

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙ-
НЫХ ГИДРОКСИДОВ**

Магистерская диссертация
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия
очной формы обучения, группы 07001640
Головина Сергея Николаевича

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Лебедева О. Е.

Рецензент
Кандидат химических наук
Любушкин Р. А.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
1.1 Строение и свойства СДГ	5
1.2 Методы синтеза СДГ	14
1.3 Применение СДГ	21
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	23
2.1 Синтез СДГ	23
2.2 Рентгенофазовый анализ.....	25
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия.....	25
2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	26
2.5 Инфракрасная спектроскопия	27
2.6 Термический анализ.....	27
2.7 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	28
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	29
ВЫВОДЫ.....	43
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	44

ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов с заранее заданными свойствами уже длительное время занимает важное место как в органическом, так и неорганическом синтезе. Одними из наиболее перспективных соединений в этой области считаются слоистые двойные гидроксиды (сокращенно СДГ), иначе называемые гидроталькитоподобными соединениями.

СДГ – класс неорганических соединений, обладающих сложной слоистой структурой, в которой бруситоподобные гидроксидные слои чередуются с пустотами, заполненными анионами и молекулами воды. Огромный исследовательский интерес к СДГ и материалам на их основе обусловлен наличием у них уникальных свойств.

Одной из главных отличительных черт СДГ является композиционная гибкость, позволяющая получать вещества различного катионного и анионного состава, на основе которых в дальнейшем возможно создание качественно новых материалов. Так, введение в структуру СДГ переходных металлов и редкоземельных элементов оказывает существенное влияние на каталитические, электрические и магнитные свойства. Помимо этого следует отметить и другие важные свойства слоистых двойных гидроксидов: анионный обмен, термостабильность, биосовместимость, обратная реструктуризация («эффект памяти»).

Благодаря широкому набору свойств СДГ могут применяться в качестве катализаторов, адсорбентов, анионообменников, наноректоров, биоактивных материалов, транспортеров лекарственных средств.

Целью данной работы являлось получение церийсодержащих никель–алюминиевых и кобальт–алюминиевых слоистых двойных гидроксидов. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез СДГ методом соосаждения с последующей гидротермальной и микроволново – гидротермальной обработкой на этапе «старения»;

2. Изоморфное замещение ионов алюминия Al^{3+} ионами церия Ce^{3+}
3. Подбор реагентов и условий синтеза, при которых возможно изоморфное замещение;
4. Определение фазового состава синтезированных образцов;
5. Изучение их элементного состава;
6. Исследование морфологии частиц полученных образцов;
7. Изучение поведения при термической обработке.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Строение и свойства СДГ

Синтетические неорганические материалы с упорядоченными пустотами и поверхностями обладают необходимыми свойствами для решения современных экологических и промышленных проблем, а также для разработки инновационных композитов. Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также называемые гидроталькитоподобными соединениями или анионными глинами, заслуживают отдельного внимания среди различных слоистых материалов, так как качественно напоминают традиционные интеркалирующие соединения. Одним из основных преимуществ СДГ перед другими слоистыми материалами является широкая вариативность состава получаемых соединений. Помимо этого, они обладают рядом других специфических свойств, таких как хорошая биосовместимость, высокая химическая стабильность, зависящая от pH растворимость и т.д. Первым обнаруженным слоистым двойным гидроксидом был минерал гидроталькит $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который представляет собой гидроксокарбонат магния-алюминия. Этот минерал встречается в природе, а также может быть синтезирован, при необходимости с изоморфным замещением ионов металлов. Гидроталькит кристаллизуется в тригональной (ромбоэдрической) сингонии. В такой же сингонии кристаллизуется большинство других слоистых двойных гидроксидов.

Для лучшего понимания структуры СДГ следует начать со строения брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Брусит состоит из ионов Mg^{2+} , октаэдрически окружённых шестью гидроксид-ионами. Такие октаэдры, соединяясь по рёбрам, формируют бесконечные слои. Слои укладываются друг над другом и удерживаются вместе с помощью водородных связей [1,2]. Кристаллическая структура брусита приведена на рисунке 1.1.

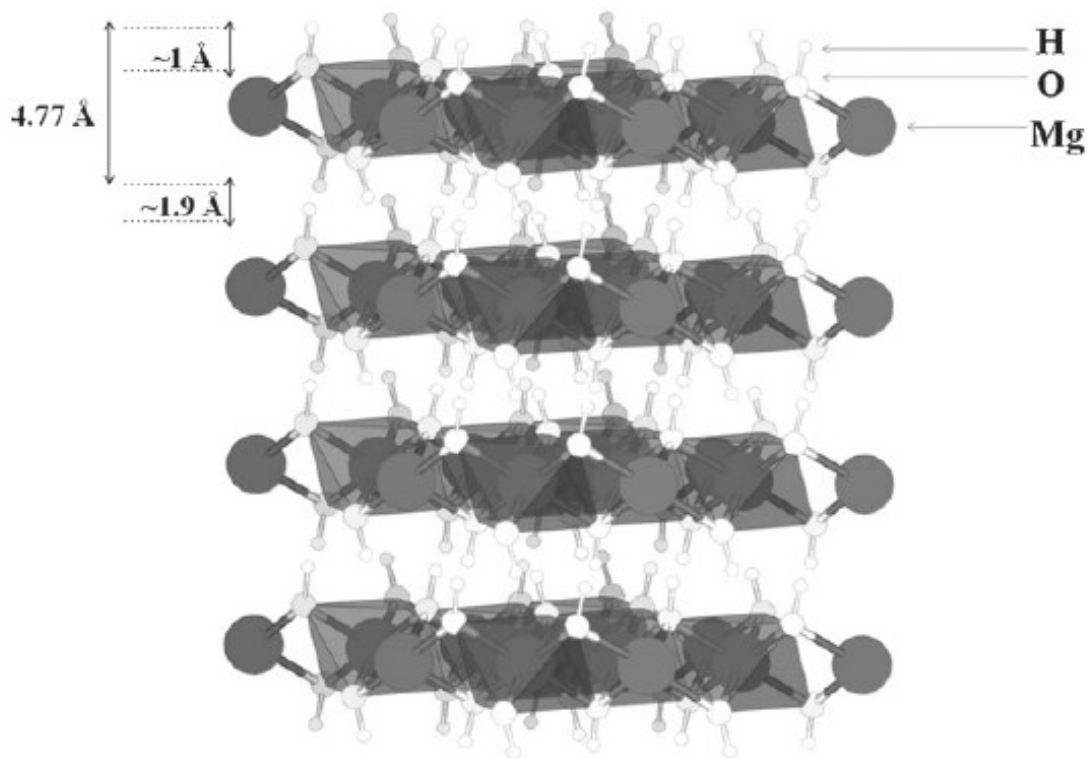


Рис. 1.1. Кристаллическая структура брусита [3]

При изоморфном замещении в бруситоподобной структуре части двухвалентных катионов на трехвалентные (например, Mg^{2+} на Al^{3+} в гидротальките) гидроксидные слои приобретают избыточный положительный заряд, который компенсируется включением в межслоевое пространство различных анионов. Помимо анионов в межслоевом пространстве обычно присутствуют лабильные молекулы воды. Электростатическое взаимодействие между положительно заряженными гидроксидными слоями и межслоевыми анионами обуславливает стабильность структуры СДГ [1,2,4]. Таким образом, СДГ представляет собой систему из положительно заряженных бруситоподобных октаэдрических слоев, чередующихся с прослойкой из анионов и молекул воды (Рис. 1.2.).

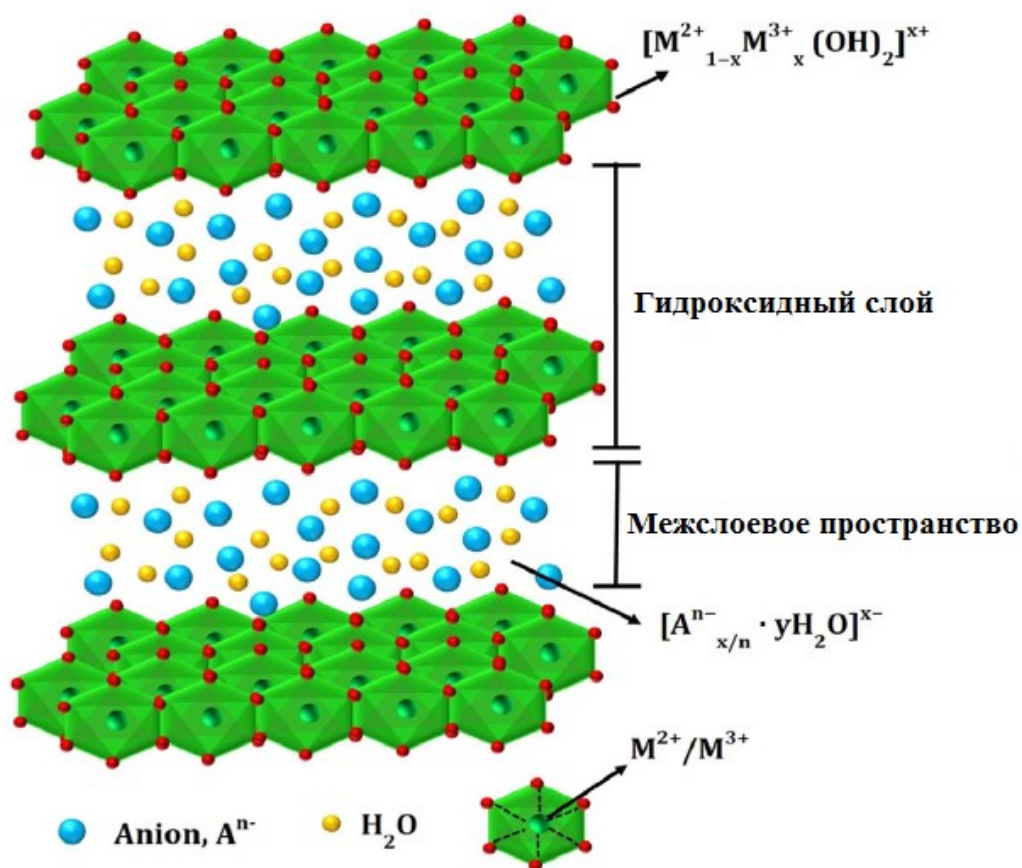


Рис. 1.2. Структура слоистого двойного гидроксида [5]

Общая формула слоистых двойных гидроксидов имеет вид $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$. В этой формуле $M(II)$ и $M(III)$ – катионы двух- и трёхвалентных металлов соответственно, а A^{n-} – n -валентный анион. Существует большое количество различных вариаций таких слоистых структур, зависящих от природы катионов, их молярного соотношения, а также типа анионов. Наиболее подходящим для синтеза обычно признаётся диапазон $0,2 \leq x \leq 0,33$, то есть отношение M^{2+}/M^{3+} в промежутке от 2:1 до 4:1. При $x > 0,33$ увеличение числа соседних октаэдров, содержащих M^{3+} , приводит к образованию гидроксида состава $M(OH)_3$. Аналогично, при $x < 0,2$ образуется $M(OH)_2$ [5]. К настоящему времени получены СДГ различного состава. Так, известны СДГ, в которых в качестве M^{2+} использовались Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Mn, Pd, Pt, Cd, а в качестве M^{3+} – Al, Fe, Cr, Mn, Ga, In, Bi. Как правило, главное, чтобы радиусы катионов отличались не больше, чем в полтора

раза [6]. Известно, что все двухвалентные ионы металлов с радиусом 0.65–0.80 Å и все трёхвалентные ионы переходных металлов с радиусом 0.62–0.69 Å (за исключением Al) могут образовывать гидроксидные слои [5]. Некоторые из таких ионных радиусов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Ионные радиусы некоторых катионов [1]

Me(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
r, Å	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
Me(III)	Al	Ga	Na	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
r, Å	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Композиционная гибкость принадлежит к наиболее важным свойствам слоистых двойных гидроксидов. Широкий выбор катионов, а также возможность варьировать соотношение M^{2+}/M^{3+} и выбирать различные анионы или их комплексы, открывает большие возможности для получения на основе СДГ композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Так, из различных исследований известно, что Zn(II), находясь в виде оксидов или сульфидов либо будучи допирующим агентом, способен индуцировать оптические и фотокаталитические свойства [7-10]. Такими же свойствами обладают и цинксодержащие СДГ, что позволяет использовать их в качестве фотокатализаторов синтеза [11] и разложения [12-14] органических веществ. Пристальное внимание многих исследователей привлекают СДГ и композиты на их основе, содержащие и другие переходные металлы, в частности никель и кобальт. Сообщается, что такие материалы перспективны для изготовления электродов для суперконденсаторов из-за их относительно низкой стоимости, высокой окислительно-восстановительной активности и экологической чистоты [15-21]. Помимо электрических свойств исследуются также их магнитные [22-25], оптические [26] и каталитические свойства [27-29].

В последнее время появился интерес к допированию СДГ редкоземельными элементами. Сообщается, что включение атомов РЗЭ приводит к увеличению фотокаталитической активности, особенно у цинксодержащих материалов, вследствие подавления электронно-дырочной рекомбинации [30-33]. В частности, известно, что добавление электронных структур Ce^{3+} ($4f^1 5d^0$) и Ce^{4+} ($4f^0 5d^0$) может привести к появлению оптических и фотокаталитических свойств в изначальном соединении [34]. Ce^{4+} может действовать как эффективный поглотитель фотогенерированных электронов, а также как сильная кислота Льюиса, и даже превосходит по этим параметрам O_2^- [33, 35, 36]. Таким образом, церий уменьшает рекомбинацию электронно-дырочных пар, улавливая фотоэлектроны и усиливая генерацию радикалов $OH\cdot$ за счёт накопления дырок [30].

В статье [37] описывается синтез лантан- и церийсодержащих СДГ катионного состава Mg/AlX ($X = Ce$ или La) методом соосаждения с дополнительной ультразвуковой гомогенизацией. В качестве осадителя использовалась смесь гидроксида натрия и карбоната натрия. Авторы отмечают, что и церий, и лантан частично замещают алюминий, так как наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки. Однако полученные образцы не являются монофазными. Рентгенофазовый анализ показывает, что наряду с фазой гидроталькита в них присутствуют оксиды, гидроксиды и карбонаты редкоземельных элементов. В работе [38] изучались антикоррозионные свойства слоистых двойных гидроксидов с интеркалированными в межслоевое пространство молибдат - ионами. СДГ состава $Zn/Al - NO_3$, $Zn/Al - MoO_4$ и $Zn/AlCe - MoO_4$ были получены по методике, схожей с описанной выше. Авторы отмечают, что лучшие результаты при ингибировании коррозии стали показал церийсодержащий образец. Ещё одно исследование антикоррозионных свойств церийсодержащих СДГ представлено в статье [39]. Синтез СДГ состава Zn/Al и $Zn/AlCe$ осуществляли методом соосаждения в атмосфере азота, чтобы предотвратить попадание в образец карбонат - ионов. В качестве реагентов использовали нитраты соответствующих металлов в количестве,

чтобы соблюдались условия: $M^{2+}/M^{3+} = 2$ и $Ce^{3+}/(Al^{3+} + Ce^{3+}) = 0,05$. Осаждение проводили раствором гидроксида натрия. Полученные образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой и высушивали при 60 °С. На рентгеновской дифрактограмме видно присутствие всех пиков, характерных для структуры типа гидроталькита (Рис. 1.3.). Помимо них в церийсодержащем образце также наблюдаются новые слабые рефлексы, не относящиеся ни к структуре гидроталькита, ни к гидроксиду церия (III). Вероятнее всего, их появление обусловлено включением ионов Ce^{3+} в слоистую структуру. Как пишут авторы, антикоррозионные покрытия, полученные на основе такого материала, показывают достойные результаты и могут применяться для защиты металлов и сплавов от коррозии.

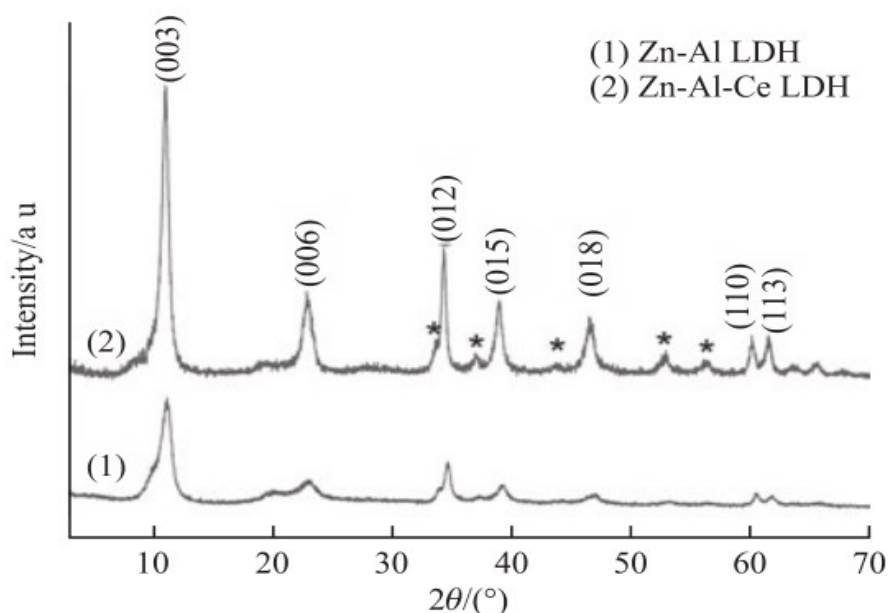


Рис. 1.3. Рентгеновские дифрактограммы образцов СДГ состава Zn/Al и Zn/AlCe [39]

Другой группой исследователей [14] изучались фотокатализирующие свойства церийсодержащих слоистых двойных гидроксидов. Методом соосаждения из нитратов соответствующих металлов были получены образцы СДГ состава Zn/AlCe с различным содержанием церия ($Zn/Al = 2$, Ce (моль. %) = 3,5; 5; 10). В качестве осаждающего агента был использован карбамид. Полученные порошки промывали дважды дистиллированной водой, филь-

тровали и высушивали в течение 12 часов при 100 °С. Результаты рентгенофазового анализа показывают присутствие всех типичных для СДГ пиков и высокую кристалличность синтезированных образцов (Рис. 1.4.). При этом отсутствуют пики, принадлежащие примесным соединениям, то есть образцы являются однофазными. Таким образом, частичное замещение атомов алюминия церием не приводит к модификациям слоистой структуры.

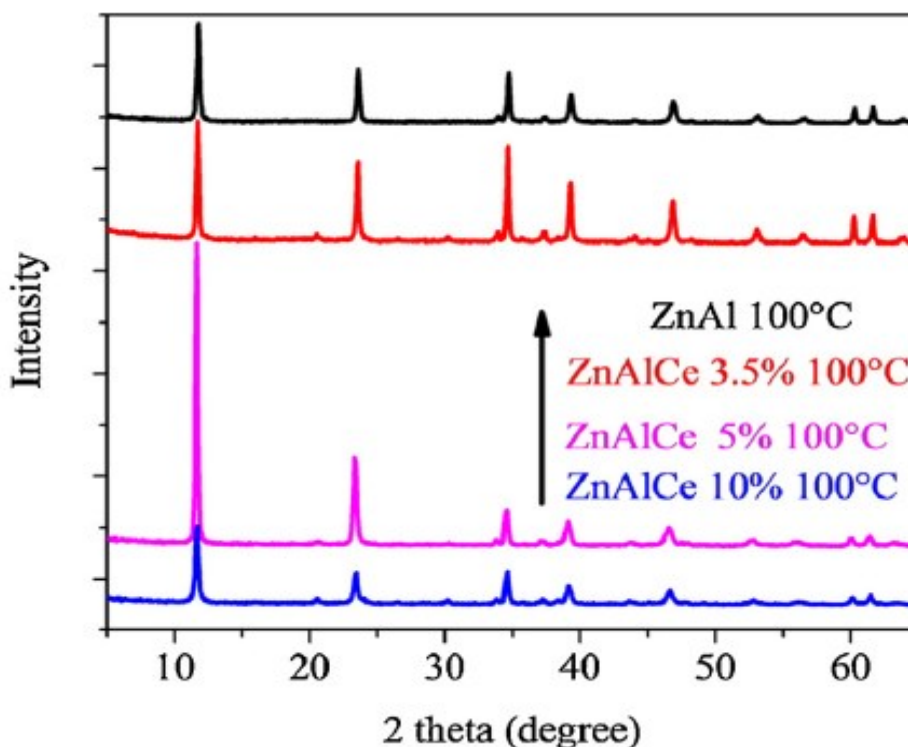


Рис. 1.4. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных СДГ [14]

Авторы сообщают, что включение атомов церия приводит к улучшению фотокаталитических свойств гидроталькитоподобных материалов. Сравнивая результаты фоторазложения фенола с помощью Zn/Al- и Zn/AlCe-СДГ, Suarez-Quezada et al делают вывод, что лучший результат показал образец с 5%-типроцентным содержанием Ce.

Отдельного внимания заслуживает работа [40]. В ней была предпринята попытка синтеза бинарного Mg/Tb слоистого двойного гидроксида с различным соотношением катионов. Синтез осуществляли методом соосаждения аммиачной водой с последующей гидротермальной обработкой. Для установления состава и структуры полученных соединений был проведен ряд

аналитических процедур, в том числе энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия. Исходя из данных анализов, авторы утверждают, что им действительно удалось получить магний-тербиевый СДГ. Также исследователям удалось выяснить, что полученные ими материалы способны к фотолюминесценции, которая особенно сильно проявляется в образце с соотношением катионов $Mg^{2+}/Tb^{3+} = 3$.

Ещё одним важнейшим свойством СДГ является высокая анионообменная ёмкость. Между положительно заряженными гидроксидными слоями в процессе синтеза или путём анионного обмена возможно локализовать анионы разнообразных видов. Это могут быть:

- Неорганические анионы (F^- , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$);
- Органические анионы (карбоксилаты, фосфонаты, алкилсульфаты, бензоаты);
- Анионные комплексы (ферроцианиды, $[PdCl_4]^{2-}$);
- Биомолекулы (ДНК, аминокислоты, витамины, пептиды).

Количество анионов в межслоевом пространстве напрямую связано с плотностью заряда гидроксидных слоёв, зависящей от соотношения M^{2+}/M^{3+} . Расположение анионов зависит от межслойной упаковки, связанной с плотностью заряда анионного слоя, а также от их размеров и наличия молекул воды. Дополнительное влияние могут оказывать способ получения и температура синтеза. Анионы ориентируются таким образом, чтобы максимизировать собственное взаимодействие с положительно заряженными гидроксидными слоями. Для крупных анионов может существовать несколько вариантов ориентации. Так, для анионов с длинной углеводородной цепочкой возможны следующие положения в межслоевом пространстве: параллельный гидроксидным слоям монослой, параллельный бислой, наклонный монослой и наклонный бислой [5].

Анионообменная способность зависит от многих факторов, в том числе от pH среды, растворителя, температуры и химического состава слоев. Для

проведения анионного обмена обычно используют СДГ, содержащие в своей структуре нитрат - ионы. Такой выбор объясняется высокой анионообменной способностью в сравнении с другими анионами, например, карбонат - ионами, замена которых проходит достаточно сложно. О внедрении анионов в межслоевое пространство судят по результатам рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и термического анализа. Эти методы дают достоверные данные об интеркаляции анионов. Обычно пытаются заменить анионы с меньшим радиусом на более крупные анионы, что легко фиксируется на дифрактограммах РФА по увеличению межплоскостных расстояний $d(003)$ и $d(006)$. Причем, при наличии данных о межплоскостных расстояниях и размерах интеркалированных анионов можно сделать предположение о формировании моно- либо полислоев в межплоскостном пространстве, а также иметь представление об ориентации молекул. Данные ИК-спектроскопии также могут свидетельствовать об удачном либо неудачном анионном обмене. При удачной интеркаляции в спектрах ИК полностью исчезают полосы, соответствующие заменяемому аниону, и появляются новые полосы, характерные для другого аниона.

Другим важным свойством СДГ является их термостабильность, то есть термическое разложение СДГ протекает с сохранением слоистой структуры. Это позволяет проводить химические реакции с участием анионов межслоевого пространства при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокomпозитов) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакционную зону [6].

Уникальной особенностью прокалённых форм СДГ – слоистых двойных оксидов (СДО) – является так называемый «эффект памяти» - способность восстанавливать слоистую структуру после помещения в водный раствор, содержащий анионы. Одни из первых работ, в которых описывался этот эффект и его практические возможности, были [41,42]. Авторы показали, что при обработке Mg/Al-СДО разбавленным раствором какой-либо соли проис-

ходит регидратация с образованием СДГ. «Эффект памяти» обусловлен сорбцией воды, образующей гидроксидные слои, с последующим внедрением молекул воды и анионов в межслоевое пространство. На процесс регидратации важное влияние оказывают температура прокаливания и химический состав изначального СДГ. Процесс восстановления структуры осложняется при увеличении температуры прокаливания исходного соединения по той причине, что увеличение температуры приводит к диффузии двухвалентного катиона в тетраэдрические позиции, что способствует формированию устойчивых шпинельных фаз [43].

1.2 Методы синтеза СДГ

Среди различных методов синтеза слоистых двойных гидроксидов необходимого состава наиболее часто используются:

- Метод соосаждения;
- Ионообменный метод;
- Метод регидратации.

Наиболее распространённым из них является метод соосаждения из растворов солей соответствующих металлов подходящим осадителем. Метод позволяет получать СДГ различного как катионного, так и анионного состава. Сущность данного метода заключается в осаждении аквакомплексов металлов в щелочной среде, приводящей к формированию бруситоподобных слоёв с равномерно распределёнными в них катионами и сольватированными межслоевыми анионами. После соосаждения часто проводят термическую обработку – «старение» – смеси для улучшения кристалличности образца. Температура нагрева обычно не превышает 100 °С и длится от нескольких часов до нескольких суток [44]. На синтез СДГ оказывают влияние многие факторы, в том числе природа и концентрация реагентов, природа осадителя, температура синтеза. Однако самым важным роль среди этих параметров является водородный показатель. Изменяя рН можно напрямую влиять на ско-

рость осаждения и устойчивость получающихся соединений. Соосаждение гидроксидов, как правило, происходит в щелочной среде [45].

Существуют два способа соосаждения: при низком и высоком пересыщении. В первом случае раствор солей двух- и трёхвалентного металлов медленно добавляют в реактор, содержащий водный раствор аниона, который необходимо интеркалировать в межслоевое пространство. Одновременно с этим туда же добавляют раствор щелочи (или иного осадителя) с такой скоростью, чтобы поддерживать pH на выбранном уровне. Соосаждение при высоком пересыщении заключается в том, что к раствору солей металлов добавляют основной раствор, содержащий интеркалируемый анион. Полученные при высоком пересыщении СДГ, как правило, отличаются меньшей кристалличностью и часто содержат примесные фазы или же соотношение Me^{2+}/Me^{3+} в них не соответствует желаемому. Это происходит вследствие наличия большого числа центров кристаллизации, а также изменения pH раствора в процессе. В варианте низкого пересыщения, напротив, возможен точный контроль pH, что позволяет получать СДГ с желаемым соотношением катионов, а преобладание процесса роста кристалла над процессом зародышеобразования даёт возможность синтезировать высококристаллические образцы [43].

Метод соосаждения применяется уже длительное время и позволяет получать СДГ разнообразного состава [46-48]. В работе [49] при низком пересыщении с дополнительной ультразвуковой обработкой получали СДГ состава NiMgAlCe. Раствор, содержащий нитраты соответствующих металлов, при постоянном перемешивании медленно прикапывали к раствору Na_2CO_3 и NaOH. Полученную смесь состаривали в течение 18-ти часов при постоянном pH при температуре 60 °C. Ультразвуковая обработка применялась на этапе соосаждения и продолжалась 260 минут. Полученные порошкообразные материалы фильтровали, промывали дистиллированной водой и высушивали. Как пишут авторы, им удалось добиться включения церия в слоистую структуру, однако часть его окислилась до CeO_2 . Стоит отметить, что ультразвуко-

вая обработка помогла значительно сократить время синтеза, а также увеличила внедрение атомов церия.

Помимо щелочей возможно использование и других осадителей. Наиболее перспективным из них является карбамид (мочевина) [14,50-52]. Осаждение гидроксидов происходит с самого начала реакции, но в дальнейшем этот процесс перекрывается зародышеобразованием и ростом частиц, что приводит к широкому разбросу частиц по размерам. Для получения монодисперсных образцов необходимо как можно сильнее нивелировать влияние этих процессов и сократить время герминации. Этого можно добиться, применяя в качестве осадителя карбамид, который при температуре свыше 60 °С гидролизует с образованием гидроксида аммония, ведущего к гомогенному соосаждению [53]. В исследовании [51] описывается синтез магний-алюминиевых СДГ как гидролизом карбамида, так и соосаждением при постоянном pH. Авторы также оценили влияние этиленгликоля (ЭГ) на структуру получаемых материалов. Сообщается, что полученные гидролизом карбамида образцы имеют однородную дисперсность. Добавление в реакционную среду этиленгликоля позволило контролировать диапазон размеров частиц, изменяя соотношение вода/ЭГ. Так, при соотношении вода/ЭГ = 1/4 были получены частицы субмикронного размера. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 1.5. Отдельного внимания заслуживает влияние времени реакции на состав и структуру продукта, что также было изучено (Рис. 1.6.). На рисунке видно, что пики, соответствующие фазе гидроталькита, появляются не раньше, чем через 15 часов. Кристалличность образца возрастает с увеличением времени реакции.

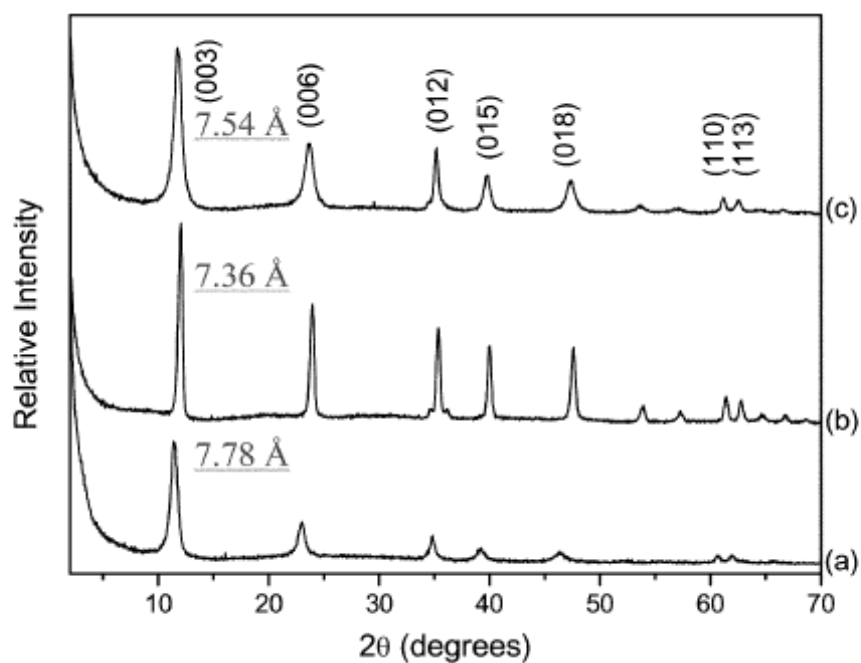


Рис. 1.5. Рентгеновские дифрактограммы СДГ состава Mg/Al-CO₃, полученные различными способами: а – соосаждение щелочью при постоянном рН; b – гидролиз карбамида в воде, с – гидролиз мочевины в смеси вода/ЭГ [51]

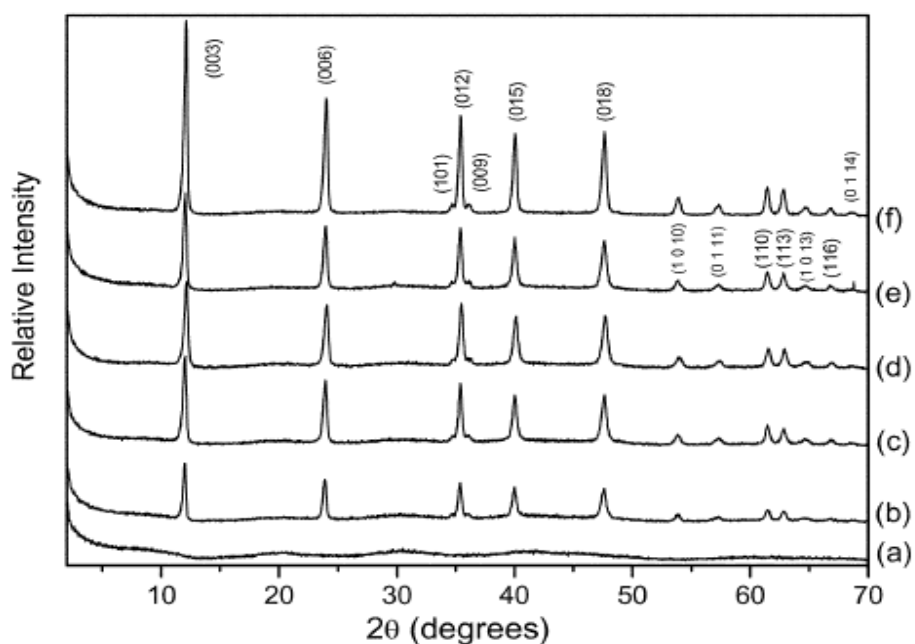


Рис. 1.6. Рентгеновские дифрактограммы СДГ состава Mg/Al-CO₃ с различным временем реакции: а – 7 ч; b – 18 ч; с – 18,5 ч; d -19,5 ч; e – 20 ч; f – 48 ч [51]

Существует возможность использования уротропина (гексаметилен-тетрамина) вместо карбамида для синтеза монодисперсных фаз СДГ. В водной среде при повышенных температурах (>100 °C) уротропин гидролизует-ся с образованием аммиака и формальдегида. Аммиак, растворяясь в воде, образует гидроксид аммония и, таким образом, создаёт щелочную среду, необходимую для синтеза СДГ. Получение никель-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов с помощью гидролиза уротропина описано, например, в работе [54].

В последнее время в исследовательскую практику входит комбинированный метод синтеза СДГ – соосаждение с последующей гидротермальной обработкой. В основе гидротермального метода лежит высокая растворимость неорганических веществ в воде при повышенной температуре и давлении. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала - прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров. При высокой температуре также изменяются свойства самих реагентов, такие как растворимость, скорости диффузии, реакционная способность. Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наноструктурированных материалов. Варьирование параметров синтеза и состава реакционной смеси оказывает значительное воздействие на морфологию и функциональные свойства получаемых материалов [55]. Применительно к СДГ, гидротермальная обработка позволяет повысить кристалличность получаемых материалов, а также изменять морфологию и размер частиц [56].

В качестве примера соосаждения в гидротермальных условиях можно привести работу [57], в которой были получены никель - железные СДГ. Нитраты соответствующих металлов и карбамид растворяли в дистиллированной воде. Затем раствор переносили в автоклав и подвергали гидротермальной обработке различное время и при различных температурах. В итоге удалось получить хорошо окристаллизованные, монодисперсные СДГ заданного состава.

Как известно, гидротермальный синтез является частным случаем сольвотермального, в котором выбор растворителя не ограничивается водой, а включает и другие растворители, например, толуол, бензол, спирты. Практически метод реализуется автоклавированием смеси реагентов в подходящем растворителе. При варьировании условий синтеза возможно проведение процесса в сверхкритических условиях. Сольвотермальный синтез также используется для получения слоистых двойных гидроксидов. В работе [58] для получения Li/Al-СДГ в качестве растворителя использовали смесь воды и этанола. Полученные образцы были хорошо окристаллизованы и не содержали посторонних соединений.

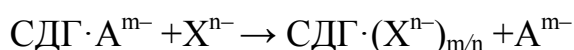
Перспективным направлением в синтезе СДГ является использование микроволнового излучения. Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 30 ГГц. Микроволновый нагрев реакционной смеси позволяет оказывать существенное влияние на морфологию и структурно-функциональные свойства получаемых соединений, а также увеличить скорость образования продуктов. Физико-химические характеристики веществ, полученных при помощи микроволнового нагрева, часто оказываются лучше тех, что были получены традиционными методами. В ряде случаев за счет микроволнового воздействия можно добиться результатов, которых не достигнуть при помощи других методов. К преимуществам микроволновой обработки относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. Определено, что температура реакционной смеси, время воздействия микроволнового излучения и варьирования параметров синтеза оказывает значительно воздействие на морфологию получаемых соединений [59].

Исследователи [60] сравнили кобальт–алюминиевые СДГ, полученные микроволново - гидротермальным и обычным гидротермальным способами.

В обоих случаях были получены однофазные, высококристаллические материалы. Однако применение микроволнового излучения помогло существенно сократить время синтеза и, таким образом, сделать его более экономичным.

Дополнительный контроль морфологии получаемых частиц СДГ можно осуществлять, добавляя в реакционную среду поверхностно-активные вещества. Авторы исследования [61] сольвотермальным методом (растворитель – смесь воды, н-гексана и н-гексанола) получили Ni/Al-СДГ с различным строением частиц: нанопроволоки, сферической, стержневой и трубчатой формы. Добиться таких результатов удалось, добавляя к реагентам различные концентрации бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

Важными способами получения новых форм СДГ являются методы, основанные на анионообменной способности и регидратации. Сущность анионообменного метода заключается в замене уже присутствующих анионов на необходимые. Анионный обмен происходит примерно по следующей схеме:



СДГ (обычно в карбонатной форме) помещают в раствор, содержащий требуемый анион X^{n-} , со временем происходит обмен карбонат - ионов на X^{n-} . Карбонат - ионы обладают высокой константой избирательной интеркаляции, поэтому для полного замещения необходимо проводить многократную обработку раствором X^{n-} . Основными достоинствами метода являются простота и возможность получать практически чистые анион – замещённые СДГ. При проведении анионообменных реакций в СДГ необходимо учитывать [5,6]:

- Выбор растворителя;
- Химический состав слоёв;
- Температуру;
- Водородный показатель (рабочее значение рН должно быть 4 или выше, поскольку при более низком рН гидроксильные слои разрушаются).

В работе [62] была предпринята попытка получить слоистые материалы, содержащие редкоземельные элементы. Ce^{3+} и Eu^{3+} в составе комплексного лиганда – дипиколината – были интеркалированы в межслоевое пространство СДГ различного катионного состава. В ходе исследования было обнаружено, что образец, содержащий европий, способен к люминесценции и может быть использован в качестве структурного зонда, который мог бы помочь получить интересные детали о взаимодействии лиганда с бруситоподобными слоями.

Метод регидратации, или реконструкции – важный метод получения новых форм СДГ, основанный на уникальной особенности прокалённых форм восстанавливать свою структуру в водных растворах. Кальцинация при умеренной температуре (400 – 500 °С) позволяет перевести СДГ в оксидные формы. При таком процессе происходит удаление гидроксидных групп, межслоевых молекул воды и интеркалированных анионов. Если затем полученную смесь оксидов поместить в водный раствор, содержащий необходимые анионы, то слоистая структура восстановится. Стоит отметить, что анионный состав может не совпадать с составом исходного СДГ. Данный метод особенно полезен для интеркаляции крупных органических анионов и биомолекул [2,5].

1.3 Применение СДГ

На сегодняшний день СДГ имеют широкую область применения. Их основным преимуществом является возможность регулирования структурных, кислотно-основных и адсорбционных свойств. Варьируя природу и соотношение металлов M(II)/M(III) , а также анионы в межслоевом пространстве, возможно получать материалы с заранее заданными свойствами, что и обуславливает функциональное разнообразие слоистых двойных гидроксидов.

СДГ и их прокалённые формы успешно применяются в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов, например, в реакциях Фишера-

Тропша [63], гидроксировании фенола [64], каталитическом разложении оксида азота N_2O [65], селективной конверсии ацетона [66], селективном окислении сероводорода [67]. В работе [68] на основе СДГ был получен катализатор реакции гидрогенизации, являющийся одним из лучших никелевых катализаторов процессов гидрирования.

Имеется ряд причин, объясняющих популярность катализаторов на основе СДГ. Во-первых, они обладают высокой каталитической активностью, так как обладают большой удельной поверхностью и широким межслоевым пространством. Во-вторых, гидроксидная матрица является инертным носителем для полиоксометаллатов и не оказывает деградирующего эффекта на каталитические свойства в течение всего срока службы. В-третьих, есть возможность эксплуатации таких материалов при температурах до $800\text{ }^\circ\text{C}$ без потери каталитических свойств и существенного уменьшения удельной поверхности. Также распределение каталитических центров достаточно равномерно по объёму, что увеличивает относительную каталитическую активность на единицу массы [6].

Наличие у СДГ высокой анионообменной ёмкости и большой удельной поверхности позволяет применять их в качестве анионитов и сорбентов для очистки сточных вод. Значительный прогресс был достигнут в разработках СДГ для удаления ядерных отходов из загрязнённых вод [69].

Перспективным направлением применения СДГ является их использование в качестве нанореакторов. Наличие жестких гидроксидных слоев в структуре СДГ создает специфические условия для синтеза наносистем в межслоевом пространстве [6].

Так как межслоевое расстояние в СДГ достаточно велико, диффузия газов в них протекает быстро. Это свойство позволяет создавать сенсорные материалы с малым временем отклика. На основе СДГ учеными [70] был создан электрохимический сенсор для обнаружения тиомочевины. Сенсор оказался чувствителен к токсиканту в широком диапазоне концентраций.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез СДГ

Для синтеза слоистых двойных гидроксидов был выбран метод соосаждения, совмещённый со стандартной гидротермальной и микроволново-гидротермальной обработкой. В качестве исходных реагентов для получения гидроталькитоподобных материалов состава Ni/AlCe и Co/AlCe использовались:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- NaOH;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид)

Реагенты брали в стехиометрическом соотношении, исходя из условий:

1. $\text{Me}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{3+} = 1$ моль/л;
2. $\text{Me}^{2+}/[\text{Al} (95\%) + \text{Ce} (5\%)] = 3$,

где Me^{2+} – Ni или Co. Навеску солей растворяли в 20 см³ дистиллированной воды. После полного растворения при постоянном перемешивании в реакционную смесь вносили карбамид либо буферный раствор NaOH + Na₂CO₃. Полученную смесь доводили до 50 см³ дистиллированной водой и переносили в камеру реактора объемом 55 мл, которую затем герметизировали. Реакция протекала при температуре 120 °С в течение 48 часов. После охлаждения реактора полученный порошкообразный материал отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, затем многократно промывали дистиллированной водой, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 8 часов.

В качестве лабораторного реактора (автоклава) использовали Parker autoclave Engineers. Синтез проводили в автоклаве из коррозионностойкого никелевого сплава (хастеллой) объемом 55 мл, при температуре 120 °С и продолжительности 48 часов. Схема реактора представлена на рисунке 2.1. Микроволново – гидротермальный синтез проводили в тефлоновом реакторе в системе закрытого типа MARS 6 при мощности 700 Вт и одинаковым временем нагрева и выдержки (1 мин).



Рис. 2.1. Схема реактора (автоклава) PARKER, autoclave Engineers (USA). 1) датчик давления; 2) манометр; 3) игольчатый кран для сброса избыточного давления; 4) подвод охлаждающей жидкости к магнитному приводу мешалки; 5) датчик температуры (термопара К-типа); 6) реакционный сосуд в нагревательном кожухе; 7) патрубки для подачи охлаждающей жидкости реактора; 8) прорывная мембрана для аварийного сброса давления; 9) привод мешалки.

2.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α – излучение). Диапазон съемки 5 – 75 град 2θ , шаг 0,02 град, скорость 2 град/мин. Фазовый состав исследуемых порошков определяли по стандартной методике: регистрация дифрактограмм, LPA – коррекция, сглаживание и вычитание фона, вычитание $\text{K}\alpha$ -линий, профильный анализ, определение межплоскостных расстояний и интенсивности рефлексов, идентификация фаз по базе данных порошковых рентгенографических стандартов PDF. Сравнение с табличными данными начинали с наиболее интенсивных линий. Если все яркие и большинство слабых линий, приведенных в карточке стандарта, присутствуют на дифрактограмме исследуемого образца, то присутствие вещества в смеси устанавливается достаточно надёжно. Расчет параметров решетки определяли с помощью программы PDXL.

Пробу подготавливали следующим образом: порошок исследуемого материала измельчали, затем засыпали в кювету и выравнивали по плоскости. Кювету ставили в держатель, в результате чего на отъюстированном гониометре поверхность образца совмещается с плоскостью фокусировки.

2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

При использовании методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) необходимую информацию получают путём анализа результатов рассеяния пучка электронов при прохождении его через объект. Просвечивающая электронная микроскопия предполагает изучение тонких образцов или порошков с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Контраст в ПЭМ обусловлен рассеянием электронов при прохождении электронного пучка через образец. Если образец достаточно тонок, то доля рассеяния электронов невелика. При прохождении электронов через образец одни из них рассеиваются из-за столкновений с ядрами

атомов образца, другие – из-за столкновений с электронами атомов, а третьи проходят, не претерпевая рассеяния. Степень рассеяния в какой-либо области образца зависит от толщины образца в этой области, его плотности и средней атомной массы в данной точке. Электроны, выходящие из диафрагмы с угловым отклонением, превышающим некоторый предел, уже не могут вернуться в пучок, несущий изображение, а поэтому сильно рассеивающие участки повышенной плотности, увеличенной толщины, места расположения тяжелых атомов выглядят на изображении как темные зоны на светлом фоне. Такое изображение называется светлопольным, поскольку на нем окружающее поле светлее объекта. Но образцы также можно рассматривать и в режиме темного поля.

Исследование морфологии полученных материалов проводили в электронном микроскопе JEM-2100 фирмы Jeol, диапазон увеличений 500 – 1 500 000 крат. Ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешающая способность – 0,2 нм. Приготовление препаратов для микроскопии осуществлялось следующим образом: испарением углерода в вакууме получали углеродную плёнку, наносили её на сетку – подложку, а затем на сетку наносили суспензию исследуемого материала.

2.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Данный метод элементного анализа базируется на регистрации энергии эмиссии рентгеновского спектра твёрдого вещества. Подобный анализ может быть проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа, в котором исследование объекта производится с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов. Для минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха в камере микроскопа создают глубокий вакуум. Охлаждение детектора рентгеновского излучения осуществляют жидким азотом. Пучок электронов, выходящий из электронной пушки, ускоряется высоким напряжением и при попадании на объект возбуждает атомы вещества, вызывая эмиссию характеристического излучения. Исследуя спектр

такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе исследуемого образца.

В данной работе элементный анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного энергодисперсионным анализатором, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Образцы исследуемого порошкообразного материала к поверхности алюминиевого столика приклеивали токопроводящим углеродным клеем.

2.5 Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры синтезированных образцов были получены с использованием ИК-Фурье-спектрометра Shimadzu IR Prestige 21. Для получения спектров образцы предварительно растирали до состояния пудры в агатовой ступке. Миллиграммовые количества мелкоизмельченного порошка смешивали примерно с 300 мг чистого KBr. Полученную смесь помещали в пресс-форму и прессовали ручным гидравлическим прессом МНР 1. В результате получались небольшие прозрачные таблетки толщиной не более 1 мм. Спектры поглощения регистрировались в пределах $4700 - 450 \text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} . В качестве фонового спектра использовали спектр чистого бромида калия.

2.6 Термический анализ

Поведение полученных образцов при нагревании изучали с помощью совмещённого термического анализатора SDT Q 600, позволяющего одновременно проводить термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы. Термоанализатор измеряет тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материале. Исследование проводили в инертной атмосфере в диапазоне температур $20 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ с шагом в $10 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.7 Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ является неразрушающим экспрессным методом определения элементного состава вещества. При направлении на исследуемый образец рентгеновских лучей в результате взаимодействия первичного излучения с веществом пробы происходит рассеяние первичных квантов на атомах элементов пробы или удаление электрона с одной из внутренних атомных оболочек. Во втором случае атом переходит в возбуждённое состояние, а избыточная энергия высвобождается в виде кванта характеристического флуоресцентного излучения. Это излучение соответствует определённой длине волны и регистрируется детектором прибора. Соответствие между энергией характеристического излучения и атомным номером элемента позволяет определять элементный состав, то есть выполнять качественный анализ. Между интенсивностью характеристического излучения и содержанием элемента в пробе существует прямая зависимость, по которой можно определить и количественный состав исследуемого образца.

Элементный состав в синтезированных образцах церийсодержащих никель–алюминиевых и кобальт–алюминиевых СДГ определяли на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X фирмы Thermo Fisher Scientific с родиевой трубкой при импульсной мощности 2,5 кВт¹.

¹ Автор выражает благодарность с.н.с. Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН С. В. Коннову за помощь в проведении измерений.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главной целью настоящей работы был синтез однофазных церийсодержащих никель–алюминиевых и кобальт–алюминиевых слоистых двойных гидроксидов. Предполагалось, что ионы церия Ce^{3+} должны изоморфно заместить часть ионов Al^{3+} . Включение ионов Ce^{3+} в гидроксидный слой СДГ осложнено большой разницей в ионных радиусах. Так, согласно Шеннону и Прюитту, ионные радиусы Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} и Ce^{3+} соответственно равны 0,70, 0,74, 0,53 и 1,03 Å. Таким образом, введение слишком большого числа ионов церия может привести к разрушению слоистой структуры и/или образованию посторонних соединений. Поэтому первоначально степень замещения ионов алюминия составляла 5 атомных %. В случае успешного синтеза образцов заданного состава планировалось увеличить степень замещения до 10 атомных %.

Для синтеза был выбран метод соосаждения с последующей гидротермальной или микроволново – гидротермальной обработкой, методика которого подробно описана в разделе 2.1. Подобная тепловая обработка на этапе «старения» позволяет увеличить как кристалличность получаемых образцов, так и выход конечного продукта. Условия синтеза, такие как соотношение катионов, температура и время, были выбраны, исходя из литературных данных.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа. На основании полученных при анализе данных также были рассчитаны некоторые параметры кристаллической решётки. Для структур типа гидроталькита характерными являются пять рефлексов, соответствующих базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), расположенных в порядке возрастания угла дифракции 2θ , а также дублет в районе 60° с базальными отражениями (110) и (113). На рисунке 3.1. представлена порошковая дифрактограмма никель–алюминиевого СДГ, полученного по описанной ранее методике, на которой заметны все типичные пики.

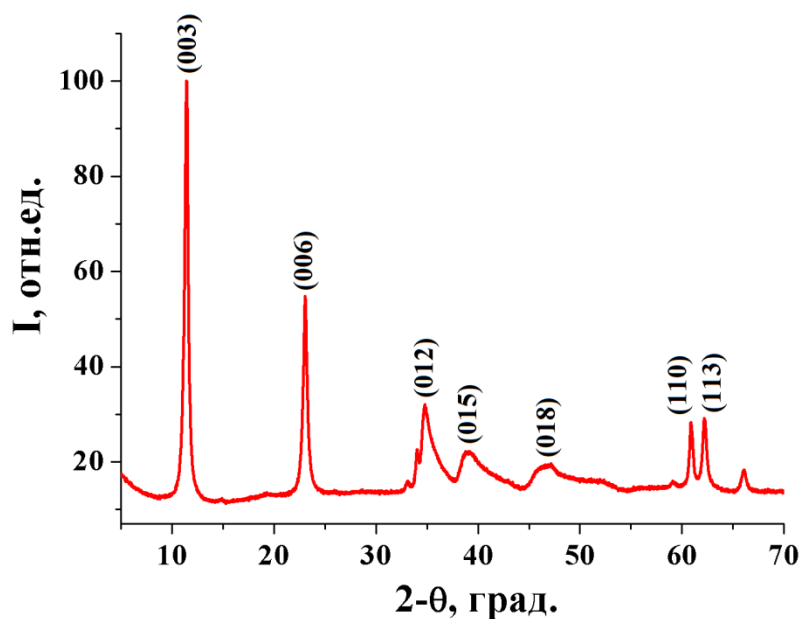


Рис. 3.1. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Ni/Al-СДГ (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

Рисунок 3.2. показывает порошковую дифрактограмму образца состава Ni/AlCe, полученного гидролизом карбамида в гидротермальных условиях (молярное соотношение карбамид/(Me²⁺ + Me³⁺) = 2).

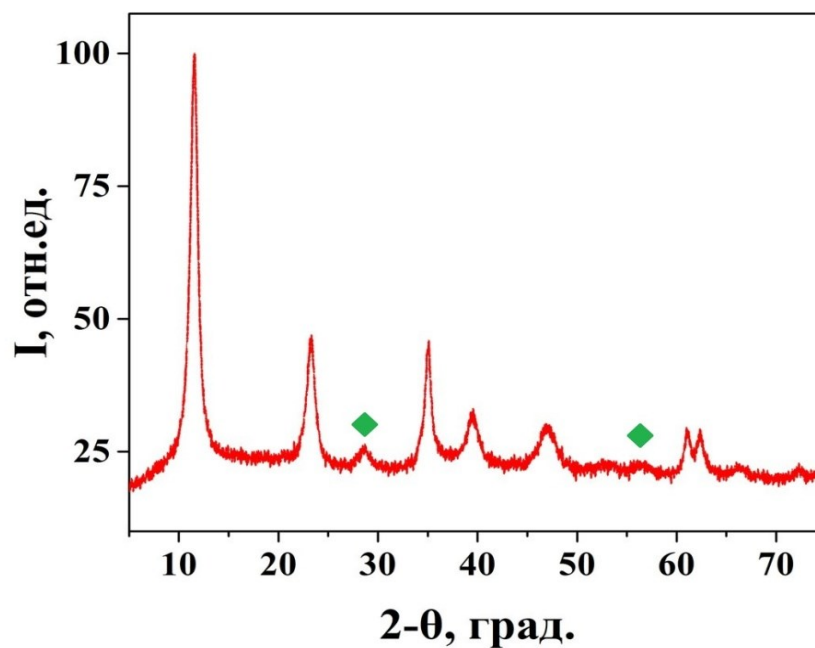
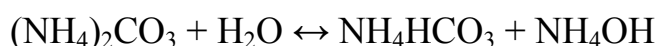
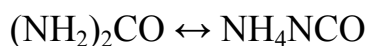


Рис. 3.2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Ni/AlCe-СДГ (гидротермальный синтез, осадитель – карбамид)

Карбамид обладает рядом свойств, позволяющих использовать его в качестве осаждающего агента. Это слабое основание Брэнстеда, хорошо растворимое в воде, и скорость его гидролиза легко контролировать, изменяя температуру реакции. Механизм гидролиза карбамида можно записать следующим образом:



Образование цианата аммония является лимитирующей стадией, за которой следует быстрый гидролиз цианата до карбоната. Последний, в свою очередь, гидролизуется до гидрокарбоната и гидрата аммиака. При увеличении температуры с 60 до 100 °С константа скорости возрастает примерно в 200 раз. Гидролиз карбамида позволяет добиться значения $\text{pH} \approx 9$, при котором возможно осаждение большинства гидроксидов металлов [50].

На представленной выше дифрактограмме (Рис. 3.2.) помимо всех характерных для гидроталькитоподобной структуры пиков присутствуют также пики посторонней фазы (отмечены ромбом). С большой долей вероятности можно утверждать, что данные пики принадлежат оксиду церия (IV) CeO_2 . Остальные характерные для CeO_2 рефлексии не заметны, так как совпадают с пиками структуры гидроталькита.

Похожая картина наблюдается и на дифрактограммах образцов, полученных в микроволново – гидротермальных условиях (Рис. 3.3.), на которых также присутствует примесная фаза оксида церия (IV). Необходимо также отметить низкую кристалличность данных образцов, особенно хорошо заметную на примере дублета отражений (110) и (113), сливающихся в один пик. Связано это, по всей видимости, с недостаточным количеством осадителя – карбамида. На представленных дифрактограммах заметно, что увеличение концентрации карбамида оказывает положительное влияние на кристалличность синтезируемых материалов.

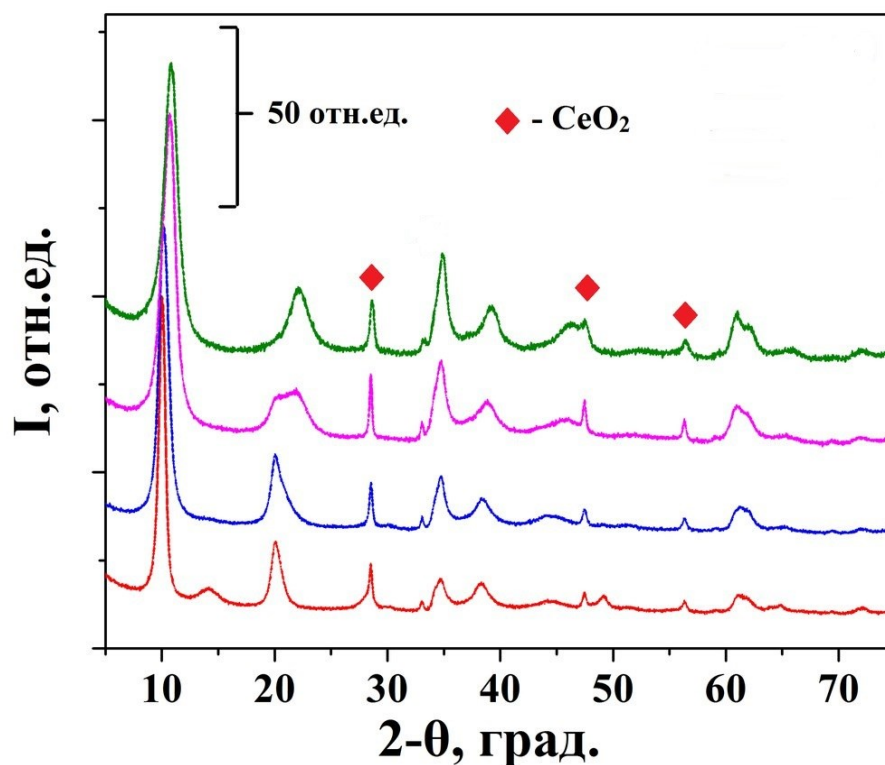


Рис. 3.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы Ni/AlCe-СДГ (микроволново-гидротермальный синтез, осадитель – карбамид, молярное соотношение карбамид/(Me²⁺ + Me³⁺) снизу вверх: 0,5, 0,75, 1, 1,25)

Появление примесной фазы оксида церия (IV) можно объяснить влиянием растворённого в воде кислорода воздуха. По всей видимости, в данных условиях синтеза окисление ионов Ce³⁺ проходит несколько быстрее процесса их осаждения в гидроксид церия (III). Образующийся CeO₂ не способен внедриться в слоистую структуру и кристаллизуется в отдельную фазу.

Поскольку применение в качестве осаждающего агента карбамида не принесло должных результатов, в дальнейшем было решено попробовать провести соосаждение смесью растворов гидроксида натрия и карбоната натрия. На рисунках 3.4. и 3.5. показаны порошковые дифрактограммы образцов состава Ni/AlCe и Co/AlCe соответственно, полученных при таком осаждении в гидротермальных условиях.

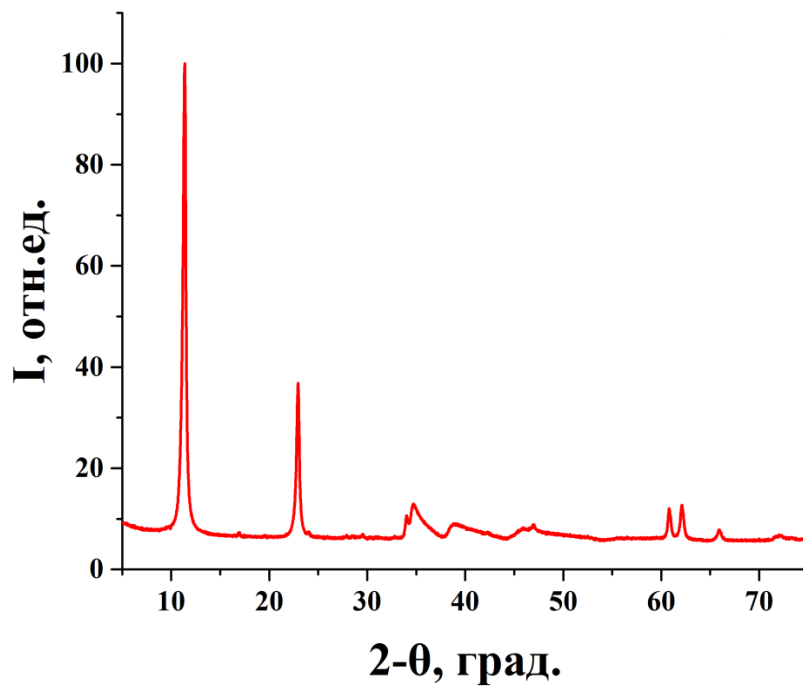


Рис. 3.4. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Ni/AlCe-СДГ (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

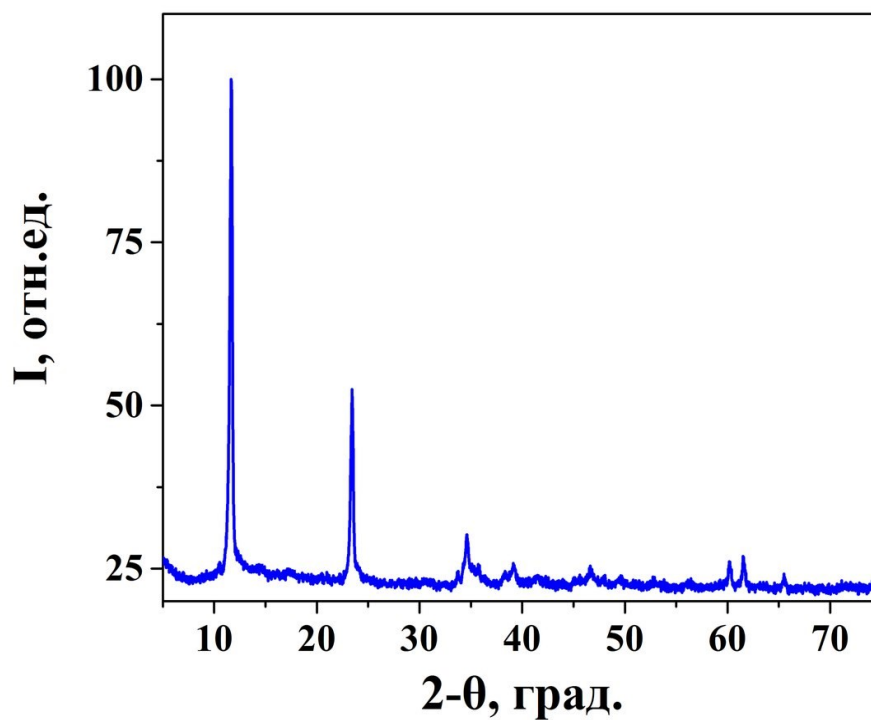


Рис. 3.5. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Co/AlCe-СДГ (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

Соосаждение щелочным раствором является наиболее часто используемым методом получения слоистых двойных гидроксидов разнообразного катионного и анионного состава. В данной работе для осаждения использовали гидроксид натрия NaOH, взятый в двукратном избытке по отношению к сумме катионов металлов. Для поддержания pH в состав осаждающей смеси добавляли карбонат натрия Na₂CO₃ в соотношении NaOH/Na₂CO₃ = 4.

Все зарегистрированные на представленных выше дифрактограммах пики принадлежат гидроталькитоподобной структуре, то есть полученные таким методом образцы СДГ являются однофазными. Стоит также отметить достаточно высокую кристалличность синтезированных материалов. Тем не менее, данные рентгенофазового анализа не позволяют нам уверенно утверждать, что атомы церия встраиваются в слоистую структуру двойного гидроксидов. Для подтверждения факта внедрения был проведён элементный анализ (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), результаты которого представлены в таблице 3.1. Образец состава Ni/AlCe был дополнительно исследован методом рентгенофлуоресцентного анализа (отмечен знаком * в таблице 3.1.).

Таблица 3.1.

Элементный состав некоторых синтезированных образцов

Образец	Мольная доля катионов				Соотношение Me ²⁺ /Me ³⁺	Степень замещения ионов алюминия, %
	Ni	Co	Al	Ce		
Ni/AlCe	0,730	-	0,262	0,008	2,7	2,96
*Ni/AlCe	0,722	-	0,269	0,009	2,6	3,24
Co/AlCe	-	0,730	0,256	0,014	2,7	5,19

На основании данных элементного анализа можно утверждать о том, что атомы церия действительно внедряются в слоистую структуру и полученные нами материалы являются церийсодержащими СДГ. В случае

Co/AlCe СДГ удалось добиться требуемой степени замещения ионов алюминия. Однако мольное соотношение катионов M^{2+}/M^{3+} во всех образцах оказалось несколько ниже ожидаемого, а степень замещения в образце состава Ni/AlCe не достигла 5%. Это можно объяснить недостатками выбранного метода синтеза. Данные образцы СДГ были получены при высоком пересыщении, а, как известно из литературных данных [43], в подобном случае соотношение катионов может не соответствовать желаемому. Тем не менее, можно сделать вывод, что выбранный нами метод позволяет получать хорошо окристаллизованные церийсодержащие СДГ, однако требует модификации и/или оптимизации условий.

В связи с успешным синтезом церийсодержащих образцов было решено попробовать увеличить содержание редкоземельного элемента. Планировалось повысить степень замещения ионов алюминия до 10 атомных %. Все прочие условия синтеза оставались прежними. Результат рентгенофазового анализа полученного образца представлен на рисунке 3.6.

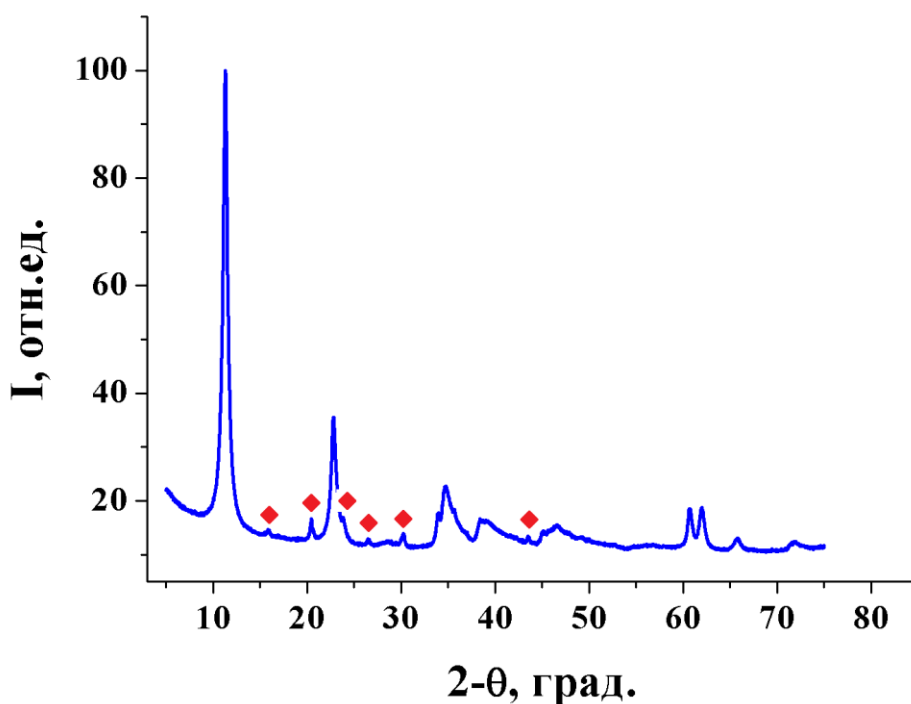


Рис. 3.6. Порошковая рентгеновская дифрактограмма Ni/AlCe-СДГ (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃, $Ce^{3+}/(Ce^{3+} + Al^{3+}) = 0.1$)

На представленной дифрактограмме помимо всех характерных для СДГ пиков наблюдаются рефлексы посторонней фазы, которую удалось идентифицировать как гидрат карбонат - оксида церия $Ce_2O(CO_3) \cdot H_2O$. Появление данной примесной фазы можно объяснить двумя способами. С одной стороны, возможно, был достигнут предел изоморфного замещения алюминия церием при выбранных условиях и избыточный церий кристаллизовался в виде отдельного соединения. С другой стороны, появление примеси может быть обусловлено тем, что соосаждение проходило при высоком пересыщении, в условиях которого возможно появление посторонних соединений вследствие наличия большого числа центров кристаллизации. В любом случае, подтверждается правильность сделанного ранее вывода о необходимости модификации синтеза и/или оптимизации его условий, так как из литературных источников [14] известно о существовании церийсодержащих СДГ со степенью замещения алюминия равной 10%.

На рисунке 3.7 сравниваются дифрактограммы образцов СДГ состава Ni/Al (а), Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] (б) и Ni/[Al(90%) + Ce(10%)] (в).

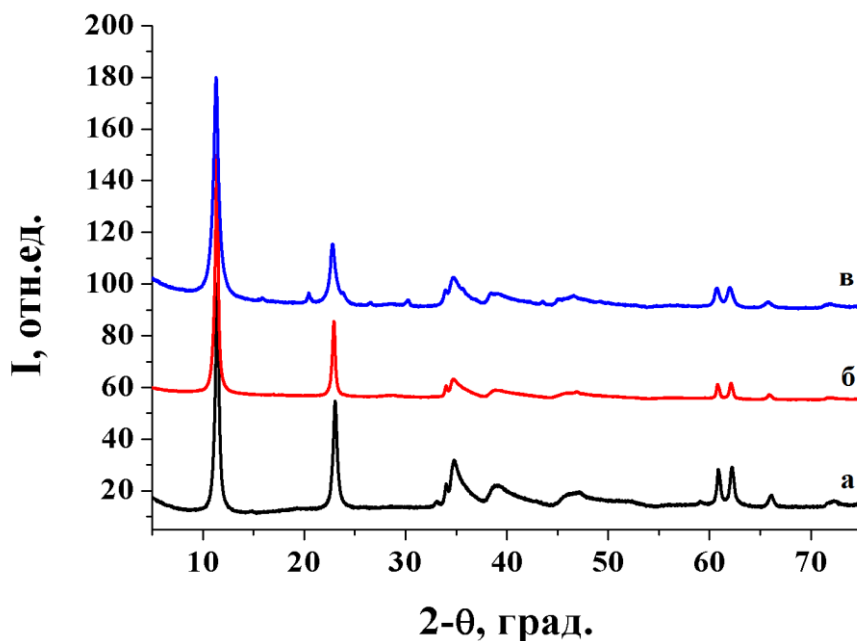


Рис. 3.7. Порошковые рентгеновские дифрактограммы СДГ состава: а – Ni/Al, б – Ni/[Al(95%) + Ce(5%)], в - Ni/[Al(90%) + Ce(10%)] (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

Анализируя данные дифрактограммы, можно заметить, что включение церия в гидроксидные слои не приводит к существенным изменениям слоистой структуры. Несколько мелких пиков на образце (в), как отмечалось ранее, принадлежат посторонней фазе. Тем не менее, следует отметить гораздо меньшую кристалличность у церийсодержащих СДГ, что согласуется с результатами других исследований [39, 71]. Данный факт представляется логичным, так как ионный радиус Ce^{3+} примерно в полтора раза больше, чем Ni^{2+} , и в два раза больше Al^{3+} . Поэтому внедрение церия приводит к структурным деформациям кристаллической решётки и значительному снижению кристалличности у допированных образцов. Отдельного рассмотрения заслуживают рефлексы, соответствующие базальным отражениям (110) и (113) (Рис. 3.8.).

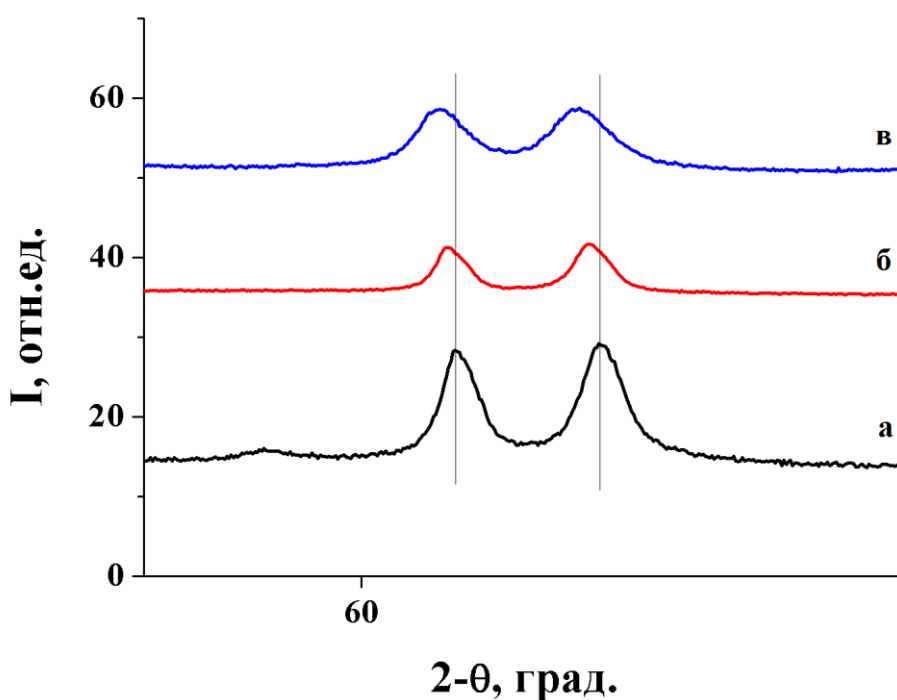


Рис. 3.8. Увеличенный вид пиков отражений (110) и (113) у СДГ состава: а – Ni/Al , б – $\text{Ni}/[\text{Al}(95\%) + \text{Ce}(5\%)]$, в - $\text{Ni}/[\text{Al}(90\%) + \text{Ce}(10\%)]$ (гидротермальный синтез, осадитель – $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$)

У образца (б) хорошо заметен сдвиг пиков в сторону уменьшения угла дифракции 2θ . С учётом данных элементного анализа, этот сдвиг может слу-

жить подтверждением изоморфного замещения ионов алюминия церием. В образце (в) сдвиг ещё заметней. В связи с присутствием в данном образце примесных соединений церия, оценить степень замещения ионов алюминия едва ли представляется возможным, а потому элементный анализ для него не проводился. Однако, по сдвигу пиков отражений (110) и (113) возможно предположить, что в образце (в) церий также встраивается в слоистую гидроталькитоподобную структуру. Причём степень замещение в нем, скорее всего выше, чем у образца (б), так как сдвиг сильнее. На этом основании можно предположить, что кристаллизация части церия в отдельную фазу связана с достижением предела изоморфного замещения, по крайней мере, в выбранных для синтеза условиях.

Таблица 3.2.

Параметры элементарной кристаллической ячейки некоторых образцов СДГ

	Параметры элементарной ячейки	
	a, Å	c, Å
Гидроталькит	3,04	22,90
Ni/Al	3,04	23,13
Ni/[Al(95%) + Ce(5%)]	3,04	23,15
Ni/[Al(90%) + Ce(10%)]	3,05	23,29

В таблице 3.2. приведены рассчитанные на основе рентгенофазового анализа параметры элементарной кристаллической ячейки некоторых полученных СДГ. Для сравнения приведены эти же параметры для гидроталькита, известные из литературных источников. Основными кристаллографическими характеристиками СДГ принято считать параметры *a* и *c*. Параметр *a* соответствует расстоянию между соседними катионами в бруситоподобном слое. Он численно равен удвоенному межплоскостному расстоянию отражения (110). Параметр *c* характеризует межслоевое расстояние. Он рассчитывается

как утроенная величина d наиболее интенсивного рефлекса, отвечающего плоскости (003). Величину межплоскостного расстояния d определяют по формуле Вульфа – Брэгга.

Так как ионный радиус Ce^{3+} заметно превышает ионные радиусы Ni^{2+} и Al^{3+} , предполагалось, что и расстояние между катионами увеличится. Однако анализ показал, что существенной разницы в параметре a между полученными церийсодержащими образцами и гидроталькитом не наблюдается. Учитывая, что и никель–алюминиевый образец имеет значение данного параметра, сходное со значением для гидроталкита, можно предположить, что содержания церия недостаточно, чтобы оказать заметное влияние на межкатионное расстояние.

Изменения в параметре c гораздо более отчётливы: наблюдается его рост с увеличением содержания церия. Данный факт может быть логично объяснён тем, что введение в структуру более крупных ионов церия приводит к увеличению межслоевого расстояния. Однако в таком случае странным становится то, что параметр a при этом не изменился.

Стоит отметить, что на параметр c оказывает влияние также соотношение катионов $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, особенно в СДГ со сходным катионным составом. Чем меньше данное соотношение, тем больше трёхзарядных катионов в структуре и, соответственно, тем больше требуется анионов для компенсации избыточного положительного заряда. Увеличение числа анионов в межслоевом пространстве может привести к росту электростатического взаимодействия и уменьшению параметра c . Для образца $\text{Ni}/[\text{Al}(90\%) + \text{Ce}(10\%)]$ элементный анализ не проводился и соотношение катионов в нем неизвестно. Исходя из того, что его синтез проводился в условиях, аналогичных условиям синтеза $\text{Ni}/[\text{Al}(95\%) + \text{Ce}(5\%)]$, разумно предположить, что и $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ в них будет сопоставимо. В таком случае рост параметра c может быть вызван увеличением содержания церия. Возможно также, что увеличение данного параметра в образце $\text{Ni}/[\text{Al}(90\%) + \text{Ce}(10\%)]$ связано с внедрением примесной фазы в межслоевое пространство.

Морфологию полученного образца СДГ состава Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.9 приведено его ПЭМ - изображение. Удалось определить, что полученное соединение представлено двумя типами частиц: пластинки неправильной формы, являющиеся характерными для слоистых двойных гидроксидов, и частицы близкой к гексагональной формы. Средний размер частиц составляет 67 нм.

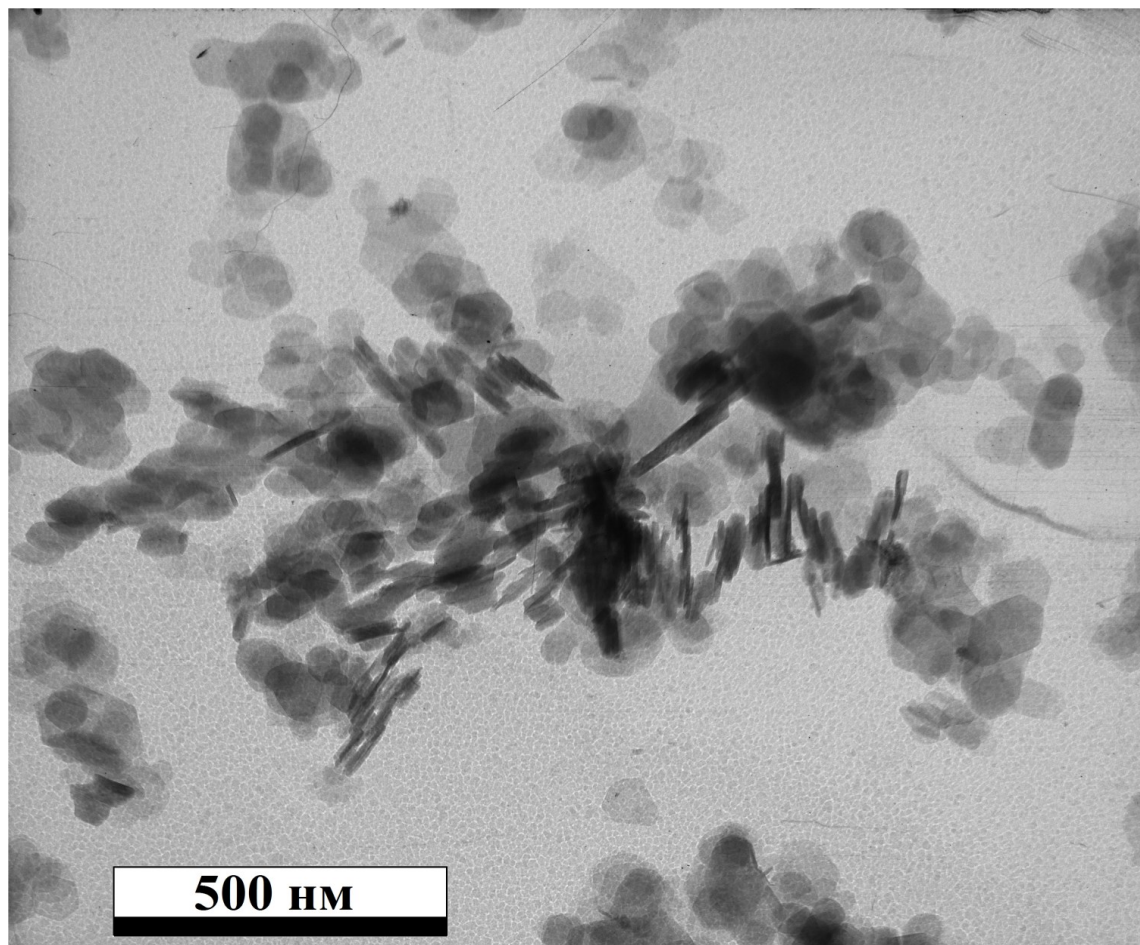


Рис. 3.9. ПЭМ-изображение образца Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

Для получения дополнительных сведений о строении образец СДГ состава Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] был проанализирован методом инфракрасной спектроскопии. Его ИК-спектр представлен на рисунке 3.10.

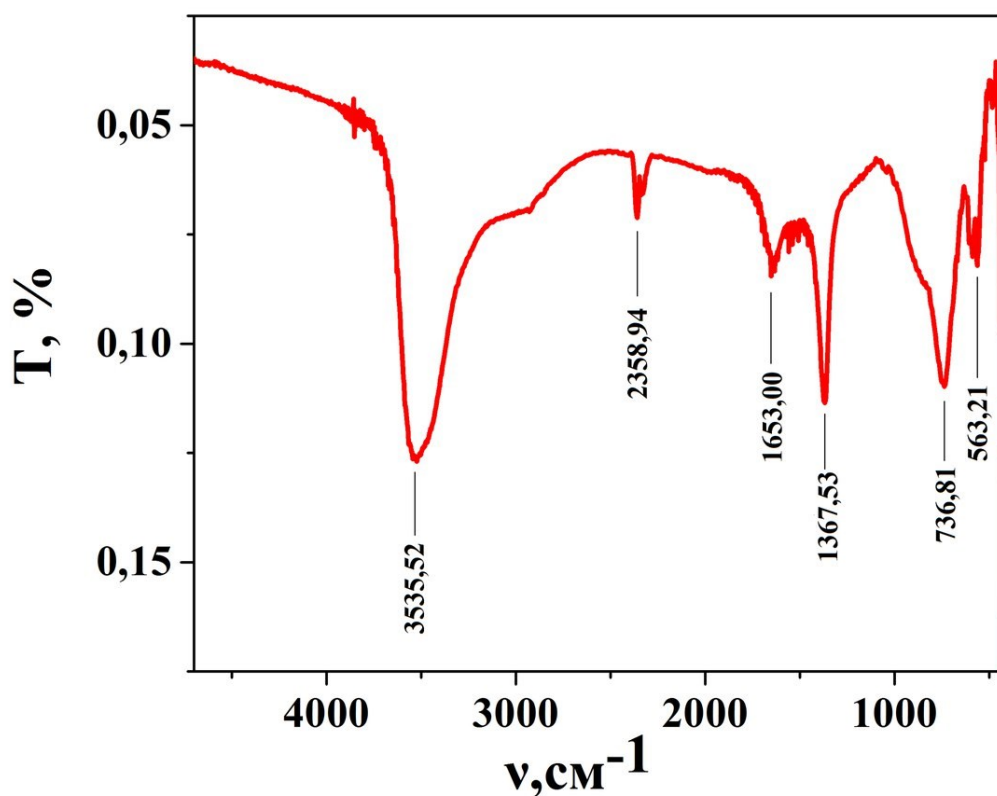


Рис. 3.10. ИК-спектр образца Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

Данный спектр является типичным для гидроталькитоподобных соединений. Так, пики на длинах волн 3536. 1653 и 1368 см⁻¹ можно соотнести с валентными колебаниями OH⁻ - групп в гидроксидном слое, деформационными колебаниями воды и колебаниями NO₃⁻ соответственно. Полосы поглощения в районе 800-700 см⁻¹ принадлежат колебаниям металл-кислород в кристаллической решетке СДГ. Пик на 2359 см⁻¹, скорее всего, принадлежит физически сорбированному CO₂.

Термическое поведение образца СДГ состава Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] было исследовано с помощью термического анализа: термогравиметрией (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Результат показан на рисунке 3.11.

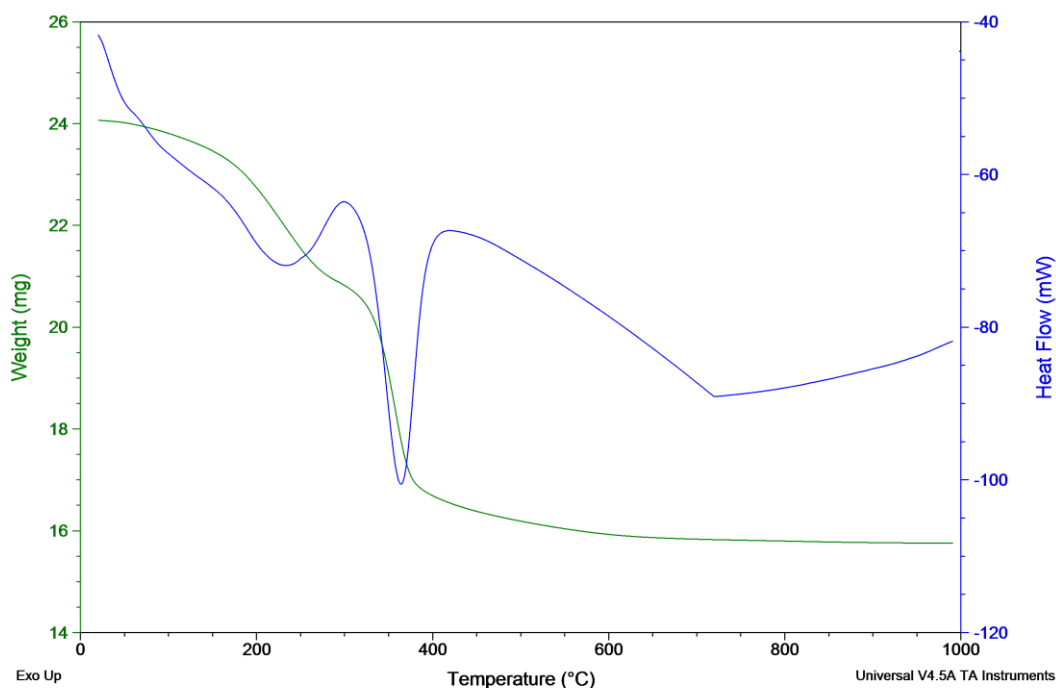


Рис. 3.11. Кривые ТГА-ДСК образца Ni/[Al(95%) + Ce(5%)] (гидротермальный синтез, осадитель – NaOH + Na₂CO₃)

На кривой термогравиметрического анализа хорошо видны две стадии потери массы: первая – 150 - 300°C, вторая – 300 - 450°C. На кривой ДСК ярко выражены два эндотермических эффекта, совпадающих с изменением массы образца. Можно предположить, что первый из них соответствует потере кристаллизационной воды из межслоевого пространства, а второй – разрушению гидроксидных слоёв бруситоподобной структуры. Подобные кривые являются достаточно типичными для слоистых двойных гидроксидов. Подъём кривой ДСК в районе 700°C может быть связан с усадкой образца.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы была разработана методика синтеза церийсодержащих слоистых двойных гидроксидов. С её помощью удалось получить хорошо окристаллизованные однофазные никель–алюминиевые и кобальт–алюминиевые СДГ со степенью замещения 5 атомных %. Результаты элементного анализа совместно с данными РФА позволяют утверждать, что происходит изоморфное замещение ионов Al^{3+} на Ce^{3+} в бруситоподобном слое СДГ. Тем не менее, метод требует дальнейшей работы по модификации и/или оптимизации условий синтеза. При увеличении степени замещения церия до 10 атомных % получить однофазный образец не удалось.

По результатам рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки. Установлено, что параметр c увеличивается при внедрении в гидроксидный слой ионов церия. На параметр a допирование существенного эффекта не оказывает.

Исследование морфологии СДГ состава $Ni/[Al(95\%) + Ce(5\%)]$ выявило, что образец представлен двумя типами частиц: пластинки неправильной формы и частицы, близкие к гексагональной форме.

Результаты термического анализа показали, что при нагревании синтезированный церийсодержащий образец ведёт себя типичным для СДГ образом: при 150 - 300°C происходит потеря кристаллизационной воды, а при 300 - 450°C - разрушение бруситоподобных слоёв.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications // *Catalysis Today*. 1991. V. 11. P. 173–301.
2. Evans D.G., Slade R.C.T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides // *Structure and Bonding*. 2006. V. 119. P. 1–87.
3. Moreira M. K. V., Pedro D. C. A., Glenn G. M., Marconcini J. M., Mattoso L. H. C. Brucite nanoplates reinforced starch bionanocomposites // *Carbohydrate Polymers*. 2013. V. 92. P. 1743–1751.
4. Xu Z. P., Zhang J., Adebajo M. O., Zhang H., Zhou C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives // *Applied Clay Science*. 2011. V. 53. №2. P. 139-150.
5. Mishra G., Dash B., Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials // *Applied Clay Science*. 2018. V. 153. P. 172–186.
6. Третьяков Ю.Д., Елисеев А.В., Лукашин А.В. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии*. 2004. Т.73. № 9. С. 974–998.
7. Rodnyi P.A., Khodyuk I.V. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review) // *Optics and Spectroscopy*. 2011. V. 111. №5. P. 776–785.
8. Lam S.-M., Sin J.-C., Abdullah A. Z., Mohamed A. R. Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review // *Desalination and water treatment*. 2012. V. 41. P. 131–169.
9. Hernandez-Gordillo A., Tzompantzi F., Gomez R. An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from ZnS(en)_{0,5} hybrid during the H₂ production in methanol–water solution // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 17002–17008.

10. Cho S. N., Gyawali G., Adhikari R., Kim T. H., Lee S. W. Microwave assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO–TNT composites // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. V. 145. P. 297–303.
11. Ahmed N., Shibata Y., Taniguchi T., Izumi Y. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc–copper–M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides // *Journal of Catalysis*. 2011. V. 279. P. 123–135.
12. Parida K. M., Baliarsingh N., Sairam Patra B., Das J. Copperphthalocyanine immobilized Zn/Al LDH as photocatalyst under solar radiation for decolorization of methylene blue // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 267. P. 202–208.
13. Mantilla A., Tzompantzi F., Fernandez J. L., Diaz Gongora J. A. I., Mendoza G., Gomez R. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts // *Catalysis Today*. 2009. V. 148. P. 119–123.
14. Suarez-Quezada M., Romero-Ortiz G., Suarez V., Morales-Mendoza G., Lartundo-Rojas L., Navarro-Ceron E., Tzompantzi F., Robles S., Gomez R., Mantilla A. Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts // *Catalysis Today*. 2016. V. 271. P. 213–219.
15. Beleke A. B., Mizuhata M. Electrochemical properties of nickel–aluminum layered double hydroxide/carbon composite fabricated by liquid phase deposition // *Journal of Power Sources*. 2010. V. 195. P. 7669–7676.
16. Wang Y.-G., Cheng L., Xia Y.-Y. Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution // *Journal of Power Sources*. 2006. V. 153. P. 191–196.
17. Liu X.-M., Zhang Y.-H., Zhang X.-G., Fu S.-Y. Studies on Me/Al-layered double hydroxides (M = Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49. P. 3137–3141.

18. Wang Y., Yang W., Zhang S., Evans D. G., Duan X. Synthesis and Electrochemical Characterization of Co–Al Layered Double Hydroxides // *Journal of Electrochemical Society*. 2005. V. 152. № 11. P. A2130–A2137.
19. Wang J., Song Y., Li Z., Liu Q., Zhou J., Jing X., Zhang M., Jiang Z. In Situ Ni/Al Layered Double Hydroxide and Its Electrochemical Capacitance Performance // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 6463–6467.
20. Gao Z., Wang J., Li Z., Yang W., Wang B., Hou M., He Y., Liu Q., Mann T., Yang P., Zhang M., Liu L. Graphene Nanosheet/Ni²⁺/Al³⁺ Layered Double-Hydroxide Composite as a Novel Electrode for a Supercapacitor // *Chemistry of Materials*. 2011. V. 23. P. 3509–3516.
21. Sarfraz M., Shakir I. Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices // *Journal of Energy Storage*. 2017. V. 13 P. 103–122.
22. Perez-Ramirez J., Ribera A., Kapteijn F., Coronado E., Gomez-Garcia C. J. Magnetic properties of Co–Al, Ni–Al, and Mg–Al hydrotalcites and the oxides formed upon their thermal decomposition // *Journal of Materials Chemistry*. 2002. V. 12. P. 2370–2375.
23. Giovannelli F., Zaghrioui M., Autret-Lambert C., Delorme F., Seron A., Chartier T., Pignon B. Magnetic properties of Ni(II)–Mn(III) LDHs // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 137. P. 55–60.
24. Li Q., Xing L., Lu X., Li N., Xu M. Magnetic properties of Mg/Co(II)–Al/Fe(III) layered double hydroxides // *Inorganic Chemistry Communications*. 2015. V. 52. P. 46–49.
25. Abellan G., Marti-Gastaldo C., Ribera A., Coronado E. Hybrid Materials Based on Magnetic Layered Double Hydroxides: A Molecular Perspective // *Accounts of Chemical Research*. 2015. V. 48 № 6. P. 1601–1611.
26. Wei M., Xu X., Wang X., Li F., Zhang H., Lu Y., Pu M., Evans D. G., Duan X. Study on the Photochromism of Ni–Al Layered Double Hydroxides Containing Nitrate Anions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. V. 2006. № 14. P. 2831–2838.

27. Takei T., Miura A., Kumada N. Soft-chemical synthesis and catalytic activity of Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with anions with different charge density // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2014. V. 2. P. 289–296.
28. Chowdhury P. R., Bhattacharyya K. G. Ni/Ti layered double hydroxide: Synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue // *Dalton Transactions*. 2015. V. 44. P. 6809–6824.
29. Kumar S., Isaacs M. A., Trofimovaite R., Durndell L., Parlett C. M. A., Douthwaite R. E., Coulson B., Cockett M. C. R., Wilson K., Lee A.F. P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO₂ photocatalytic reduction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 209. P. 394–404.
30. Faisal M., Ismail A. A., Ibrahim A. A., Bouzid H., Al-Sayari S. A. Highly Efficient Photocatalyst Based on Ce Doped ZnO Nanorods: Controllable Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 229. P. 225–233.
31. Rezaei M., Habibi-Yangjeh A. Microwave-assisted preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as an efficient photocatalyst // *Materials Letters*. 2013. V. 110. P. 53–56.
32. Kannadasan N., Shanmugam N., Cholan S., Sathishkumar K., Viruthagiri G., Poonguzhali R. The effect of Ce⁴⁺ incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles // *Materials Characterization*. 2014. V. 97. P. 37–46.
33. Chang C.-J., Lin C.-Y., Hsu M.-H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. V. 45. № 4. P. 1954–1963.
34. Li F. B., Li X. Z., Hou M. F., Cheah K. W., Choy W. C. H. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in

- aqueous suspension for odour control // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 285. P. 181–189.
35. Coronado J. M., Maira A. J., Martinez-Arias A., Conesa J. C., Soria J. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002. V. 150. P. 213–221.
36. Xie Y., Yuan C. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 46. P. 251–259.
37. Rodrigues E., Pereira P., Martins T., Vargas F., Scheller T., Correa J., Del Nero J., Moreira S. G. C., Ertel-Ingrisch W., De Campos C. P., Gigler A. Novel rare earth (Ce and La) hydrotalcite like material: Synthesis and characterization // *Materials Letters*. 2012. V. 78. P. 195–198.
38. Yan H., Wang J., Zhang Y., Hu W. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 678. P. 171–178.
39. Zhang Y., Liu J., Li Y., Yu M., Yin X., Li S. Enhancement of Active Anti-corrosion via Ce-doped Zn-Al Layered Double Hydroxides Embedded in Sol-Gel Coating on Aluminum Alloy // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2017. V. 32. № 5. P. 1199–1204.
40. Wang X., Chen Y., Zhou H., Zhang K. Structure and photoluminescence of a new binary Mg/Tb layered double hydroxide // *Applied Clay Science*. 2017. V. 150. P. 184–191.
41. Chibwe K., Jones W. Synthesis of Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides via Calcined Precursors // *Chemistry of Materials*. 1989. V. 1. № 5. P. 489–490.
42. Chibwe K., Jones W. Intercalation of Organic and Inorganic Anions into Layered Double Hydroxides // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1989. № 14. P. 926–927.

43. He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D. G., Duan X. Preparation of Layered Double Hydroxides // *Structure and Bonding*. V. 119. P. 89–119.
44. Mohapatra L., Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. V. 4. № 28. P. 10744–10766.
45. Li K., Kumada N., Yonesaki Y., Takei T., Kinomura N., Wang H., Wang C. The pH effects on the formation of Ni/Al nitrate form layered double hydroxides (LDHs) by chemical precipitation and hydrothermal method // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. V. 121. P. 223–229.
46. Miyata S. The Syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ // *Clays and Clay Minerals*. 1975. V. 23. № 5. P. 369–375.
47. Miyata S., Okada A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$ // *Clays and Clay Minerals*. 1977. V. 25. № 1. P. 14–18.
48. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // *Clays and Clay Minerals*. 1983. V. 31. № 4. P. 305–311.
49. Marcedo Neto O. R., Ribeiro N. F. P., Perez C. A. C., Schmal M., Souza M. M. V. M. Incorporation of cerium ions by sonication in Ni–Mg–Al layered double hydroxides // *Applied Clay Science*. 2010. V. 48. P. 542–546.
50. Constantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R. New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterization and Properties of the Obtained Materials // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1998. V. 1998. № 10. P. 1439–1446.
51. Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.-P. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction – control of size and morphology // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. V. 13. № 8. P. 1988–1993.

52. Han Y., Liu Z.-H., Yang Z., Wang Z., Tang X., Wang T., Fan L., Ooi K. Preparation of Ni²⁺-Fe³⁺ Layered Double Hydroxide Material with High Crystallinity and Well-Defined Hexagonal Shapes // Chemistry of Materials. 2008. V. 20. № 2. P. 360–363.
53. Matijevic E. Preparation and Properties of Uniform Size Colloids // Chemistry of Materials. 1993. V. 5. № 4. P. 412–426.
54. Wu X., Ci C., Du Y., Liu X., Li X., Xie X. Facile synthesis of NiAl-LDHs with tunable establishment of acid-base activity sites // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 211. P. 72–78.
55. Колесник И. В., Елисеев А. А. Химические методы синтеза наноматериалов. М., 2011. 41 с.
56. Joy M., Iyengar S. J., Chakraborty J., Ghosh S. Layered double hydroxide using hydrothermal treatment: morphology evolution, intercalation and release kinetics of diclofenac sodium // Frontiers of Materials Science. 2017. V. 11. № 4. P. 395–408.
57. Zhang Y. Hydrothermal synthesis of Ni-Fe layered double hydroxide with high crystallinity using homogeneous precipitation method // Advanced Materials Research. 2013. Vols. 821-822. P. 1313–1316.
58. Guan X., Li H., Luo S., Liu X., Zhang J. Influence of LiAl-layered double hydroxides with 3D micro-nano structures on the properties of calcium sulphoaluminate cement clinker // Cement and Concrete Composites. 2016. V. 70. P. 15–23.
59. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 435–453.
60. Benito P., Herrero M., Labajos F. M., Rives V. Co-Containing LDHs Synthesized by the Microwave-Hydrothermal Method // Materials Science Forum. 2006. Vols. 514-516. P. 1241–1245.

61. Zhao Y., Xiao F., Jiao Q. Controlling of morphology of Ni/Al-LDHs using microemulsion-mediated hydrothermal synthesis // *Bulletin of Materials Science*. 2008. V. 31. № 6. P. 831–834.
62. Chang Z., Evans D., Duan X., Boutinaud P., de Roy M., Forano C. Preparation and characterization of rare earth-containing layered double hydroxides // *Journal of Physics and Chemistry*. 2006. V. 67. P. 1054–1057.
63. Fornasari G., Gusi S., Trifiro F., Vaccari A. Cobalt Mixed Spinels as Catalysts for the Synthesis of Hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1987. V. 26. № 8. P. 1500–1505.
64. Rives V., Prieto O., Dubey A., Kannan S. Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites // *Journal of Catalysis*. 2003. V. 220. P. 161–171.
65. Kannan S, Swamy C. S. Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites // *Catalysis Today*. 1999. V. 53. P. 725–737.
66. Unnikrishnan R., Narayanan S. Metal containing layered double hydroxides as efficient catalyst precursors for the selective conversion of acetone // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999. V. 144. P. 173–179.
67. Zhang F., Zhang X., Hao Z., Jiang G., Yang H., Qu S. Insight into the H₂S selective catalytic oxidation performances on well-mixed Ce-containing rare earth catalyst derived from MgAlCe layered double hydroxide // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. V. 342. P. 749–757.
68. Tichit D., Medina F., Coq B., Dutartre R. Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides // *Applied Catalysis A: General*. 1997. V. 159. P. 241–258.
69. Zumreoglu-Karan B., Ay A. N. Layered double hydroxides – multifunctional nanomaterials // *Chemical Papers*. 2012. V. 66. № 1. P. 1–10.
70. Khan S. B., Asiri A. A., Akhtar K., Rub M. A. Development of electrochemical sensor based on layered double hydroxide as a marker of environ-

- mental toxin // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 30. P. 234–238.
71. Singha S., Sahoo M., Parida K. M. Chemoselective oxidation of primary alcohols catalysed by Ce(III)-complex intercalated LDH using molecular oxygen at room temperature // Dalton Transactions. 2011. V. 40. P. 11838–11844.