-$ для СГН иттрия (образец **Yc10**), интеркалированного различными алкансульфонат-анионами: $C_6H_{13}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$, $C_{10}H_{21}SO_3^-$ и $C_{12}H_{25}SO_4^-$).

Присутствие в полученных гибридных соединениях анионов сульфокислот подтверждаются также данными РСМА, представленными в табл. П12 (см. Приложение 1). Для всех образцов соотношение S:Y равно ~0.5, что соответствует стехиометрии СГ РЗЭ класса LREN-I.

Олеат и додецилсульфат натрия являются ПАВ, которые при определенной концентрации образуют мицеллы в водных растворах (ККМ ~ 10^{-3} М). Для выяснения роли мицеллообразования в анионообменных реакциях с участием СГ РЗЭ было проведено взаимодействие СГН иттрия (**Y10Nd**) с водными растворами олеата и додецилсульфата натрия различной концентрации. По данным РФА (рис. П8 в Приложении 1) концентрация ДДС натрия никак не влияет на состав продукта его взаимодействия с СГН иттрия. Уменьшение концентрации олеата натрия (при сохранении его количества) приводит к неполному прохождению реакции ионного обмена, образуется две слоистых фазы СГ иттрия (Приложение 1, рис. П8). В ИК-спектрах (Приложение 1, рис. П9) в продуктах взаимодействия **Y10Nd** с концентрированным раствором олеата натрия присутствуют полосы как нитрат-, так и олеат-аниона.

Были впервые исследованы кинетические особенности взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия и водных растворов алкилсульфатов и алкансульфонатов. В Приложении 1 (рис. П10) приведены рентгенограммы проб, отобранных в различные моменты времени (от 60 с до 1 недели) от начала взаимодействия гидроксонитрата иттрия (Y10Nb) и водных растворов додецилсульфата/декансульфоната натрия. Динамика изменения структуры слоистого гидроксонитрата иттрия в процессе интеркаляции додецилсульфат- и додецилсульфат-анионов различна: появление рефлекса, свидетельствующего об образовании фазы с увеличенным межплоскостным расстоянием (21.0 Å) при реакции анионного обмена с участием $\text{NaC}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3$ наблюдается лишь через несколько часов после ее начала, в отличие от реакции с додецилсульфатом натрия, где интеркалированная фаза слоистого гидроксида иттрия (23.9 Å) образуется уже в первые секунды. Причиной такого различия может быть различная скорость диффузии интеркалируемых ионов в межслоевое пространство СГ РЗЭ.

Таким образом, показано, что полученные нами слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ обладают выраженными ионообменными свойствами. Так, образование интеркалированного соединения происходит уже в первые минуты взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия с водным раствором додецилсульфата натрия при комнатной температуре. На примере взаимодействия с водным раствором додецилсульфата натрия показаны ионообменные свойства слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов европия и гадолиния. Кроме додецилсульфат-аниона в СГ РЗЭ были интеркалированы анионы других алифатических кислот, в т.ч., впервые, стеарат-анион.

В ходе ионообменных реакций происходит существенное изменение морфологии частиц СГ РЗЭ: разрушаются агрегаты пластинчатых частиц и увеличивается толщина таких частиц. Для СГН иттрия и европия с большим размером частиц наблюдается образование нескольких слоистых фаз. Результаты экспериментов по ионному обмену с участием СГ РЗЭ различной морфологии или анионов различной природы (додецилсульфат- и додекансульфонат-анионы) указывают на важную роль диффузии в реакциях ионного обмена.

3.3.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих алкансульфонат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки

Для синтеза гибридных соединений на основе СГ РЗЭ помимо анионообменных реакций используют подход, основанный на гидролизе катионов РЗЭ в присутствии интеркалируемых анионов, который широко применяется для синтеза гибридных соединений на основе СДГ. Этот подход существенно сокращает количество стадий

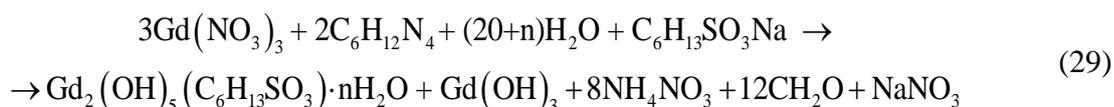
синтеза и значительно расширяет выбор анионов, с которыми могут быть получены СГ РЗЭ. Одностадийный синтез позволяет снять ограничения по размеру аниона, которые препятствуют проведению анионообменных реакций из-за медленной диффузии аниона в межслоевое пространство СГ РЗЭ. Одностадийный синтез часто проводят в гидротермальных условиях, необходимых для кристаллизации продукта. Указанным методом получены слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие молекулы порфиринов [162], додецилсульфат-анион [209] и ряд анионов карбоновых кислот [212].

Мы предложили модификацию одностадийного синтеза, основанную на дополнительном физическом воздействии на выбранную систему — микроволновой обработке. Использование микроволнового нагрева позволяет сократить время синтеза и обеспечить более равномерный по объему нагрев, избегая сильных градиентов концентраций компонентов в системе, но в тоже время существенно ускоряя скорость формирования кристаллических продуктов. Далее будет описан предложенный нами новый подход к синтезу СГ РЗЭ, содержащих анионы алифатических кислот, — гомогенное осаждение в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

Предложенный подход был реализован на примере гомогенного гидролиза нитрата гадолиния в присутствии гексансульфонат- и октансульфонат-анионов. Выбор состава системы был обусловлен возможностью получать на её основе твердые растворы. Так, октансульфонат-анионы наиболее часто используются в литературе для коинтеркаляции в СГ РЗЭ с другими анионами [135,136,226], а гадолиний – хорошая матрица для люминесцентных центров европия и тербия [165,220].

Гидролиз нитрата гадолиния в присутствии гексансульфонат-анионов проводили при различных температурах (140 и 200 °С) и мольном соотношении $Gd:C_6H_{13}SO_3Na = 1:1, 0.7:1$ и $0.6:1$. Согласно данным РФА (рис. П11а, Приложение 1) при 200 °С и мольном соотношении 1:1 из реакционной смеси осаждается $Gd(OH)_3$ (PDF 38-1042). Уменьшение соотношения $Gd:C_6H_{13}SO_3Na$ до 0.7:1 приводит к образованию смеси $Gd(OH)_3$ и слоистой фазы с базальным межплоскостным расстоянием $d_{basal} = 17.8 \text{ \AA}$. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного гексансульфонат-анионом (17.9 \AA) [164]. Гидролиз нитрата гадолиния при максимальном избытке $C_6H_{13}SO_3Na$ и температуре в 200 °С приводит к формированию разупорядоченной структуры слоистого гидроксида гадолиния, на рентгенограмме которого наблюдаются характерные рефлексы ($27-28^\circ 2\theta$) и аморфное гало ($\sim 10-20^\circ 2\theta$) (рис. П11в, Приложение 1). По данным РСМА отношение S/Gd не превышает 0.1, на ИК спектре практически неразличимы полосы С-Н колебаний гексансульфонат-аниона (рис. П12, Приложение 1). Соответственно, составы полученных соединений и реакции, протекающие

в процессе гомогенного гидролиза нитрата гадолиния, можно представить следующей схемой:



Однофазные продукты гидролиза нитрата гадолиния в присутствии алкансульфонатов натрия были получены при температуре гидротермально-микроволновой обработки 140 °С и соотношении $\text{Gd}:\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na} = 0.6:1$. Рентгенограммы и ИК-спектры полученных продуктов представлены на рис. 86. Согласно данным РФА (рис. 86а) в результате гидролиза нитрата гадолиния в присутствии гексансульфонат- и октансульфонат-анионов формируются слоистые фазы с базальными межплоскостными расстояниями 17.8 и 20.1 Å. Полученные значения хорошо соотносятся с литературными данными для слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного гексансульфонат- (17.9 Å) и октансульфонат-анионами (20.2 Å) [164].

ИК-спектры (рис. 86б) полученных соединений практически идентичны. Широкая полоса с максимумом при 3450 cm^{-1} отвечает полосе валентных колебаний гидроксогрупп в металл-гидроксидного остове и воде. Наличие узких полос С-Н колебаний в диапазоне 3000-2800 cm^{-1} и отсутствие полосы нитрат -аниона с максимумом 1380 cm^{-1} подтверждает образование алкансульфонат-содержащего соединения. На присутствие в полученных

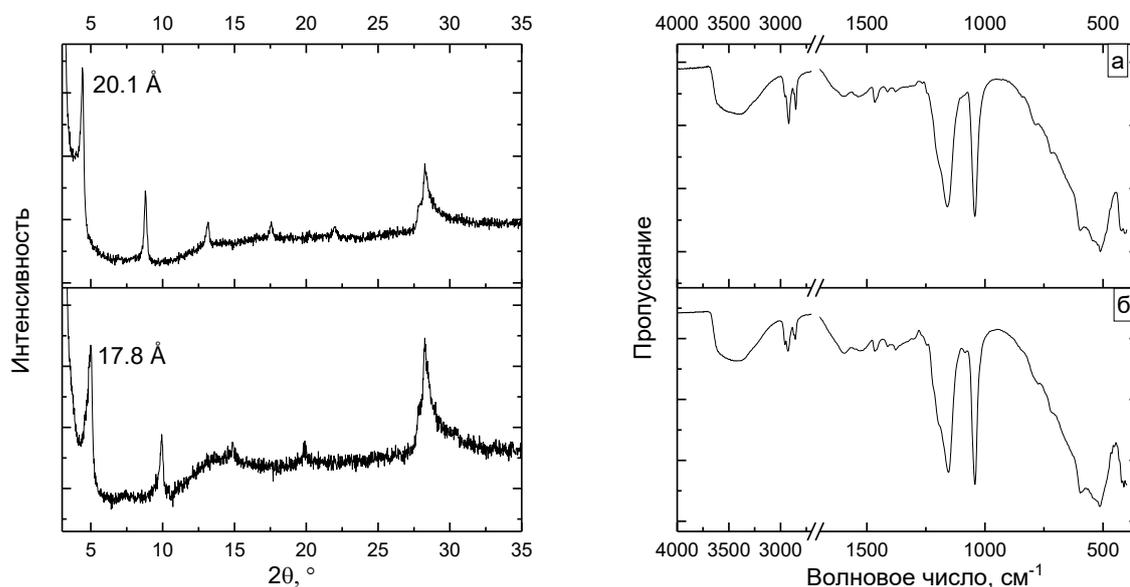


Рис. 85. (а, б) Рентгенограммы и (в, г) ИК-спектры продуктов гидротермально-микроволновой обработки при 140 °С смеси растворов ГМТА, нитрата гадолиния и (б, г) гексансульфоната или (а, в) октансульфоната натрия (соотношение $\text{Gd}:\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Na} = 0.6:1$).

соединениях алкансульфонат-анионов также указывают две интенсивные полосы симметричных и асимметричных полос валентных колебаний

сульфогруппы в диапазоне 1200-1000 см^{-1} . По данным РСМА, соотношения S:Gd в полученных соединениях равно 0.4, что несколько ниже стехиометрического значения (0.5) для СГ РЗЭ класса LREN-I. Такое несоответствие можно объяснить наличием карбонат- или формиат-анионов в составе полученных гидроксидов гадолия, на наличие которых указывают малоинтенсивные полосы на ИК-спектрах в диапазоне 1600-1400 см^{-1} .

Таким образом, предложена новая экспрессная методика синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных алкансульфонат-анионами. На примере гомогенного гидролиза нитрата гадолия в присутствии алкансульфонат-анионов определены условия формирования однофазных продуктов.

3.3.3. Заключение к разделу 3.3

Полученные в данной работе слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ обладают выраженными ионообменными свойствами. Так, образование интеркалированного соединения происходит уже в первые минуты взаимодействия слоистого гидроксонитрата иттрия с водным раствором додецилсульфата натрия при комнатной температуре. На примере взаимодействия с водным раствором додецилсульфата натрия показаны ионообменные свойства слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов европия и гадолия. Кроме додецилсульфат-аниона, в СГ РЗЭ интеркалированы анионы других кислот, в т.ч., впервые, стеарат-анион.

Помимо анионообменных реакций, для интеркаляции алифатических анионов была предложена новая экспрессная методика синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных алкансульфонат-анионами. С помощью предложенной методики впервые в условиях гидротермально-микроволновой обработки получен слоистый гидроксид гадолия, интеркалированный октан- или гексансульфонат-анионами.

3.4. Синтез слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы

Анионы ароматических кислот представляют большой интерес для интеркаляции в СГ РЗЭ по сравнению с анионами алифатических кислот, поскольку они содержат сопряженную π -систему и способны сенсibilизировать люминесценцию катионов РЗЭ. Подобный эффект известен как эффект «антенны» и широко используется для дизайна люминесцентных материалов на основе координационных соединений на основе РЗЭ, включая координационные полимеры РЗЭ. При этом ароматический лиганд в этих соединениях часто выступает в качестве структурного элемента. Соответственно, для таких

соединений невозможно строить изоструктурные ряды с разными лигандами для сравнения их свойств. СГ РЗЭ позволяют получать соединения очень близкие по структуре, но содержащие различные ароматические лиганды благодаря наличию жесткого остова металл-гидроксидных слоев.

Простейшим типом ароматических анионов, образующих с катионами тербия и европия прочные комплексы с выраженными люминесцентными свойствами, являются бензолкарбоксилат-анионы. Люминесцентные свойства таких систем хорошо изучены и легко варьируются за счет внедрения заместителей и гетероатомов в ароматическое кольцо бензолкарбоновых лигандов [254].

Для интеркаляции в СГ РЗЭ нами были выбраны ряды бензолкарбоксилат-анионов (см. рис. 86), отличающихся природой (карбокси- и сульфо-), числом (1-4) и взаимным расположением заместителей (пара-, орто- и мета-положении). Кроме того, проведены эксперименты с гетероциклическим соединением – изоникотинат-анионом.

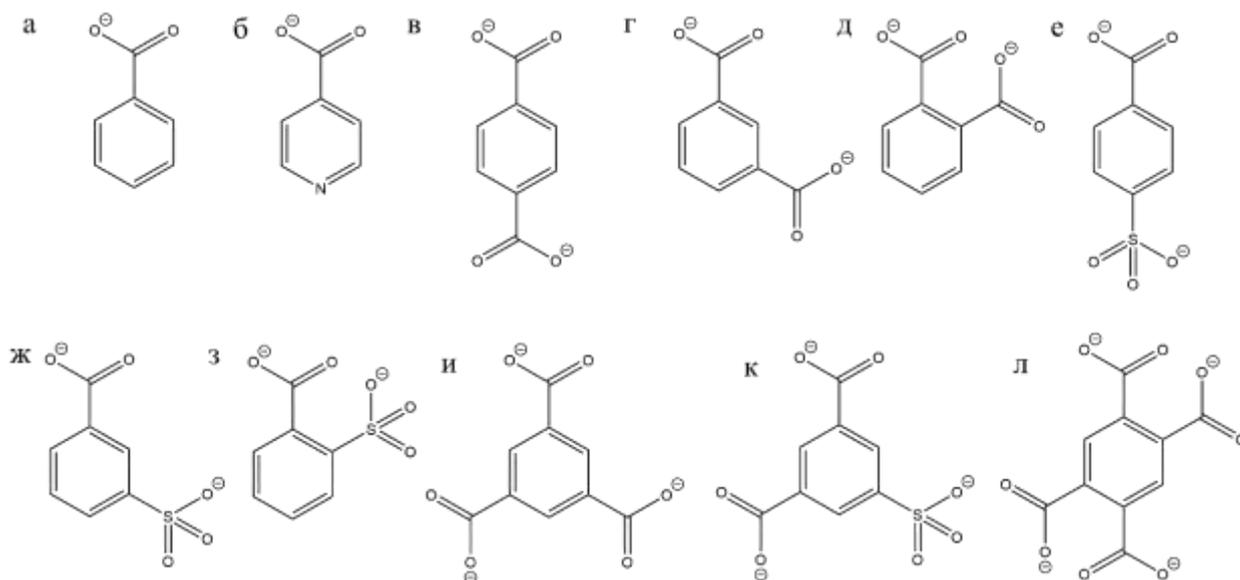


Рис. 86. Структурные формулы бензолкарбоксилат-анионов, интеркалируемых в СГ РЗЭ: (а) бензоат-анион, (б) изоникотинат-анион, (в) терефталат-анион, (г) изофталат-анион, (д) фталат-аниона, (е) 4-сульфобензоат-анион, (ж) 3-сульфобензоат-анион, (з) 2-сульфобензоат-анион, (и) 1,3,5-бензолтрикарбоксилат-анион, (к) 5-сульфоизофталат-анион и (л) 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат-анион.

Для синтеза слоистых гидроксидов, содержащих бензолкарбоксилат-анионы, использовали два подхода (как и в случае с интеркаляцией алифатических анионов): анионообменные реакции и, впервые, гомогенное осаждение в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

3.4.1. Анионообменные реакции между солями бензолкарбоновых кислот и слоистыми гидроксонитратами/гидроксохлоридами РЗЭ

3.4.2.1. Анионообменные реакции с участием бензолдикарбоксилат-анионов

Взаимодействие слоистых гидроксонитратов ($Y_{10}Nb$) и слоистых гидроксохлоридов РЗЭ ($GdEu_{10}$, $nTECl$, $YECI$) с водными растворами терефталата калия было исследовано при различных pH (4-7) и температуре (25-140 °C). Подробное описание результатов этих экспериментов приведено в Приложении 2. Взаимодействие начинается уже при комнатной температуре, но для получения кристаллических продуктов требуется нагрев, в т.ч. в гидротермальных или гидротермально-микроволновых условиях. В результате взаимодействия образуются как слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные терефталат-анионами, так и координационные соединения (терефталаты РЗЭ). Было установлено, что слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные терефталат-анионами, формируются в узком диапазоне pH (6-7); повышение температуры проведения реакции позволяет расширить этот диапазон до pH 5-7.

На рис. 87 представлены рентгенограммы продуктов анионного обмена ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$)₂(OH)₅NO₃·1.7H₂O (**ТК**) с водными растворами фталата, изофталата и терефталата калия при различных pH (5 и 7) и температуре (25-200 °C). В процессе анионообменных реакций происходит закономерное смещение в малоугловую область серии рефлексов {00l}. Это соответствует увеличению базального межплоскостного расстояния от 9 до 12-14 Å (см. Приложение 1, таблица П13), которое напрямую коррелирует с межслоевым расстоянием. Межслоевое расстояние можно оценить, приняв толщину металл-гидроксидного слоя равной 5-6 Å, что следует из кристаллографических данных для слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. Полученное значение (6-9 Å) хорошо согласуется с размерами интеркалируемых анионов (размер терефталат-аниона не превышает 8 Å) [323] и указывает на их монослойную упаковку в межслоевом пространстве. Отметим, что положение рефлекса (220) в полученных соединениях практически не меняется, что указывает на сохранение структуры слоев в процессе анионного обмена. Из данных РФА для **ТК** и продуктов его взаимодействия были рассчитаны размеры ОКР вдоль направлений [002], [004] и [220]. Полученные данные представлены в таблице П13 (см. Приложение 1).

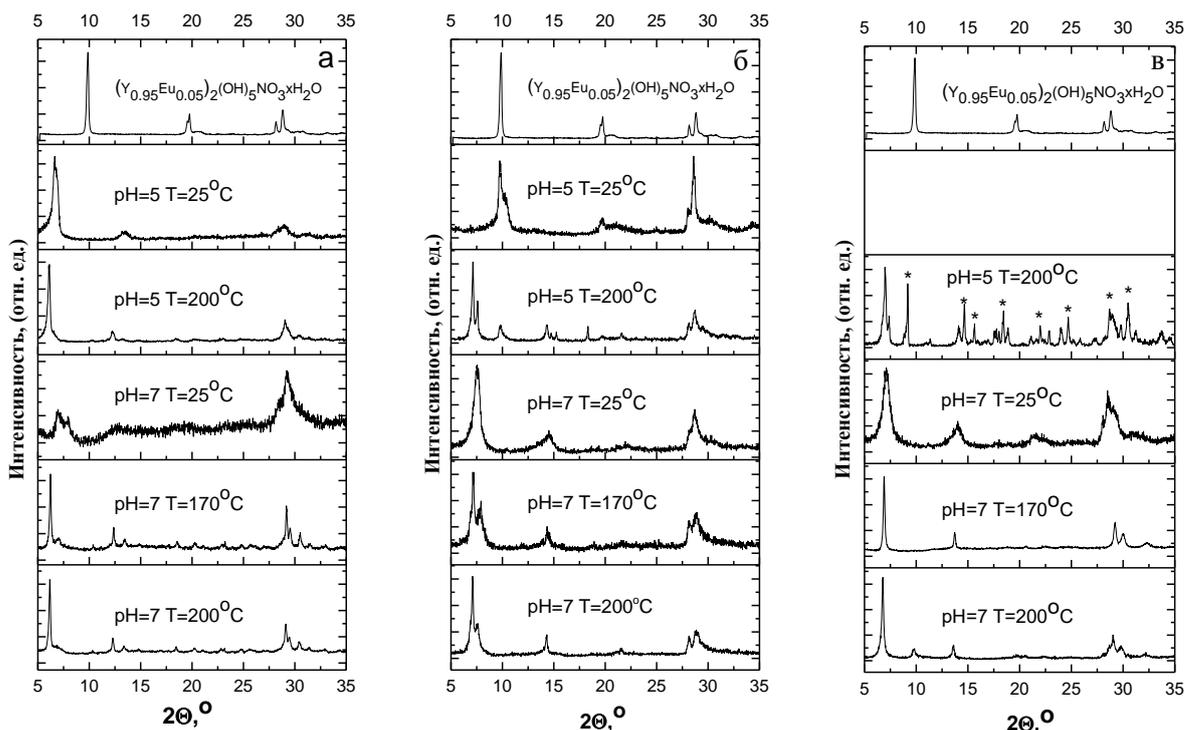


Рис. 87. Рентгенограммы $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ (ТК) и продуктов его анионного обмена с водными растворами бензолдикарбоксилатов при различных pH (5-7) и температурах (25-200°C). а - фталат, б - изофталат, в – терефталат, * - $Ln_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$ (Ln = Tb, Eu; PDF2 57-1127, PDF2 57-1128).

Анионообменные реакции между $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ и водными растворами бензолдикарбоксилатов были проведены при pH 5 и 7 (рис. 39). В таблице П14 (см. Приложение 1) приведены соотношения ионных форм бензолдикарбоновых кислот, рассчитанные из констант кислотности. При pH 7 кислоты полностью депротонированы, и в анионном обмене учувствуют анионы A^{2-} . При снижении pH до 5 возрастает доля протонированной формы HA^- , однако ионы A^{2-} остаются в избытке к СГ РЗЭ. В случае фталат-иона понижение pH никак не сказывается на структуре и составе продуктов анионообменных реакций, не считая небольшого уменьшения размера частиц для продуктов гидротермальной обработки (таблица П13, Приложение 1), что может быть связано с частичным растворением частиц в кислой среде. Взаимодействие между изофталатом калия и СГН иттрия-европия протекает только в нейтральной среде. В случае терефталата снижение pH приводит к образованию, помимо слоистого продукта анионообменной реакции, малорастворимого комплекса РЗЭ с терефталатом $Ln_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$ (Ln = Tb, Eu; PDF2 57-1127, PDF2 57-1128).

Впервые анионообменные реакции с участием СГ РЗЭ проведены в гидротермально-микроволновых условиях. Это сделано нами на примере $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ и водных растворов бензолдикарбоксилатов. Гидротермально-микроволновая обработка позволила существенно повысить размер ОКР по сравнению с СГ РЗЭ, полученными при 25°C (таблица П13, Приложение 1), а также сократить время синтеза. На рис. 88 приведены ИК-спектры образца $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ и продуктов его анионного обмена с водными растворами терефталата калия при различных температурах. Можно видеть, что температура проведения реакции практически никак не сказывается на виде спектров поглощения. Данные ИК-спектроскопии подтверждают прохождение анионообменной реакции. Интенсивная полоса валентных колебаний нитрат-иона с максимумом при 1350 cm^{-1} пропадает, появляются две интенсивных полосы симметричных (1390-1400 cm^{-1}) и асимметричных (1560-1570 cm^{-1}) валентных колебаний COO^- . Полосы валентных колебаний OH (3200-3800 cm^{-1}) и деформационных колебаний HOH (1630 cm^{-1}) существенно размываются, что свидетельствует об разупорядочении структуры или замещении координационной воды терефталат-анионом. Кроме того, наряду с полосой колебаний $Ln-O$ металл-гидроксидного остова (530 cm^{-1}), в спектрах продуктов появляется широкая полоса валентных колебаний $Ln-O$ (при 600 cm^{-1}) с участием кислорода карбоксильных групп терефталат-аниона. Можно предположить, что терефталат-анион входит в координационную сферу катиона РЗЭ, замещая молекулы воды. Следует отметить, что максимумы полос асимметричных и симметричных валентных колебаний COO^- для образца **ТКр7_25** совпадают с аналогичными величинами для терефталата калия (1560 и 1385 cm^{-1} против 1565 и 1375 cm^{-1}). Величина расщепления полос валентных колебаний COO^- указывает на мостиковую координацию терефталат-аниона к катионам РЗЭ в полученном соединении [324]. Для **ТКр7_200** расщепление этих полос уменьшается (168 против 190 cm^{-1}), что указывает на монодентатную координацию терефталат-аниона к катионам РЗЭ. Монодентатную координацию терефталат-аниона также имеет известный из литературы гидроксотерефталат европия состава $Eu_2(OH)_4(C_8O_4H_4)(H_2O)_{2.55}$ [44].

В анионообменные реакции с бензолдикарбоксилатами также вступают и гидроксохлориды РЗЭ. Для них характерны те же закономерности изменения состава и структуры при изменении рН и температуры, что и для слоистого гидроксонитрата иттрия/европия. На рис. 89 представлены результаты рентгенофазового анализа образца слоистого гидроксохлорида РЗЭ состава $(Tb_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_{5.1}Cl_{0.9} \cdot nH_2O$ (**ВТЕ5С1**) и продукта его взаимодействия с водным раствором терефталата калия в условиях гидротермально-микроволновой обработки (170°C, 30 мин), состав которого был определен как $(Tb_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_{4.9}(C_8H_4O_4)_{0.5}Cl_{0.1} \cdot nH_2O$.

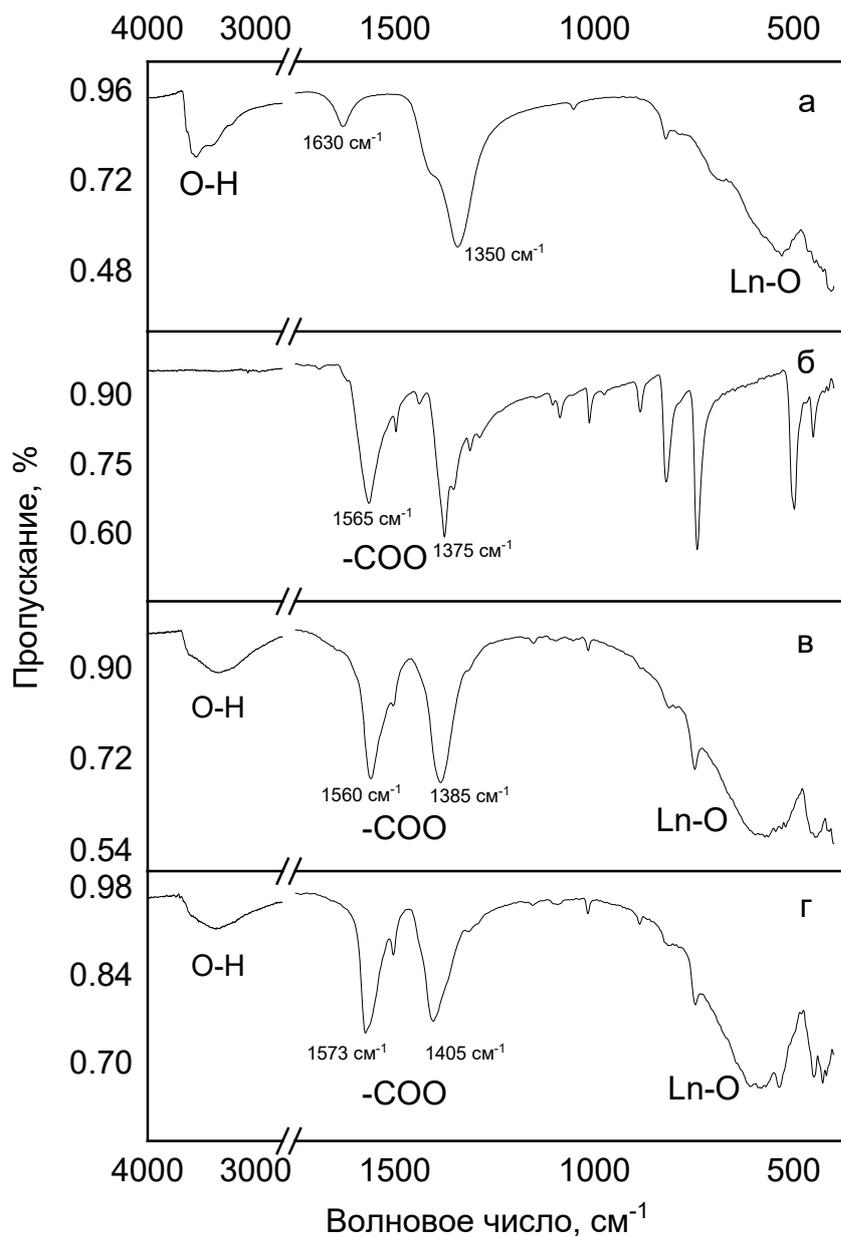


Рис. 88. ИК-спектры (а) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, (б) терефталата калия и продуктов их взаимодействия при температурах (б) 25 и (г) 200°C.

Интеркаляцию терефталат-аниона в структуру слоистого гидроксида тербия/европия также подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 90). Спектр продукта анионного обмена аналогичен спектру продукта взаимодействия **ТК** с водным раствором терефталата калия при 200°C (рис. 88).

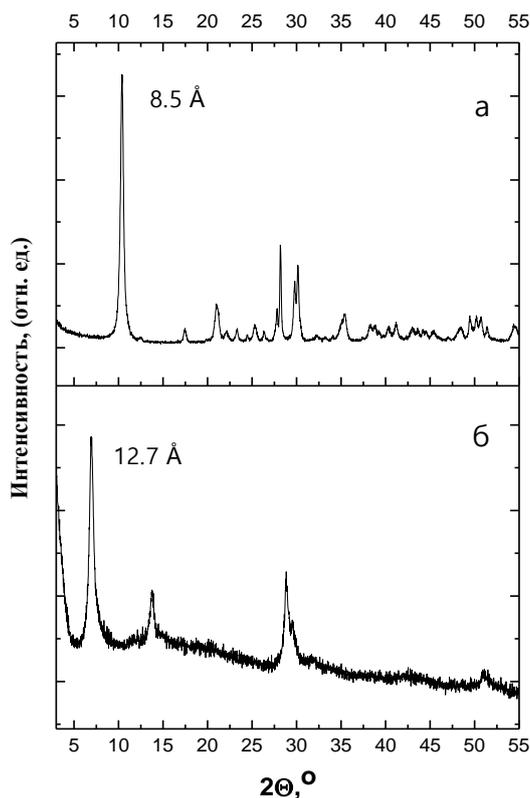


Рис. 89. Рентгенограммы (а) $(\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_{5.1}\text{Cl}_{0.9}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и (б) продукта его анионного обмена с водным раствором терефталата калия при pH 7 и 170°C .

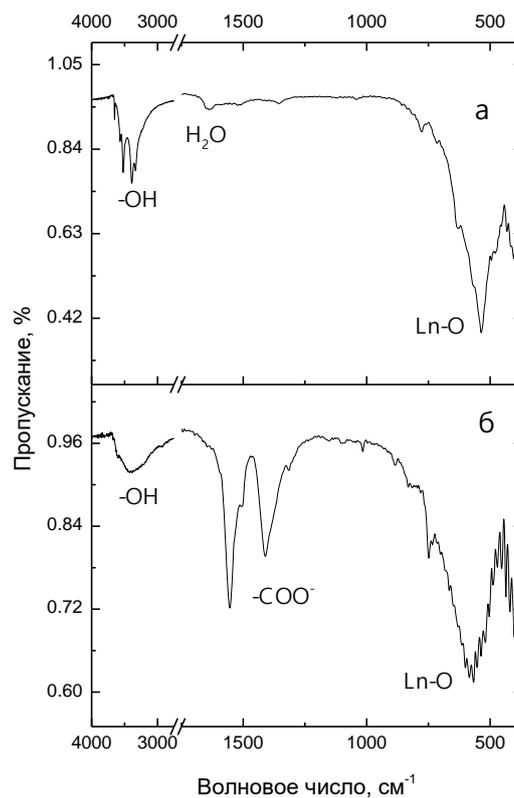


Рис. 90. ИК-спектры (а) $(\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_{5.1}\text{Cl}_{0.9}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и (б) продукта его анионного обмена с водным раствором терефталата калия при pH 7 и 170°C .

3.4.2.2. Анионообменные реакции с участием сульфобензоат-анионов

Близкими аналогами бензолдикарбоксилат-ионов являются сульфобензоат-ионы. Однако последние до сих пор не были интеркалированы в слоистые гидроксиды РЗЭ. На рис. 91 представлены рентгенограммы продуктов анионного обмена $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ с водными растворами сульфобензоатов РЗЭ. Отметим, что базальное межплоскостное расстояние у продуктов анионного обмена увеличивается с 9 до 12-14 \AA (см. таблицу П15 в Приложении 1), как и в случае бензолдикарбоксилатов. Это хорошо согласуется со схожим строением бензолдикарбоксилат- и сульфобензоат анионов, а значит и их размером. Однако, в отличие от анионообменных реакций с бензолдикарбоксилатами, увеличение температуры не приводит к получению продуктов с большим размером кристаллитов. Только в случае 4-сульфобензоата формируется продукт с размером частиц, сравнимым с исходным СГН РЗЭ.

Согласно данным РСМА, CHNS- и химического анализа, состав продукта взаимодействия СГИ иттрия-европия с 4-сульфобензоатом калия в условиях гидротермально-микроволновой обработки соответствовал формуле $Y_{0.95}Eu_{0.05}(OH)_{2.54}(C_7H_4O_5S)_{0.23} \cdot 1.9H_2O$. На соответствующей рентгенограмме (рис. 41с) появляется ряд новых дифракционных рефлексов в широкой области углов ($10-25^\circ 2\theta$), что может указывать на существенную перестройку структуры слоистого гидроксида, например, связанную с вхождением 4-сульфобензоата в координационную сферу катионов иттрия.

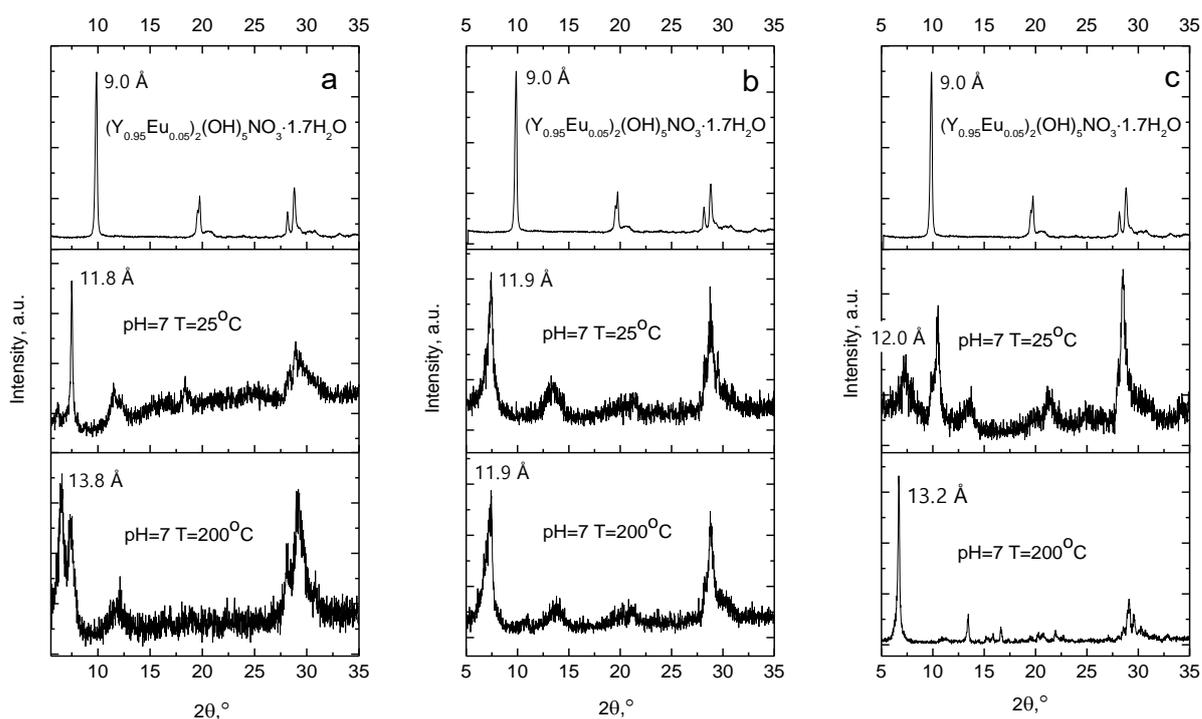


Рис. 91. Рентгенограммы $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ и продуктов его анионного обмена с водными растворами сульфобензоатов калия при pH 7 и температурах $25^\circ C$ и $200^\circ C$ (а – 2-сульфобензоат, б - 3-сульфобензоат, в - 4-сульфобензоат).

Существенное изменение структуры в результате анионного обмена с 4-сульфобензоатом калия также подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 92). Интенсивная полоса валентных колебаний нитрат-иона с максимумом при 1350 см^{-1} пропадает и появляются интенсивные узкие полосы валентных колебаний CO_2^- ($1350-1570\text{ см}^{-1}$) и SO_3^- ($970-1270\text{ см}^{-1}$). Полосы валентных колебаний OH^- ($3200-3800\text{ см}^{-1}$) и деформационные колебания HOH ($1630-1600\text{ см}^{-1}$) сдвигаются в низкочастотную область, что может свидетельствовать о выходе воды из координационной сферы иттрия. Кроме того, расщепляются колебания Ln-O металл-гидроксидного остова ($400-700\text{ см}^{-1}$), что также

указывает на координацию иттрия 4-сульфобензоат-анионом. На это указывает и сдвиг полос валентных колебаний CO_2^- (1423 против 1382 cm^{-1}) и SO_3^- (1172 против 1196 cm^{-1}) у продукта анионного обмена по сравнению с 4-сульфобензоатом калия.

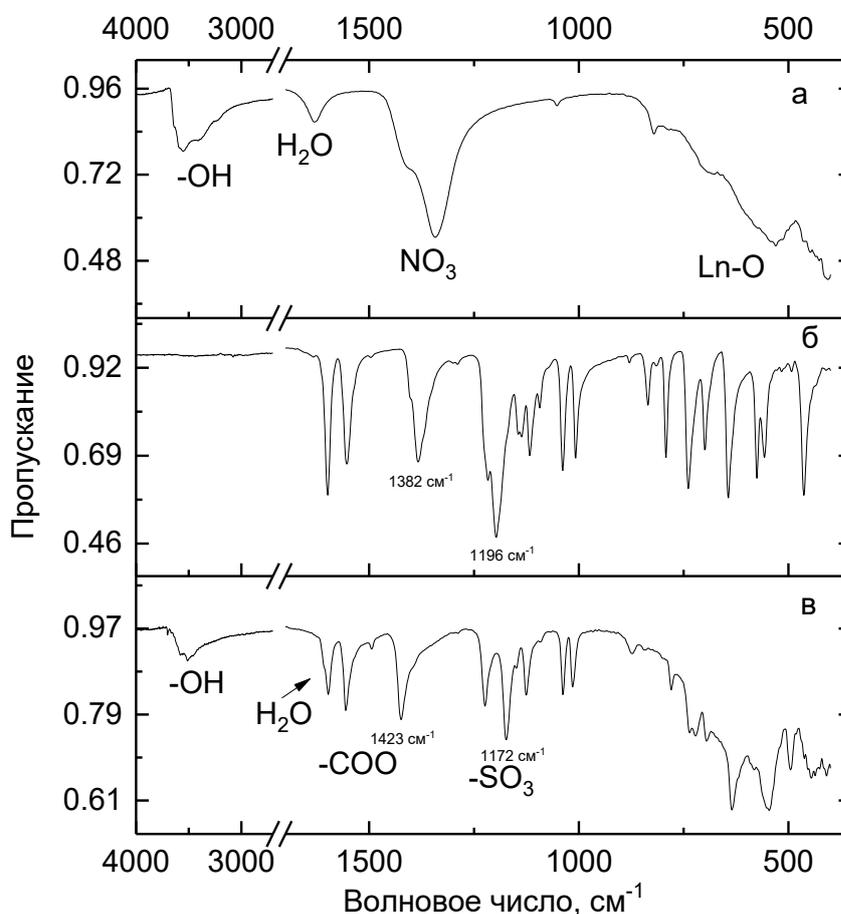


Рис. 92. ИК-спектры слоистого гидроксонитрата иттрия (а) $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$, (б) 4-сульфобензоата калия и (в) продукта анионного обмена между $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ и 4-сульфобензоатом калия при 200°C.

В ходе анионообменных реакций в условиях гидротермально-микроволновой обработки сохраняется морфология СГ РЗЭ, несмотря на значительное изменение их кристаллической структуры (рис. 93). Это может указывать на топотактический механизм анионообменной реакции, происходящей без процессов растворения-рекристаллизации [19]. При этом в результате интеркаляции увеличивается средняя толщина пластинчатых частиц слоистого гидроксида иттрия (от ~200 до ~300 нм), что коррелирует с увеличением межслоевого расстояния (от 9 до 12-14 Å). Подобная корреляция ранее наблюдалась нами для анионообменной реакции между слоистым гидроксонитратом иттрия и водным раствором додецилсульфата натрия (рис. 37).

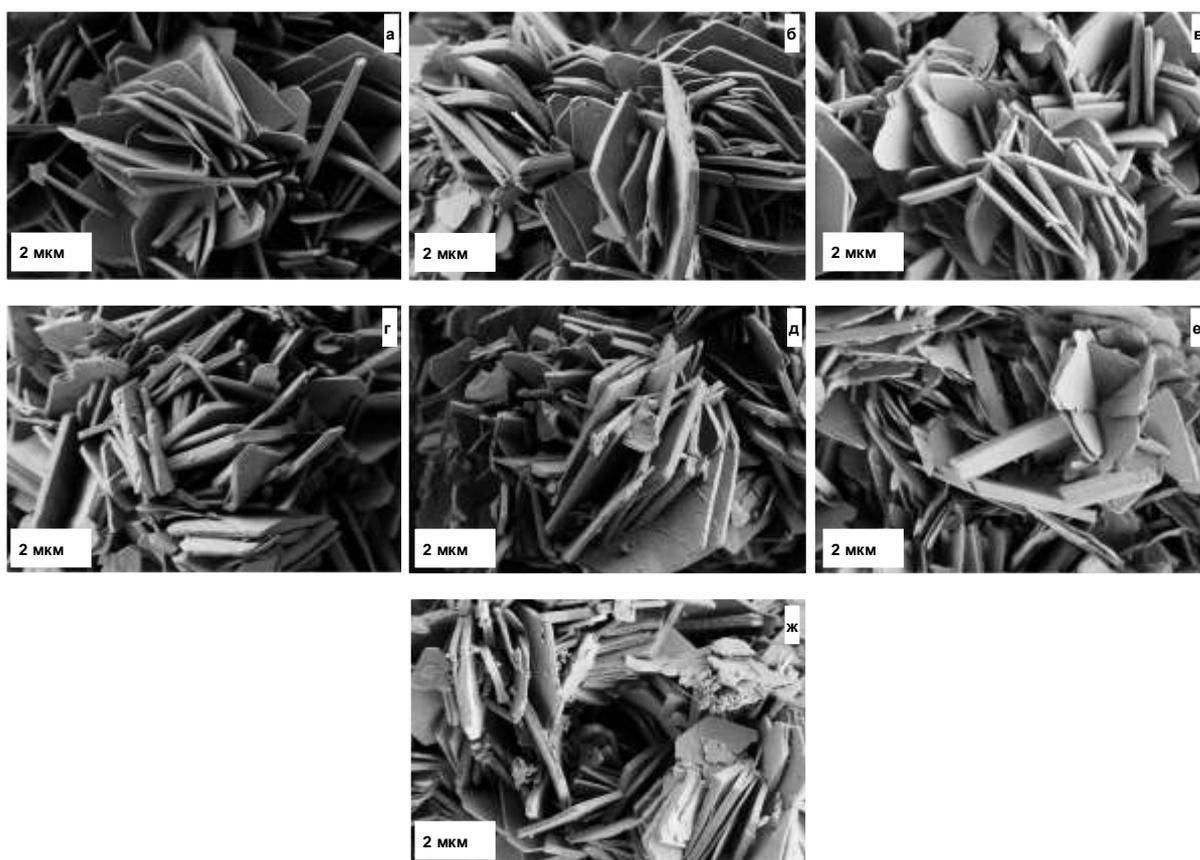


Рис. 93. Микрофотографии (а) $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$ (ТК) и продуктов его взаимодействия с водными растворами (б) фталата, (в) изофталата, (г) терефталата, (д-ж) 2-, 3- и 4-сульфобензоата калия в условиях гидротермально-микроволновой обработки (170-200°C).

В таблице П16 (Приложение 1) представлены составы продуктов анионного обмена в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Для продуктов взаимодействия СГН с бензолкарбоксилат-анионами соотношение $Ln:Анион$ колеблется в диапазоне 0.15-0.17. Для продуктов взаимодействия СГН с сульфобензоат-анионами соотношение $Ln:Анион$ колеблется в диапазоне 0.22-0.23. Отметим, что для стехиометрии СГ РЗЭ класса LREN-I равно 0.25, а для СГ РЗЭ класса LREN-II равно 0.5. Низкие значения $Ln:Анион$ для продуктов взаимодействия СГН с карбоксилат-ионами можно объяснить образованием растворимых комплексов карбоксилатов РЗЭ и выход их в раствор. В твердом остатке при этом могут образовываться тригидроксиды РЗЭ в аморфном состоянии, поскольку на рентггенограммах мы не наблюдаем их кристаллических фаз.

3.4.2.3. Анионообменные реакции с участием бензоат-, сульфоизофталат-, трикарбоксилат- и тетракарбоксилат-анионов

На рис. 94 представлена рентгенограмма продукта взаимодействия СГХ гадолиния-европия (**GdEu10**) с водным раствором бензоата калия при 25 °С. В результате взаимодействия СГХ европия с бензоатом калия образуется слоистая фаза с базальным межплоскостным расстоянием, равным 18.0 Å. Это значение близко к литературным данным (17.9 Å) [19] и указывает на бислойную упаковку бензоат-аниона (~5-6 Å) в межслоевом пространстве полученного слоистого гидроксида европия (~ 12 Å) с перпендикулярной ориентацией бензольного кольца относительно металл-гидроксидных слоев. Отметим также наличие на рентгенограмме продукта взаимодействия рефлекса с $d=7.5$ Å. В случае анионообменных реакций между СДГ и бензоатом калия, данный рефлекс относят к фазе с параллельным расположением бензольного кольца аниона относительно металл-гидроксидных слоев [325].

На рентгенограммах образцов, полученных взаимодействием при 25 °С слоистого гидроксохлорида европия (**Eu10Cl_a**) с водными растворами бензол-1,3,5-трикарбоксилата и бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата калия (рис. 94), сохраняются рефлексы гидроксохлорида европия и не появляются новых, что указывает на отсутствие, либо низкую скорость ионного обмена между гидроксохлоридом европия и три- и тетракарбоксилат-анионами. Только в случае взаимодействия СГХ европия с сульфоизофталат-анионом на рентгенограмме продукта наблюдаются рефлексы слоистой фазы с базальным межплоскостным расстоянием 11.9 Å (рис. 94е). Полученное значение близко к литературному для СГ РЗЭ, интеркалированного бензол-1,3,5-трикарбоксилат-анионом (12.4 Å) [326]. Данные РСМА подтверждают неполное прохождение анионообменной реакции (S:Eu=0.08, Cl:Eu= 0.13).

Таким образом, показано, что pH и температура обработки значительно влияют на структуру и состав продуктов анионного обмена СГ РЗЭ с двузрядными бензолкарбоксилат-анионами. В кислых средах анионообменные реакции значительно замедляются, не проходят вовсе или приводят к образованию примесных продуктов (комплексов бензолкарбоксилатов РЗЭ). Повышение температуры способствует росту частиц продуктов анионообменных реакций и ускоряет протекание этих реакций. Гидротермально-микроволновая обработка позволяет проводить анионообменные реакции между СГ РЗЭ и бензолдикарбоксилатами за несколько минут, без аморфизации продукта и с сохранением его морфологии. В случае анионообменных реакций с сульфобензоатами аналогичные результаты получены только для 4-сульфобензоат-аниона. Показано, что

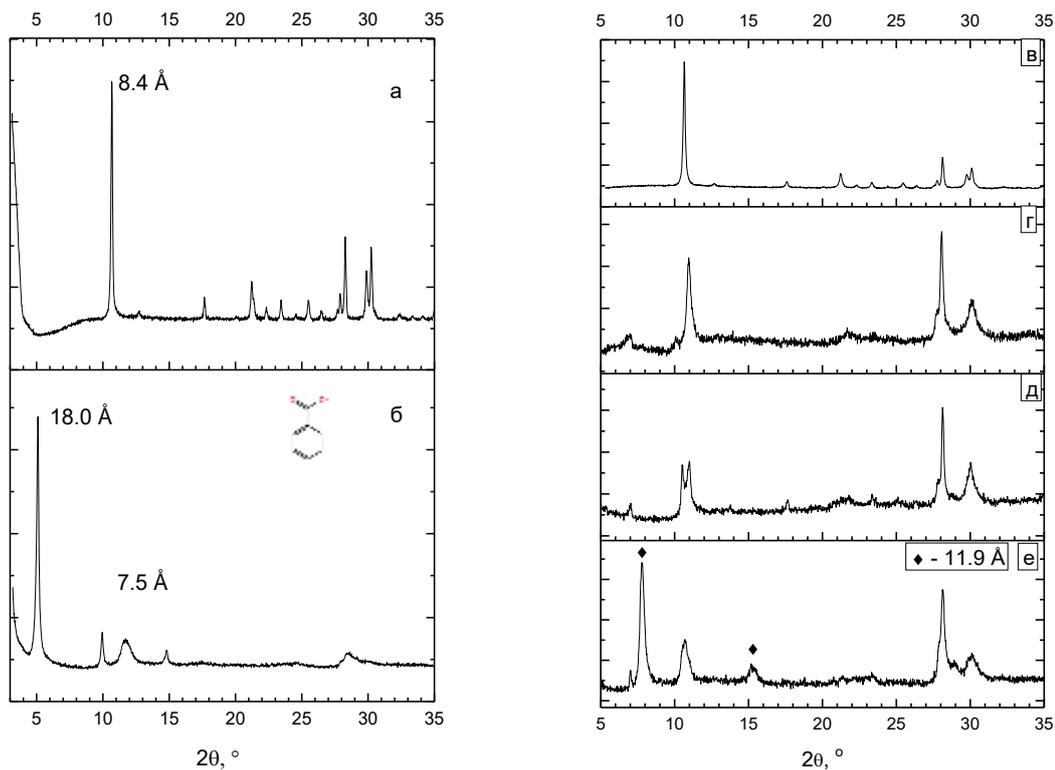


Рис. 94. Рентгенограммы (а) $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и (б) продукта его взаимодействия с водным раствором бензоата калия при 25 °С, (в) $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его взаимодействия с водными растворами (г) бензол-1,3,5-трикарбоксилата, (д) бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата и (е) сульфоизофталата калия.

анионообменные реакции с многозарядными бензолкарбоксилат-анионами (>2) при комнатной температуре практически не идут, за исключением сульфоизофталат-анионов.

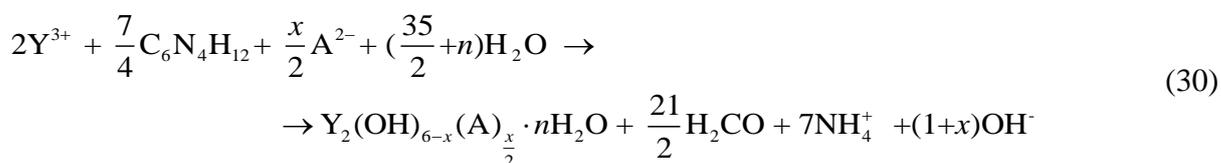
3.4.2. Гомогенное осаждение СГ РЗЭ, содержащих бензолкарбоксилат-анионы, в условиях гидротермально-микроволновой обработки

Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания специфических свойств лантанидов (магнитных, оптических, каталитических) и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания полифункциональных материалов. Так, интеркаляция некоторых анионов органических и неорганических кислот в межслоевое пространство СГ РЗЭ, содержащих Tb или Eu, приводит к сенсibilизации их люминесценции [228,262]. Среди органических анионов, сенсibilизирующих люминесценцию РЗЭ, особое место занимают ароматические карбоксилаты, свойства которых можно направленно изменять введением в их структуру заместителей и гетероатомов. Слоистые гидроксиды, интеркалированные ароматическими карбоксилат-анионами, обычно получают ионным обменом [326]. При этом гидролиз катионов РЗЭ в

присутствии ароматических карбоксилат-анионов остается малоизученным. Таким образом, актуальной задачей является исследование процессов гидролиза катионов РЗЭ в присутствии ароматических карбоксилатов, которое позволит создать новые экспрессные методики получения слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных ароматическими анионами.

3.4.2.1. Гидролиз хлорида иттрия в присутствии бензолдикарбоксилатов и сульфобензоатов калия

В результате гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов хлорида иттрия, ГМТА и бензолдикарбоксилатов/сульфобензоатов калия формировались белые осадки. Схему реакции можно представить следующим образом:



где А – бензолкарбоксилат- анион.

На рис. 95 представлены рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА, нитрата иттрия и бензолкарбоксилатов или сульфобензоатов калия. Только в случае терефталат- и 4-сульфобензоат-анионов формируются слоистые кристаллические фазы, в остальных случаях образуется неизвестные фазы и рентгеноаморфные продукты. По-видимому, геометрия бензолкарбоксилат-анионов играет важную структурирующую роль при формировании слоистого гидроксида. Терефталат- и 4-сульфобензоат анионы способны выступать мостиковыми лигандами, координируя катионы РЗЭ в соседних металл-гидроксидных слоях, а мета- и орто-замещенные бензоаты к такой мостиковой координации не способны. Кроме того, на начальных стадиях гидролиза солей РЗЭ могут образовываться кластерные гидроксосоединения РЗЭ, координированные бензолкарбоксилат-анионами [327], препятствующие образованию слоистых фаз.

Рентгенограмма соединения, полученного гидротермально-микроволновой обработкой реакционной смеси, содержащей терефталат-анион (рис. 95в), имеет сложный вид, указывающий на наличие двух слоистых фаз с $d = 12.5$ и 11.9 \AA . Полученные слоистые фазы схожи с гидроксотерефталатами европия различной степени гидратированности составов $Eu_2(OH)_4(C_8H_4O_4)(H_2O)$ и $Eu_2(OH)_4(C_8H_4O_4)$ с $d \sim 13$ и 12 \AA , соответственно [44]. Для получения чистых фаз гидроксотерефталатов РЗЭ было проведено исследования влияния температуры синтеза и состава реакционной смеси на состав и структуру продуктов гомогенного гидролиза нитратов РЗЭ (Eu, Gd, Tb) в присутствии терефталат-аниона (см.

Приложение 3). Было показано, что кроме слоистых фаз гидроксотерефталатов РЗЭ в исследуемой системе образуется терефталаты РЗЭ состава $Ln_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln = Tb, Eu, Gd$), идентичные тому, что формировался в реакциях ионного обмена с терефталат-анионом (см. Приложение 2 и рис. 86). При повышении температуры и содержания ГМТА в реакционной смеси была получена слоистая фаза низкогидратированного гидроксотерефталата РЗЭ ($Gd_{0.9}Eu_{0.05}Tb_{0.05}$).

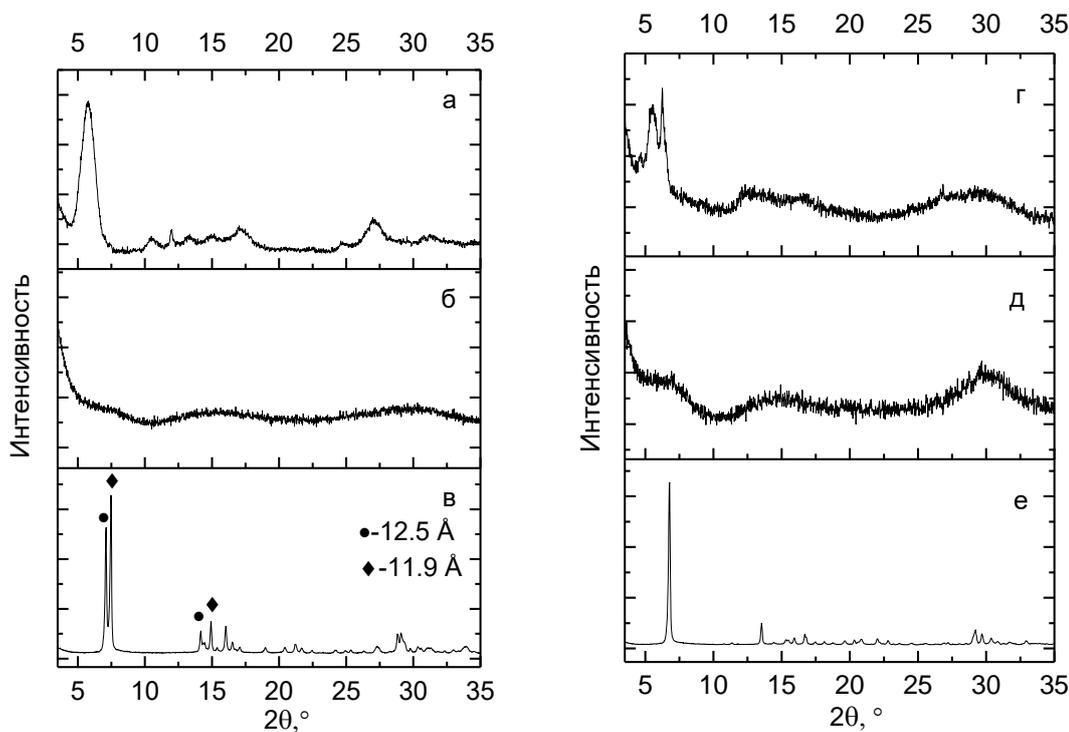


Рис. 95. Рентгенограммы продуктов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой (200°C) смеси растворов ГМТА, хлорида иттрия и фталата калия (а), изофталата калия (б), терефталата калия (в), 2-сульфобензоата калия (г), 3-сульфобензоата калия (д) или 4-сульфобензоата калия (е).

Отметим, что только для продуктов анионообменных реакций и гомогенного осаждения с участием 4-сульфобензоат-аниона данные РФА (рис. П13, Приложение 1) и ИК-спектроскопии (рис. П14, Приложение 1) совпадают. На их рентгенограммах можно выделить парные рефлексы с кратными межплоскостными расстояниями, отвечающими слоистой структуре. В ИК-спектрах присутствуют полосы валентных колебаний OH ($3700-3200\text{ см}^{-1}$), CO_2^- ($1700-1300\text{ см}^{-1}$), SO_3^- ($1300-900\text{ см}^{-1}$) и $Ln-O$ (в низкочастотной области). Состав продукта одностадийного синтеза в присутствии 4-сульфобензоата был определен как $Y(OH)_{2.4}(C_7H_4O_5S)_{0.3} \cdot 1.2H_2O$ с использованием методов элементного (РСМА, CHNS, титрование по РЗЭ) анализа. Содержание 4-сульфобензоата в этом соединении превышает

содержание этого же аниона в продукте анионного обмена, что может указать на неполноту прохождения последнего.

Данные РЭМ (рис. 96) подтверждают образование крупнокристаллических фаз в результате одностадийного синтеза в присутствии терефталат- и 4-сульфобензоат-анионов: в обоих случаях формируются пластинчатые частицы.

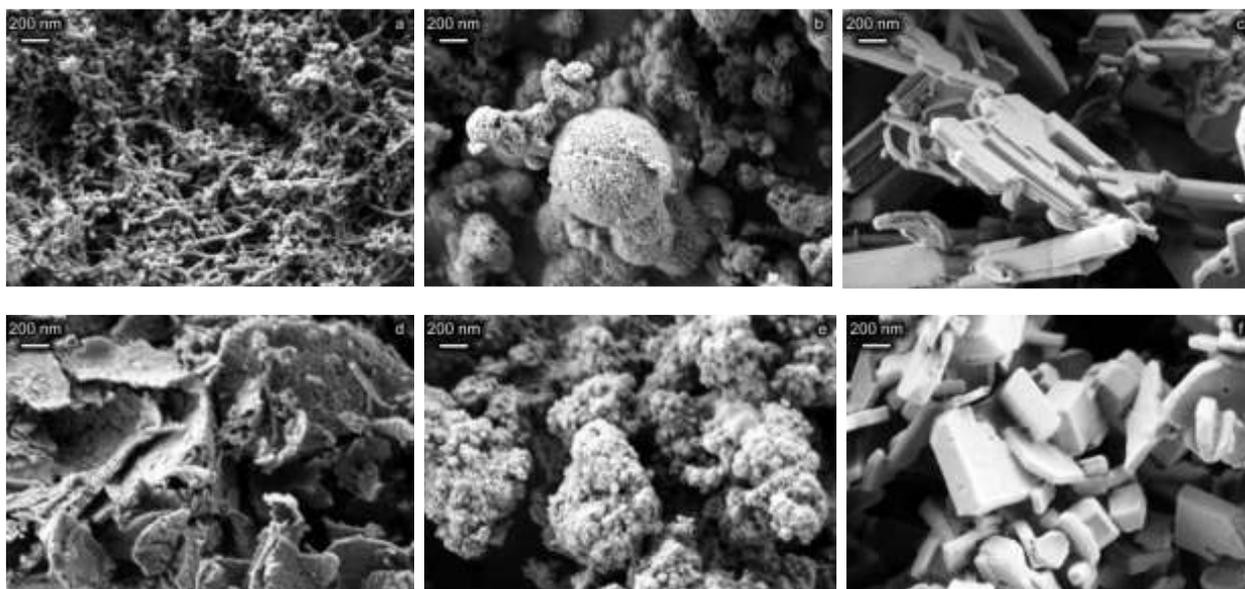


Рис. 96. Микрофотографии продуктов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой (200°C) смеси растворов ГМТА, нитрата иттрия и фталата калия (а), изофталата калия (b), терефталата калия (с), 2-сульфобензоата калия (d), 3-сульфобензоата калия (е) или 4-сульфобензоата калия (f).

В случае гидролиза нитрата иттрия в присутствии 4-сульфобензоата, кроме мелких частиц (рис. 47f), образовывались крупные дефектные кристаллы. Путем их отбора и перекристаллизации в гидротермальных условиях были получены кристаллы соединения **1** размером вплоть до 0.001 мм^3 . Монокристаллическая дифракция на синхротронном излучении показала, что СГ иттрия, интеркалированный 4-сульфобензоат-анионом (соединение **1**), имеет слоистую структуру, образованную металл-гидроксидными слоями и прослойками анионов между ними (рис. 97 и таблица П17, Приложение 1). Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии пространственной группы $P2_1/c$, $a=13.964(3)$, $b=10.539(2)$, $c=12.351(3)$ и $\beta=109.96(3)$. Формульной единицей является $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ ($Z=4$), что близко к ранее определенному составу $(Y(OH)_{2.4}(C_7H_4O_5S)_{0.3} \cdot 1.2H_2O)$. Рассчитанная из данных дифракции рентгенограмма хорошо совпала с экспериментальной (Рис. П15, Приложение 1). В структуре $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ имеются три неэквивалентных позиции иттрия. Каждый из катионов иттрия находится в центре 8-вершинного полиэдра,

образованного семью μ_3 -ОН группами и атомами кислорода от сульфо- и карбоксильной групп 4-сульфобензоат-аниона (рис. 58а). Схожее строение (семь μ_3 -ОН групп и атом кислорода от аниона) имеет соединение $\text{Ln}_3(\text{OH})_7\text{A}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{A} = 1,5$ -нафталиндисульфат) [149], относящееся к классу LREN-III. В нем также существует три

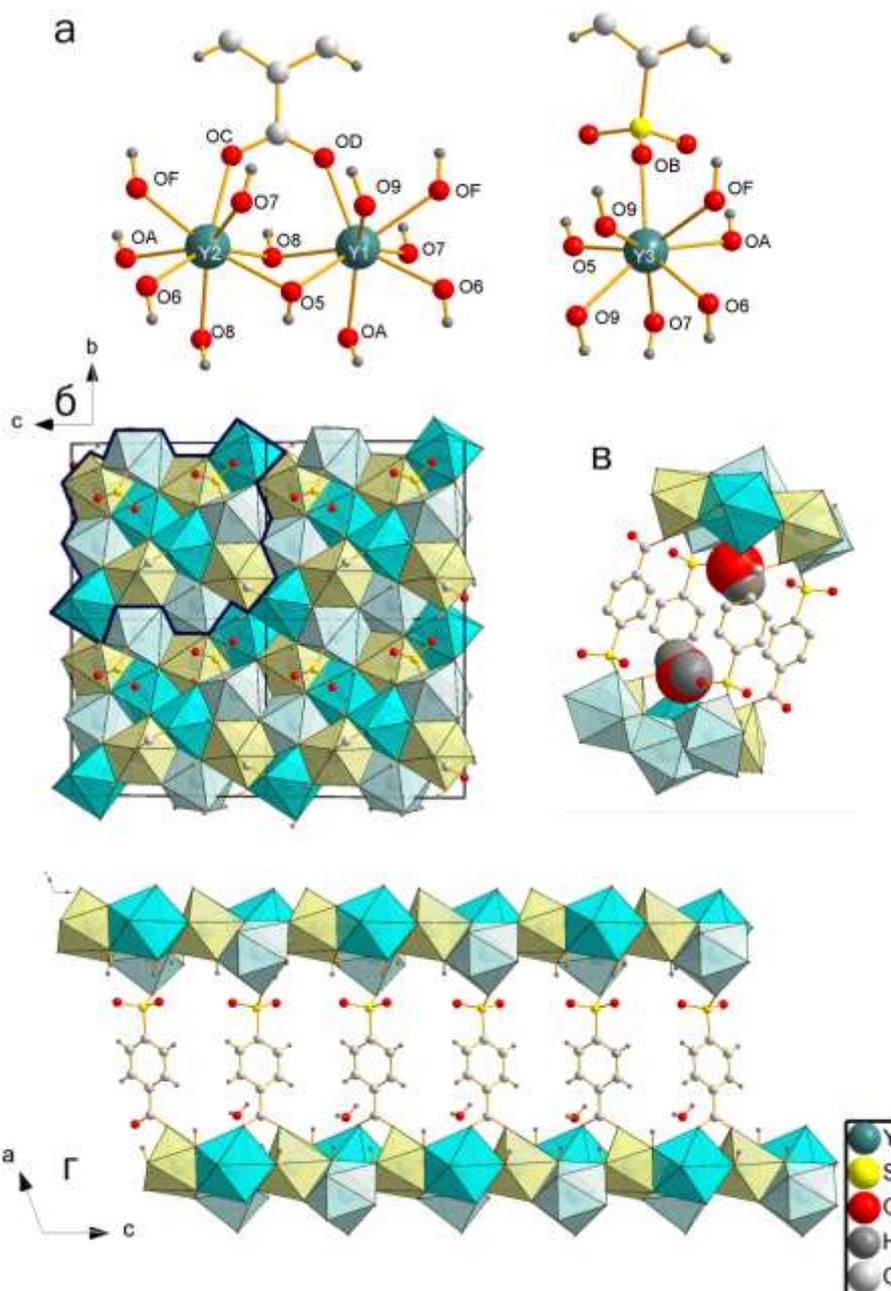


Рис. 97. Структура $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Жирным контуром обведен мотив, формирующий металл-гидроксидный слой. Цвета полиэдров иттрия соответствуют трем его различным кристаллографическим позициям. (а) Три неэквивалентных позиции иттрия. (б) Изображение структуры $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ в направлении a . (в) Молекулы воды в цилиндрических порах межслоевого пространства $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. (г) Изображение структуры $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ в направлении b .

неэквивалентных позиции РЗЭ, которые образуют простейший мотив из трех полиэдров, объединённых через ребра ОН-ОН и грани ОН-ОН-ОН. В структуре $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ этот мотив образован соединением уже четырех полиэдров для каждой из трех позиций иттрия, что в сумме дает 12 полиэдров (рис. 58б). Сульфобензоат-анион координирован к атомам иттрия бидентатно ($\eta_2-\mu_2$) по карбоксильной группе и монодентатно (η_1) по сульфогруппе (рис. 58а). Длины соответствующих связей Y-O составляют 2.32, 2.35 и 2.41 Å, соответственно. Четыре соседних 4-сульфобензоат-аниона образуют цилиндрические полости в межслоевом пространстве, в которых находятся по две молекулы воды (рис. 58в), связанных водородными связями с гидроксидными слоями и сульфогруппами (таблица П18, Приложение 1).

Решенная структура является восьмой среди известных структур слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих органические анионы. К ним относятся слоистые гидроксиды РЗЭ класса LREN-I, содержащие терефталат-анион $Eu_2(OH)_4(C_8H_4O_4) \cdot nH_2O$ ($n=0,2$) [44] и 2,6-нафталиндисульфонат-анион $Y_2(OH)_5(C_{10}H_6O_6S_2)_{0.5} \cdot 2H_2O$; класса LREN-II, содержащие 2,6-антрахиондисульфонат-анион $Ln_2(OH)_4(C_{14}H_8O_8S_2) \cdot 2H_2O$ ($Ln = Yb, Dy, Ho$) [23] и алкандисульфонат-анионы $Ln_2(OH)_4[O_3S(CH_2)_nSO_3] \cdot 2H_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; n = 3, 4$) [146]; класса LREN-III, содержащие 1,5-нафталиндисульфонат-анион $Ln_3(OH)_7(C_{10}H_6O_6S_2)$ ($Ln = Y, Gd, Er, Yb; A = 1,5$ - нафталиндисульфонат) [149] и этандисульфонат-анион $[Er_{12}(OH)_{29}(H_2O)_5][O_3SCH_2CH_2SO_3]_{3.5} \cdot 5H_2O$ [148]. Таким образом, решенная структура является третьим известным представителем СГ РЗЭ класса LREN-III.

Таким образом, были разработаны одностадийные методики синтеза слоистых гидроксидов иттрия, интеркалированных пара-замещенными бензолкарбоксилат-анионами: 4-сульфобензоат и терефталат-анионами. Гомогенный гидролиз хлорида иттрия в присутствии орто- и мето-замещенных бензолкарбоксилатов не приводит к образованию слоистых фаз. Для слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 4-сульфобензоат-анионом, удалось получить крупные кристаллы и решить структуру, которая относится к редкому политу типу слоистых гидроксидов СГ РЗЭ.

3.4.2.2. Тройные слоистые гидроксосульфобензоаты РЗЭ ($Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x}$) $_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$

Анион 4-сульфобензоата, как и терефталат-анион, должен сенсibilизировать люминесценцию катионов европия и тербия. Соответственно, для указанных анионов также был проведен гомогенный гидролиз в присутствии 4-сульфобензоат-аниона с целью выявления фаз, изоструктурных $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$. Кроме получения индивидуальных гидроксосульфобензоатов, ставилась задача получения смешанных

гидроксосульфобензоатов гадолиния-европия-тербия, поскольку такие системы интересны своими люминесцентными свойствами.

На рис. 98 приведены рентгенограммы продуктов гомогенного гидролиза гадолиния, европия и тербия, а также их смеси в присутствии 4-сульфобензоата калия. Рентгенограммы всех полученных соединений совпадают с рентгенограммой $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$, что указывает на их изоструктурность. В таблице П19 (Приложение 1) приведены уточненные параметры решетки полученных соединений.

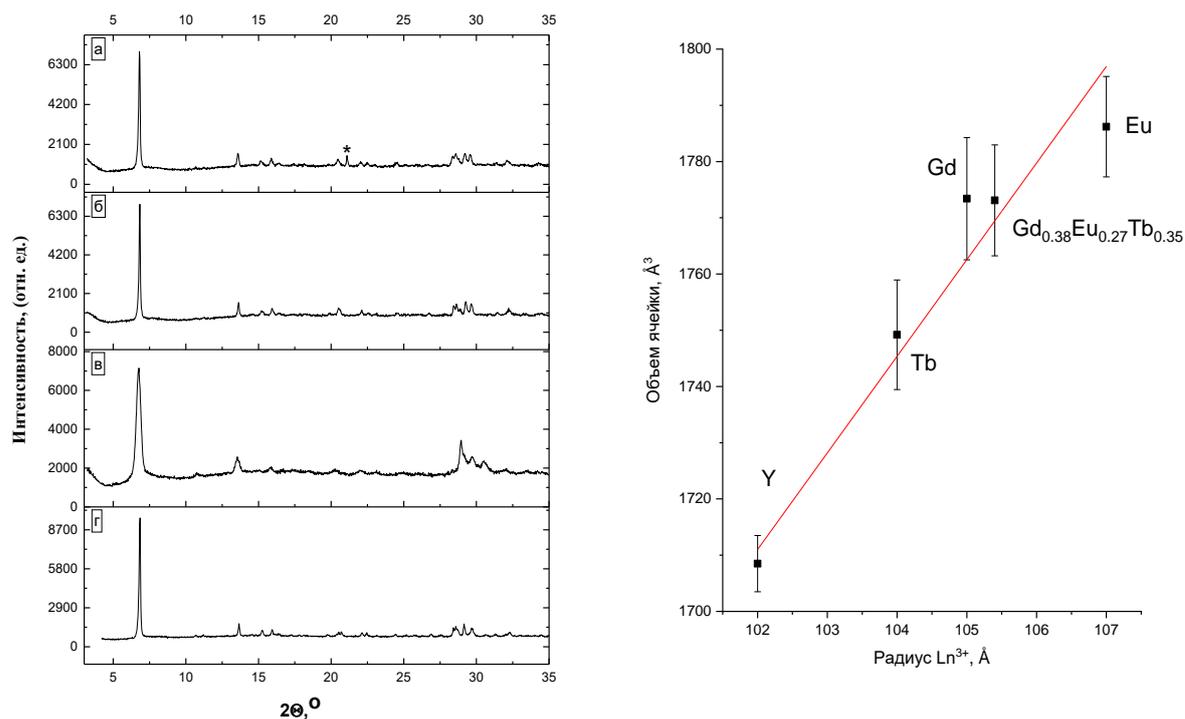


Рис. 98. Рентгенограммы (слева) и значения объемов элементарной ячейки (справа) продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА, (а) – хлорида европия, (б) – нитрата гадолиния, (в) – хлорида тербия и (г) – их смеси.

Данные электронной микроскопии и РСМА подтверждают образование фаз слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных 4-сульфобензоат-анионом. Так, для образца **jet-s** (рис. 99) формируется пластинчатые частицы, аналогичные полученным для $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ (рис. 57f). По данным РСМА были уточнены составы образца **jet-s** и слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного 4-сульфобензоат-анионом: $Gd_{0.38}Eu_{0.27}Tb_{0.35}(OH)_{2.38}(C_7H_4O_5S)_{0.31} \cdot nH_2O$ и $Gd(OH)_{2.44}(C_7H_4O_5S)_{0.28} \cdot nH_2O$, соответственно. Полученные составы близки к стехиометрии $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$.

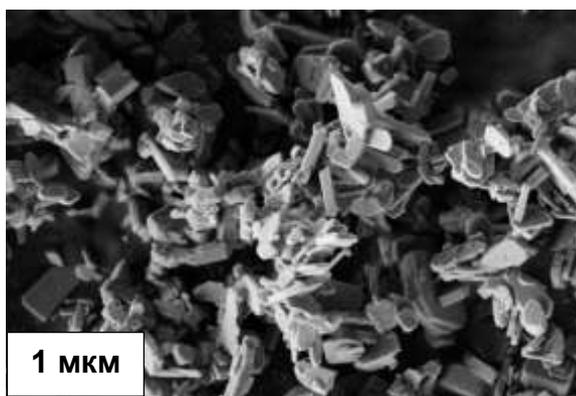


Рис. 99. Микрофотография образца **jet-s** состава $Gd_{0.38}Eu_{0.27}Tb_{0.35}(OH)_{2.38}(C_7H_4O_5S)_{0.31} \cdot nH_2O$.

Гомогенный гидролиз хлорида европия в присутствии 4-сульфобензоата калия приводит к образованию, кроме слоистой фазы, неидентифицированной примеси (рис. 97а, *), природу и причину образования которой установить не удалось.

Показав возможность получения индивидуальных СГ РЗЭ, интеркалированных 4-сульфобензоат-анионом в условиях гидротермально-микроволновой обработки, мы перешли к синтезу широкой серии твердых растворов СГ РЗЭ состава $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ аналогичным одностадийным методом. Для выбранных составов соотношение европия к тербию задавали как 1:10, а содержание гадолиния варьировали от 0 до 100 %. Такие соотношения были выбраны с целью изучения процессов энергетического переноса $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ в люминесцентных свойствах исследуемых систем. Высокое содержание тербия гарантировало эффективный перенос $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, а варьирование содержания гадолиния позволило определить, как на этот перенос влияет расстояние между катионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . На рис. 100 представлены данные о содержании РЗЭ в полученных образцах по данным РСМА.

Рентгенограммы полученных образцов (рис. П16, см. Приложение 1) близки к рентгенограммам индивидуальных СГ РЗЭ, интеркалированных 4-сульфобензоат-анионом (рис. 59). Уточненные параметры элементарной ячейки полученных образцов приведены на рис. 100. До значения в 60% содержания гадолиния наблюдается линейное изменение параметров элементарной ячейки, что указывает на равномерную деформацию элементарной ячейки тройного гидрокосульфобензоата гадолиния-европия-тербия при изменении состава. При большем содержании гадолиния наблюдается резкое увеличение всех параметров элементарной ячейки, указывающих на существенные изменения в структуре гидрокосульфобензоата.

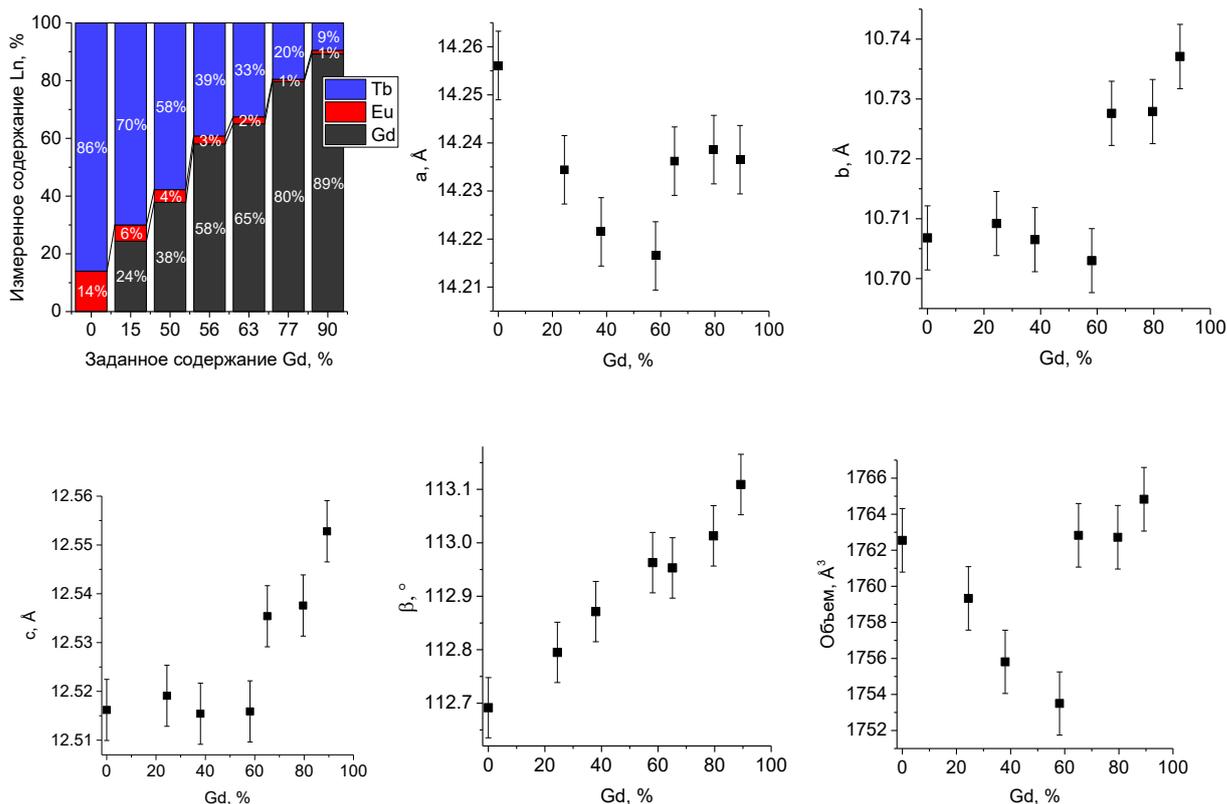


Рис. 100. Катионный состав (по данным РСМА) и параметры решетки серии твердых растворов $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_{0.9x}\text{Eu}_{0.1x})_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, показано существование изоструктурных $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ фаз индивидуальных и смешанных слоистых гидросульфобензоатов гадолиния, европия и тербия.

3.4.2.3. Гомогенный гидролиз нитрата европия в присутствии гексаметилентетрамина и солей бензойной, изоникотиновой и 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот

Смешение растворов нитрата европия с калиевыми солями органических кислот в ряде случаев приводило к образованию осадков. Так, осадки формировались при взаимодействии с солями бензойной, изоникотиновой, сульфизофталевой, бензол-1,3,5-трикарбоновой, бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислот. В случае бензойной и изоникотиновой кислот образование осадков можно объяснить амфифильностью этих молекул, что приводит к образованию малорастворимых солей с РЗЭ. Для сульфизофталевой, бензол-1,3,5-трикарбоновой, бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислот образование осадков можно объяснить образованием малорастворимых хелатов с европием. Так, известно, что бензол-1,3,5-трикарбонаты РЗЭ (Eu, Gd и Tb) практически нерастворимы в большинстве органических и неорганических растворителей

[328].Проблему образования хелатов с РЗЭ можно обойти, если использовать метилированные производные многоосновных карбоновых кислот. Так, смешение растворов нитрата европия с 2,4-диметилсульфоизофталатом калия к формированию осадка не приводило, в отличие от реакции с сульфоизофталатом калия.

Получить растворы бензолкарбоксилатов европия также удалось в случае бензоата и изоникотината европия. В качестве растворителя использовали водно-ацетонитрильную смесь (1:17). По данным РФА (рис. 101) в результате гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии солей бензойной, изоникотиновой, 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот формируются слоистые фазы с базальными межплоскостными расстояниями 17.4, 17.5 и 13 Å, соответственно. Для бензоат- и изоникотинат- содержащих фаз межслоевое расстояние составляет около 11-12 Å, что, с учетом размера молекулы бензойной кислоты (5.14 Å) [329], позволяет сделать вывод о том, что эти анионы образуют бислойную упаковку. Базальное межплоскостное расстояние для бензоат-содержащей фазы также соответствует литературным данным (17.2 Å) [261] и хорошо согласуется с результатами ионного обмена (см. рис. 93). В случае гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии 2,4-диметилсульфоизофталата калия рентгенограмма продукта содержит один четкий рефлекс $\sim 7^\circ 2\theta$ (13 Å). Отсутствие других рефлексов, в частности в диапазоне 28-30°, может быть связано с разупорядочением слоистой структуры полученного соединения.

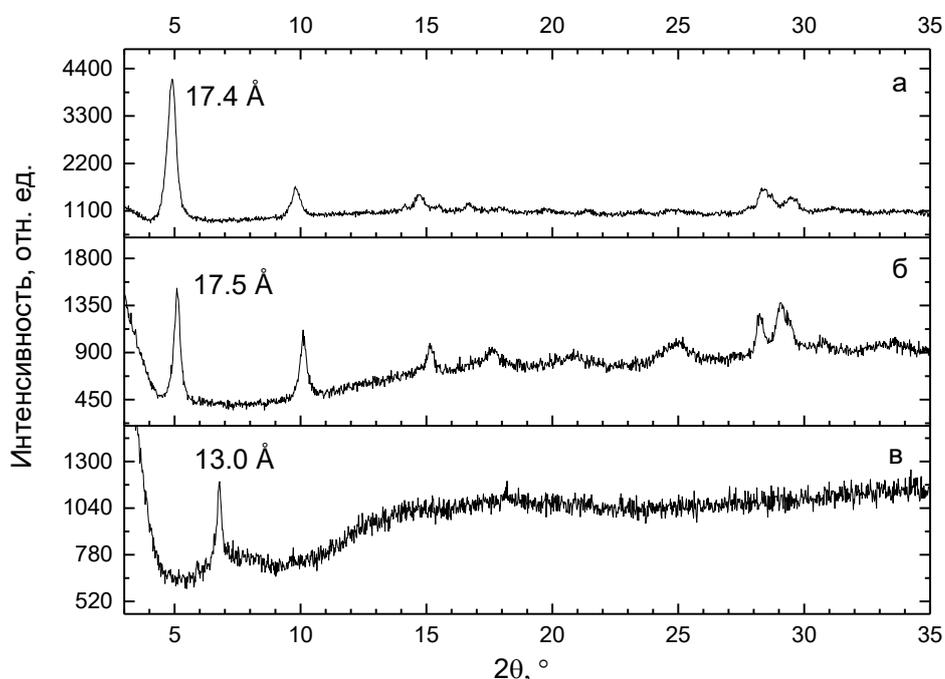


Рис. 101. Рентгенограммы продуктов гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии раствора ГМТА и растворов (а) бензоата калия, (б) изоникотината калия и (в) 2,4-диметилсульфоизофталата калия.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 102) в диапазоне значений волновых чисел 4000-350 cm^{-1} подтверждают образование фаз слоистого гидроксида европия, интеркалированного анионами бензойной и 2,4-диметилсульфоизфталевой кислот. В представленных ИК-спектрах присутствуют полосы, характерные для связей в выбранных анионах в солях соответствующих кислот: $-\text{COO}^-$ в диапазоне частот 1700-1450 cm^{-1} (совокупность валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$, а также деформационных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$), валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в диапазоне частот 3080-3030 cm^{-1} , валентные колебания связи $\text{O}-\text{H}$ в диапазоне частот 3560-3500 cm^{-1} , деформационные колебания связи $\text{O}-\text{H}$ в диапазоне частот 750-650 cm^{-1} . Присутствие полосы в диапазоне частот 500-400 cm^{-1} указывает на наличие связи $\text{Eu}-\text{O}$ в продуктах гомогенного гидролиза. При этом полосы аниона в продуктах гидролиза нитрата европия смещаются относительно полос бензоата калия и 2,4-диметилсульфоизфталата калия, что указывает на взаимодействие аниона с металл-гидроксидным остовом: координацией к атомам европия и образованием водородных связей.

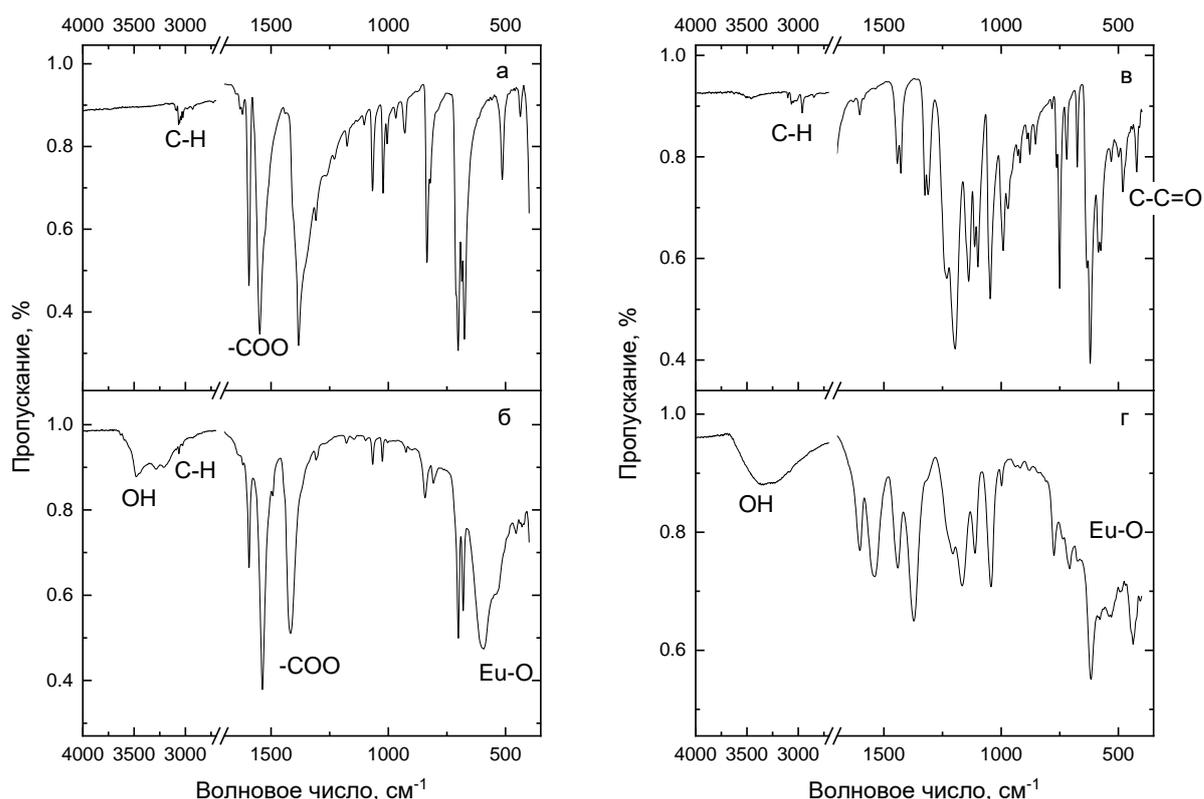


Рис. 102. ИК-спектры бензоата калия (а), 2,4-диметилсульфоизфталата калия (в) и продуктов гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии ГМТА и раствора бензоата калия (б) и 2,4-диметилсульфоизфталата калия (г).

Из данных рентгеноспектрального микроанализа для образца, полученного в результате гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии 2,4-диметилсульфоизофталата калия, было определено соотношение $\text{Eu}:\text{S} = 1.46:1$. Исходя из этих данных, состав соединения можно записать как $\text{Eu}_2(\text{OH})_{4.63}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{S})_{1.37} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Eu}_3(\text{OH})_{6.95}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_7\text{S})_{2.05} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что очень близко к стехиометрии слоистого гидрокосульфобензоата иттрия $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ класса LREN-III (см. раздел 3.4.2.1).

На рис. 103 представлены микрофотографии полученных соединений. Если для бензоат- и 2,4-диметилсульфоизофталат-содержащих гидроксидов европия наблюдается пластинчатая морфология частиц, то в случае изоникотинат-содержащего СГ европия образуются мелкие частицы (~100 нм), практически изотропной формы. Отметим необычную, впервые наблюдаемую полую структуру сферических агрегатов пластинчатых частиц слоистого гидроксида европия, интеркалированного бензоат-анионом. Формирование полых сфер можно объяснить образованием обратной водно-ацетонитрильной эмульсии в исходной реакционной смеси, где в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) выступал бензоат калия. В дисперсной среде, обогащенной водой, концентрировался ГМТА, а в дисперсионной, обогащенной ацетонитрилом, – бензоат европия. Соответственно, гидролиз бензоата европия с образованием слоистого гидроксида европия происходил на границе эмульсии. Развитие методов синтеза подобных морфологически-сложных систем на основе СГ РЗЭ позволит получать на их основе частицы типа ядро-оболочка, которые могут найти применение в области доставки лекарственных средств и их контролируемого высвобождения.

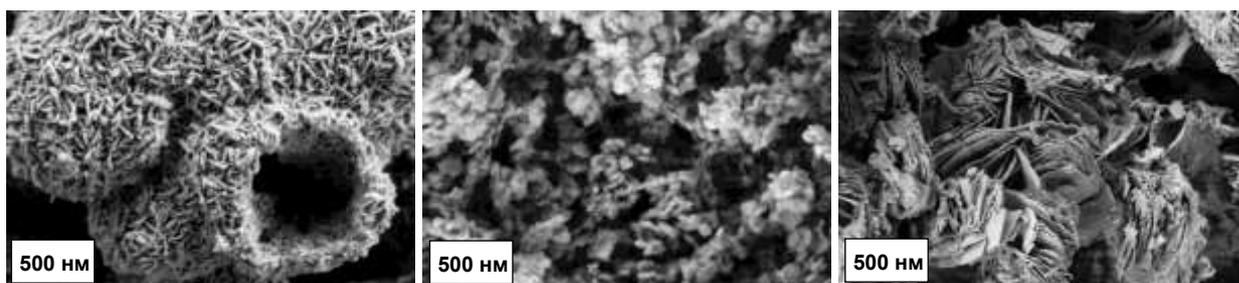


Рис. 103. Данные растровой электронной микроскопии продуктов гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии раствора ГМТА и растворов бензоата калия (слева), изоникотината калия (в середине) и 2,4-диметилсульфоизофталата калия (справа).

Таким образом, разработан метод гомогенного осаждения СГ РЗЭ в присутствии одно- и двухзарядных бензолкарбоксилат-анионов. Впервые получены слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие изоникотинат-, 4-сульфобензоат и 2,4-диметилсульфоизофталат анионы.