

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «БЕЛГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» (НИУ «БелГУ»)

На правах рукописи



НЕСТРОЙНАЯ ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лебедева О. Е.

Белгород – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Общая характеристика слоистых двойных гидроксидов и их структура.....	11
1.2 Состав слоистых двойных гидроксидов.....	17
1.3 Методы синтеза слоистых двойных гидроксидов.....	20
1.4 Свойства слоистых двойных гидроксидов.....	29
1.5 Области применения слоистых двойных гидроксидов.....	33
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1 Исходные реагенты для синтеза СДГ.....	40
2.2 Методы синтеза слоистых гидроксидов.....	40
2.2.1 Методика соосаждения при переменном рН.....	41
2.2.2 Метод соосаждения с гидротермальной обработкой.....	43
2.2.3 Метод соосаждения с микроволново-гидротермальной обработкой....	44
2.3 Физико-химические методы анализа СДГ.....	44
2.3.1 Методика рентгенофазового анализа.....	44
2.3.2 Методика термического анализа.....	45
2.3.3 Методика изучения цикла дегидратации-регидратации.....	46
2.3.4 Методика просвечивающей электронной микроскопии.....	46
2.3.5 Методика изучения элементного состава.....	46
2.3.6 Методика изучения изменения фазового состава образцов.....	47

2.3.7	Методика регистрации инфракрасных спектров.....	47
2.3.8	Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	48
2.3.9	Изучение прикраевой области рентгеновских спектров поглощения.....	49
2.3.10	Методика определения магнитной восприимчивости.....	49
2.3.11	Методика определения текстурных свойств слоистых гидроксидов.....	50
2.3.12	Методика изучения сорбционных свойств.....	50
2.3.13	Методика температурно-программированного восстановления.....	51
2.3.14	Методика температурно-программированной десорбции CO ₂	51
2.3.15	Методика изучения адсорбции CO ₂ методом in situ DRIFT.....	52
2.3.16	Методика изучения каталитических свойств СДГ и продуктов их термодеструкции в реакции гидрирования CO ₂	53
2.3.17	Методика изучения механизма реакции метанирования методом in situ DRIFT.....	54
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....		55
3.1	Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядный катион никеля.....	56
3.1.1	Идентификация структуры и фазового состава никельсодержащих СДГ.....	57
3.1.2	Элементный состав никельсодержащих СДГ.....	67
3.1.3	Изучение состояния никеля в образцах СДГ.....	69
3.1.4	Изучение структуры никельсодержащих СДГ методом ИК-спектроскопии.....	73
3.1.5	Изучение термической стабильности никельсодержащих СДГ.....	75

3.1.6 Фазовые превращения при термической обработке и поведение в цикле дегидратации-регидратации.....	79
3.1.7 Изучение температурно-программированного восстановления никельсодержащих СДГ.....	84
3.1.8 Никельсодержащие СДГ как прекурсоры катализаторов метанирования диоксида углерода.....	88
3.2. Синтез и идентификация структуры кобальтжелезосодержащих слоистых гидроксидов.....	98
3.2.1 Состав и структура MgCo/AlFe-СДГ.....	99
3.2.2 Изучение элементного состава мультикатионных СДГ.....	110
3.2.3 Термическая стабильность мультикатионных СДГ.....	111
3.2.4 Изучение температурно-программированного восстановления мультикатионных СДГ.....	122
3.2.5 Изучение магнитных свойств мультикатионных СДГ.....	124
3.2.6 Изучение сорбционных свойств мультикатионных СДГ.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СДГ – слоистые двойные гидроксиды;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;

ВРФА – высокотемпературный рентгенофазовый анализ;

ИК-спектры – инфракрасные спектры;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ТПВ – температурно-программированное восстановление;

Кк – Конго красный;

ТПД-СО₂ – температурно-программированная десорбция углекислого газа.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Развитие технологий вызывает постоянно растущий спрос на новые материалы, обладающие заданными свойствами и характеристиками. Высокоперспективными соединениями в этом отношении являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ). СДГ характеризуются широкими пределами варьирования как катионного, так и анионного составов. Наличие у слоистых двойных гидроксидов легко перестраиваемой межслоевой структуры, анионообменных свойств, термической стабильности, «эффекта памяти» и возможности восстановления чистых металлов из структуры СДГ способствует формированию и развитию специфических электрических, магнитных, каталитических, сорбционных свойств. В результате СДГ уже находят применение в качестве катализаторов и прекурсоров катализаторов, адсорбентов и анионообменников, носителей лекарственных и гербицидных препаратов, элементов биосенсоров, нанореакторов, наноконтейнеров для таргетной доставки лекарств, материалов для суперконденсаторов и т.д. Области использования СДГ продолжают быстро расширяться. В связи с этим синтез и исследование свойств новых слоистых двойных гидроксидов являются актуальными. Магистральной тенденцией последнего пятилетия в области синтеза СДГ является получение соединений сложного состава, включающих четыре и более катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-29-12103-МК «Создание магнитных регенерируемых сорбционноактивных материалов на основе гидроталькитоподобных соединений») и в рамках совместной программы Министерства науки и высшего образования РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) «Михаил Ломоносов» (грант «Стабилизация Ni(III) в структуре слоистых двойных гидроксидов. Каталитические свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих Ni(III) и /или продуктов их термической обработки»). Часть экспериментальных данных получена на базе Института катализа им. Лейбница Ростокского университета (ФРГ).

Степень разработанности темы исследования. О высоком интересе к слоистым двойным гидроксидам свидетельствует ускоренный рост публикаций,

связанных с их синтезом и изучением свойств. Биметаллические СДГ со структурой гидроталькита, содержащие в своем составе ионы металлов триады железа, изучены весьма подробно и описаны в многочисленных источниках. В том числе, ранее на кафедре общей химии НИУ «БелГУ» были получены и охарактеризованы магний-железные и магний-алюминий-железные СДГ (Воронцова О.А., Лебедева О.Е., 2008), СДГ, содержащие кобальт в степенях окисления +2 и +3 (Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е., 2012).

Однако в информации об СДГ, содержащих элементы триады железа, имеется существенный пробел: отсутствуют данные о слоистых двойных гидроксидах, в состав которых входит никель в степени окисления +3.

Еще одним перспективным, но недостаточно изученным аспектом является получение слоистых двойных гидроксидов, содержащих два или три элемента триады железа одновременно в различных сочетаниях, с различными степенями окисления. Так, на момент постановки настоящего исследования данные об СДГ, в состав которых входят кобальт +2 и железо +3, в открытых источниках отсутствовали.

Цель работы синтез новых представителей слоистых двойных гидроксидов класса гидроталькита и установление закономерностей изменения физико-химических свойств слоистых гидроксидов при замене в структуре гидроталькита трехзарядного иона алюминия на трехзарядный ион никеля, либо одновременной замене двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия на двухзарядный ион кобальта и трехзарядный ион железа, соответственно.

Задачи работы:

- Разработка физико-химических основ синтеза слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита, содержащих трехзарядные ионы никеля в бруситоподобном слое;
- Разработка подходов к воспроизводимому синтезу слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита с катионным составом $MgCo/AlFe$;
- Установление катионного и фазового составов, оценка морфологии частиц, получение спектральных характеристик синтезированных слоистых гидроксидов;

изучение поведения синтезированных слоистых двойных гидроксидов при термической обработке, в цикле дегидратации-регидратации и в процессе термопрограммированного восстановления водородом;

- Оценка каталитических свойств никельсодержащих СДГ и продуктов их термических и восстановительных превращений в качестве катализаторов реакции метанирования;

- Определение магнитных и сорбционных свойств кобальтжелезных образцов.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы тремя различными методами и охарактеризованы слоистые двойные гидроксиды состава $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot nH_2O$. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено значение степени окисления никеля в синтезированных образцах, равное +3. Установлены параметры кристаллической ячейки, поведение при термической обработке, способность к восстановлению слоистой структуры после цикла дегидратации-регидратации. Изучена способность никеля к восстановлению из структуры СДГ в потоке водорода.

Впервые синтезированы тремя различными методами и охарактеризованы слоистые двойные гидроксиды состава $(Mg+Co)_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3) \cdot nH_2O$. Установлены фазовый состав, параметры кристаллической ячейки СДГ, поведение при термической обработке, способность к восстановлению слоистой структуры после цикла дегидратации-регидратации. Охарактеризованы магнитные свойства и адсорбционная активность образцов по отношению к анионному красителю.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы определяется получением новых соединений никеля в степени окисления +3, расширяющих знания о химических свойствах этого элемента. Полученные результаты свидетельствуют о возможности стабилизации нестабильной степени окисления никеля в структуре слоистых двойных гидроксидов.

Практическая значимость работы заключается в разработке методик и выборе оптимальных методов и условий для получения новых перспективных

материалов, способных выступать в качестве магнитных сорбентов и прекурсоров катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимальные условия получения однофазных слоистых двойных гидроксидов класса гидроталькита, содержащих в своей структуре трехзарядные ионы никеля;

- катионные и фазовые составы СДГ, величины параметров кристаллической решетки и морфология частиц;

- данные о термических превращениях, способности к восстановлению в токе водорода, поведению в цикле дегидратации-регидратации для слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядные ионы никеля;

- данные о влиянии условий синтеза на физико-химические характеристики слоистых двойных гидроксидов, содержащих никель $+3$;

- информацию о каталитической активности исходных и прокаленных Ni^{3+} -СДГ в реакции гидрирования CO_2 и данные о влиянии состава образца на каталитическую активность;

- методики получения однофазных слоистых двойных гидроксидов класса гидроталькита, одновременно содержащих в своей структуре двухзарядный ион кобальта и трехзарядный ион железа, а также методики получения систем того же состава, содержащих, наряду с СДГ, магнитную фазу;

- данные о магнитных свойствах и сорбционной активности по отношению к анионному красителю Конго красному для магнитных композитов на основе кобальтжелезных СДГ.

Личный вклад автора заключается в изучении и анализе литературных источников, разработке экспериментальных методик, подборе оптимальных условий проведения эксперимента, проведении экспериментальных исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, участии в подготовке публикаций. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач работы. Общее планирование работы и обсуждение результатов выполнены под руководством д.х.н., профессора Лебедевой О.Е.

Апробация результатов работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII European Congress on Catalysis «EuropaCAT- XII», Kazan, 2015; 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, Moscow, 2018; International conference on clay science and technology «Euroclay 2019», Paris, 2019; Всероссийский интернет-симпозиум с международным участием «Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке» Chemopolys 2020, Воронеж, 2020; IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Казань, 2021; XII International Conference on chemistry of young scientists Mendeleev 2021, Saint Petersburg, 2021; «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», Москва, 2021; IV международный симпозиум «Innovations in Life Sciences», Белгород, 2022; VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции», Суздаль, 2022.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 10 тезисов и материалов конференций.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 276 наименований. Материал работы изложен на 172 страницах, содержит 67 рисунков и 22 таблицы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая характеристика слоистых двойных гидроксидов и их структура

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) - класс природных и синтетических неорганических соединений со сложной специфической слоистой структурой, обладающих общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_{16}]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы металлов, входящие в состав бруситоподобного слоя, окруженные OH^- группами, A^{n-} – анионы, как неорганические, так и органические, располагающиеся в межслоевом пространстве, компенсируя положительный заряд бруситовых слоев, x - доля трехвалентных катионов, замещающих двухвалентные катионы, m – число молекул воды из межслоевого пространства [1-3]. К классу СДГ относят природные минералы, входящие в надгруппу гидроталькита и ряд других надгрупп.

Гидроталькит, давший название надгруппе, – это магний-алюминиевый гидрокарбонат, химическая формула которого имеет следующий вид: $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$. Согласно официальной номенклатуре в надгруппу гидроталькита входят 42 минерала, выделенных в 8 отдельных групп: гидроталькита, квинтинита, фужерита, вудвардита, глаукокеринита, вермландита, куальстибита, гидрокалюмита (Таблицы 1.1-1.2) [4]. Природные минералы и синтетические соединения со структурой гидроталькита также в литературе часто называют «анионными глинами» или гидроталькитоподобными соединениями.

Таблица 1.1 - Природные минералы класса слоистых двойных гидроксидов группы гидроталькита и квинтинита [4]

Название группы	Минералы	Формула	Политип	Пространственная группа	a, Å	c, Å
Гидроталькит	Гидроталькит	$Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.065	23.07
	Манассеит		2H	$\bar{R}3m$	3.06	15
	Пироуарит	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$	6R	$\bar{R}3m$	6.19	46.54
	Сьегренит		2H	$\bar{R}3m$	3.113	15.61
	Стихтит	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.09	23.19
	Барбертонит		2H	$\bar{R}3m$	3.085	15.52
	Мекснерит	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}](OH)_2 \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.046	22.93
	Иованит	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.1183	24.11
	Дроиноит	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$	6R	$\bar{R}3m$	6.206	46.18
	Вудалит	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}]Cl_2 \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.102	24.11
	Десаутельсит	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.114	24.39
	Таковит	$Ni_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$	3R	$\bar{R}3m$	3.0290	22.59
	Реевесит	$(Ni_{16.69}Fe_{0.83}Mg_{0.41}Co_{0.07})Fe_{6.00}(OH)_{48}(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$	6R	$\bar{R}3m$	6.164	45.54
Квинтинит	Куинтинит	$Mg_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot 3H_2O$	2H	$P\bar{6}2m$	5.283	15.15
			3T	$P3_1I2$	10.751	22.71
	Хармарит	$Mn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot 3H_2O$	2H	$P6_322$	10.985	15.10
			3T	$P3_1I2$	10.985	22.63
	Каресит	$Fe_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot 3H_2O$	3T	$P3_1I2$	10.805	22.48
	Закагнаит	$Zn_4Al_2(OH)_{12}[CO_3] \cdot 3H_2O$	2H	$\bar{R}3m$	3.073	15.11
			3R	$\bar{R}3m$	3.0662	22.62
Хлормагалюминит	$Mg_4Al_2(OH)_{12}Cl_2 \cdot 3H_2O$	2H	$P6_3/mcm$	5.29	15.46	
Комблаинит	$[(Ni_{4.07}Co_{1.93}(OH)_{12})(CO_3)_{0.68}(OH)_{0.56} \cdot 6.61H_2O]$	3R	$\bar{R}3m$	3.038	22.79	

Таблица 1.2 - Природные минералы класса слоистых двойных гидроксидов различных групп [4]

Название группы	Минералы	Формула	Поли тип	Пространственная группа	a, Å	c, Å
Фужерит	Фужерит	$\text{Fe}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3R	$R\bar{3}m$	3.17	22.7
	Мессбауэрит	$\text{Fe}_6\text{O}_4(\text{OH})_8\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3R	$R\bar{3}m$	3.079	22.25
Вудвардит	Вудвардит	$[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4) \cdot 2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3R	$P\bar{3}$	3.00	27.3
	Цинковудвардит	$(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1T	$P\bar{3}$	3.063	8.91
			3R	$R\bar{3}m$	3.065	25.42
Хонессит	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}](\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3R	$R\bar{3}m$	3.083	25.8	
Глаукокеринит	Глаукокеринит	$[(\text{Zn}, \text{Cu})_{4.98}\text{Al}_{3.02}(\text{OH})_{16}](\text{SO}_4)_{1.47}(\text{OH})_{0.08} \cdot 9 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	R	$R\bar{3}$	3.057	32.52
	Гидрохонессит	$\text{Ni}_{5.55}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{2.35}(\text{OH})_{16}(\text{SO}_4)_{1.18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1T	$P\bar{3}$	3.09	10.80
	Мунткейтит	$[(\text{Mg}_9\text{Fe}_3)(\text{OH})_{24}]\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_{3.5} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2H	$P\bar{3}$	10.698	22.54
Вермландит	Вермландит	$[\text{Mg}_7\text{Al}_2(\text{OH})_{18}][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2H	$P\bar{3}c1$	9.303	22.57
	Шигаит	$[\text{Mn}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3R	$R\bar{3}$	9.512	33.07
	Никишерит	$[\text{Fe}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3R	$R\bar{3}$	9.347	33.00
	Карчевскит	$[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}]\text{Sr}_2(\text{CO}_3)_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_3\text{O})_5$	2T	P	16.0556	25.66
Куальстибит	Куальстибит	$\text{Cu}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	1T	$P\bar{3}$	9.15	9.745
	Цинкалстибит	$\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	1T	$P\bar{3}$	5.327	9.792
Гидрокалюмит	Гидрокалюмит	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{OH})_{1.56}(\text{CO}_3)_{0.22} \cdot 4 \cdot 76\text{H}_2\text{O}$	R	$R\bar{3}c$	5.765	46.98
	Кузелит	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	R	$R\bar{3}$	5.76	53.66

СДГ обладают структурой, сходной со структурой природного минерала брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$. В структуре брусита слои состоят из элементарных октаэдрических ячеек, в центре которых находятся катионы Mg^{2+} , окруженные шестью OH^- группами (рис.1.1). Гидроксогруппы ориентированы перпендикулярно слоям, а связь между слоями осуществляется за счет водородных связей [1-3, 5].

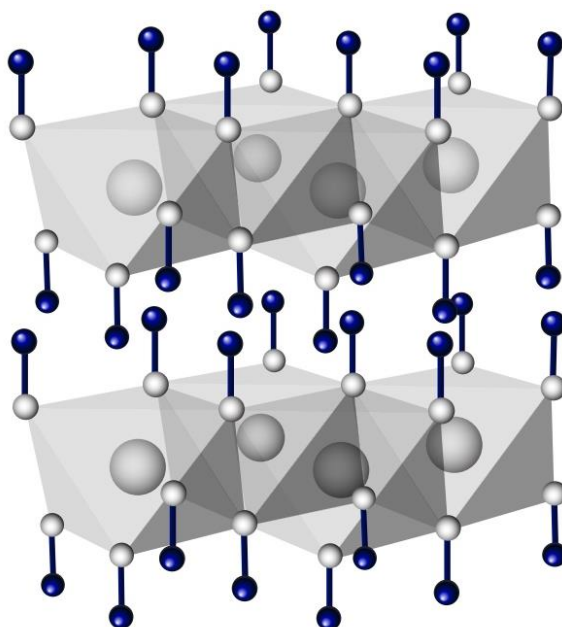


Рисунок 1.1. Структура брусита

В структуре магний-алюминиевого гидроталькита в бруситоподобных слоях катионы Mg^{2+} частично замещаются на катионы Al^{3+} , за счет чего образуется избыточный положительный заряд гидроксидных слоев, компенсируемый наличием в межслоевом пространстве отрицательно заряженных карбонат-анионов. Помимо анионов, в пространстве между гидроксидными слоями также располагается различное количество молекул воды, стабилизирующих структуру гидроталькита и способствующих формированию различных политипов [1-3]. Электростатическое взаимодействие между слоями и анионами межслоевого пространства стабилизируют структуру.

Структура слоистых двойных гидроксидов устойчива к изменению в широких пределах как размеров, так и количества катионов и анионов. Количество анионов в межпакетном пространстве напрямую зависит от стехиометрического соотношения $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$. Варьирование отношения двухвалентных и трехвалентных

катионов металлов приводит к изменению положительного заряда бруситоподобных слоев, и, как следствие, оказывает влияние на количество анионов, способных его компенсировать. Соответственно, с ростом положительного заряда слоев происходит и увеличение концентрации анионов, в результате чего образуется структура с более плотной упаковкой. Однако следует отметить, что на расстояние между слоями влияет не только количество, но и размер, и ориентация анионов, а также особенности их взаимодействия с гидроксидными группами. Существует предположение, что отрицательно заряженные частицы стремятся расположиться в межслоевом пространстве либо перпендикулярно, либо в два слоя параллельно гидроксильным группам, тем самым минимизируя расстояние между соседними слоями и увеличивая площадь соприкосновения анионов с бруситоподобным слоем. Однако частицы в межслоевом пространстве могут располагаться неупорядоченно, а водородные связи постоянно и быстро образовываться и разрываться, поэтому природа межслоевого взаимодействия представляется достаточно сложной, а именно: она включает в себя комбинацию электростатических эффектов и водородных связей [3].

Гидроталькитоподобные СДГ относятся к соединениям, кристаллизующимся преимущественно в гексагональной сингонии. Соответственно, элементарная ячейка СДГ характеризуется двумя основными параметрами a и c . Параметр a описывает расстояние между соседними катионами в бруситоподобном слое, а параметр c соответствует расстоянию между соседними металгидроксидными слоями. Численное значение параметров рассчитывается по результатам рентгенофазового анализа. Так, параметр a отвечает удвоенному значению межплоскостного расстояния для рефлекса, относящегося к плоскости (110) ($a=2d_{(110)}$), а параметр c равен утроенному значению d для рефлекса, соответствующего плоскости (003) ($c=3d_{(003)}$) [1, 3].

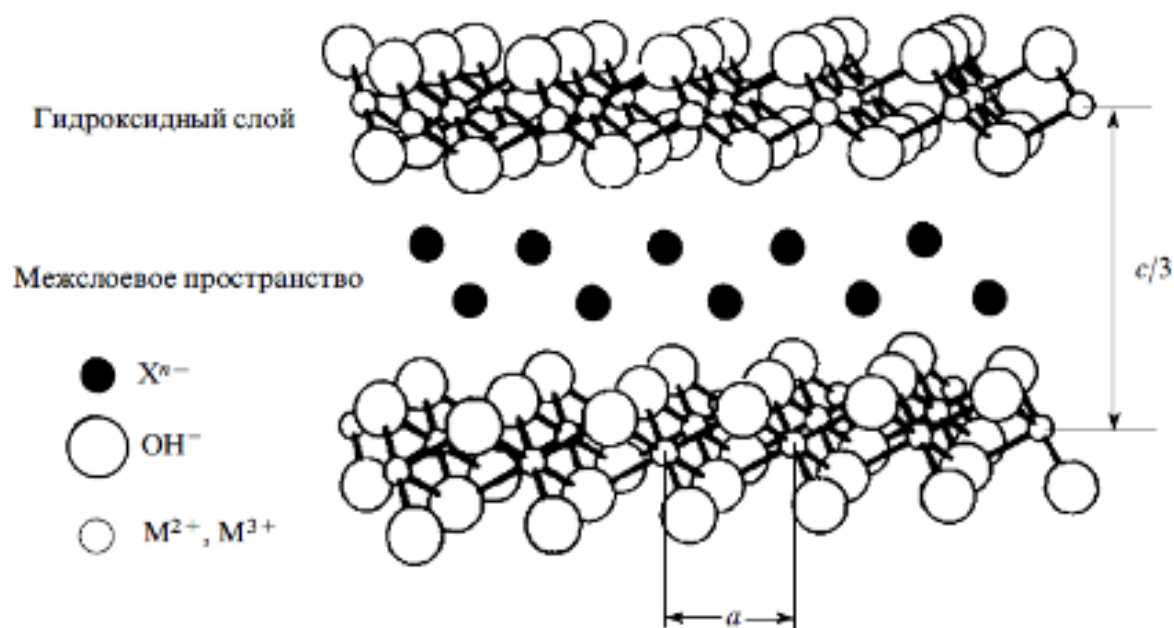


Рисунок 1.2. Схематическое представление структуры слоистых двойных гидроксидов [5]

Известно, что СДГ способны образовывать политипы, то есть структуры, обладающие различной последовательностью упаковки схожих слоев. Минералы надгруппы гидроталькита являются изоструктурными и образуют две группы политипов $3R$ (тригональная с ромбической решёткой Браве) и $2H$ (гексагональная). Ромбоэдрическая и гексагональная модификации отличаются друг от друга последовательностью укладки слоев гидроксидов металлов, имеющих 3-слойную и 2-слойную периодичность соответственно. Так, природные минералы манассеит и гидроталькит, имеющие идентичный состав $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$, являются политипами. Манассеит состоит из двух слоев $2H_1$ с гексагональной симметрией, а гидроталькит состоит из трех слоев $3R_1$ с ромбоэдрической симметрией. Межслоевое пространство обоих политипов характеризуется тригональным расположением карбонат-ионов [4, 6].

К важным характеристикам кристаллических структур СДГ относят не только тип упаковки слоев, но и упорядоченность распределения двух- и трехвалентных катионов металлов в бруситоподобном слое и анионов в межслоевом пространстве. В основном, межслоевое пространство отличается высокой степенью разупорядоченности.

1.2 Состав слоистых двойных гидроксидов

Слоистые двойные гидроксиды являются широко исследуемым классом соединений. К настоящему времени получено и изучено большое количество двух- (таблица 1.3) и мультиметаллических (таблица 1.4) синтетических соединений со структурой гидроталькита, отличающихся катионным и/или анионным составами, а также мольным соотношением металлов в бруситоподобном слое [7-116]. Стехиометрическое соотношение $M^{2+}:M^{3+}$ может изменяться в пределах от 1 до 4. Однако наиболее характерны для класса гидроталькитов соотношения 3:1 и 2:1. Как правило, 3:1 в большей степени присуще синтетическим СДГ, когда для природных минералов чаще встречается 2:1.

Известно, что при синтезе СДГ в качестве двухзарядных катионов использовали Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cd^{2+} , причем этот список не исчерпывающий, а в роли трехзарядных катионов встречаются Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} , ионы РЗЭ и др. Следует отметить, что также были синтезированы и образцы слоистых двойных гидроксидов, в структуру которых входили катионы металлов с зарядом 1+ и 4+ (таблица 1.5) [105-116].

К настоящему времени получено немало представителей класса СДГ, в структуру которых интеркалированы катионы металлов триады железа. Чаще всего это производные гидроталькита, где магний, либо алюминий частично заменены на один из элементов триады, например, $MgCo/Al$ -СДГ, $MgNi/Al$ -СДГ [117], $Mg/AlFe$ -СДГ [118]. Встречаются также варианты полного замещения магний и/или алюминия, например, Zn/Fe -СДГ [119], Co/Al -СДГ [120] и др. Относительно более редки попарные сочетания металлов триады, например, $Fe(II)/Fe(III)$ -СДГ [121], Ni/Fe -СДГ [122], Ni/Co -СДГ [123] и другие.

Ранее на кафедре общей химии синтезированы и подробно охарактеризованы СДГ состава Mg/Fe , $Mg/AlFe$ [124], $MgCo/Al$ и $Mg/AlCo$ [125].

К моменту начала настоящего исследования единственным известным нам упоминанием о синтезе четырехметаллических $MgCo/AlFe$ СДГ была работа [126], в которой отражен сам факт, но не охарактеризованы структура и свойства СДГ (за

исключением магнитных). Публикации о слоистых двойных гидроксидах, содержащих в структуре никель (III), нам неизвестны.

В структуре гидроталькитоподобных соединений помимо катионного состава варьируют и анионный. Размер и ориентация анионов, как уже отмечалось, влияют на размер межслоевого пространства СДГ, а тип анионов влияют на свойства материалов. Так, различные типы неорганических и органических анионов могут использовать во время синтеза СДГ. Анионный состав соединений класса гидроталькита можно изменять, прибегая к методу анионного обмена. В качестве неорганических анионов широко используют кислородсодержащие анионы (CO_3^{2-} [96], NO_3^- [74], SO_4^{2-} [13, 26], HPO_4^- [55, 94], ClO_4^- [47]) и галогениды (F^- [127], Cl^- [119], Br^- [47]), а в роли органических встречаются анионы карбоновых [18, 128] и аминокислот [129], фосфонаты и алкилсульфаты [24, 88, 130, 131].

Таблица 1.3 - Примеры биметаллических слоистых гидроксидов

M^{2+}	M^{3+}	Литература	M^{2+}	M^{3+}	Литература
Mg	Al	[7-20]	Cu	Al	[39-45]
	Fe			Cr	
	Ga			Fe	
	Cr		Co	[38, 46-51]	
	Co		Fe		
Ni	Co	[21-38]	Ca	Al	[52-58]
	Al			Fe	
				La	
			Zn	Al	[59-70]
				Fe	
	Cr				
	Co				

Таблица 1.4 - Мультиметаллические слоистые двойные гидроксиды

M^{2+}	M^{3+}	Литература	M^{2+}	M^{3+}	Литература
Zn, Ni	Al	[71-72]	Co, Ni	Fe	[91]
Cu, Mg		[73-74]	Zn, Cu		[92]
Mg, Co		[75-78]	Mg, Cu		[93]
Mg, Zn		[79-82]	Zn, Mg		[94]
Mg, Ni, Co		[83]	Cu, Co		[95]
Mg, Cu,		[84]	Cu, Zn	Cr	[96-97]
Ni, Mg		[85]	Ni, Zn	Fe	[98]
Mg, Zn,		[86]		Ti	[99]
Co			Zn	Al, In	[100]
Co, Zn		[87]	Mg	Al, Y	[101]
Cu, Zn	[88-89]	Ni	Al, Ce	[102, 103]	
Mg	Al, La	[90]		Co	[104]
			Cu, Mg	Ce	[74]

Таблица 1.5 - Биметаллические слоистые двойные гидроксиды, содержащие катионы металлов с нетипичными зарядами

M^+	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	Литература
Li	-	Al	-	[105-107]
-	Zn	Al	Zr	[108-109]
-	Cu, Ni	-	Sn	[110]
	Zn	Al		[111]
	Mg	Fe	Zr	[112]
-	Zn	Al	Ti	[113, 114]
-		-		[115]
-	Co	-	Si, Zr	[116]

1.3 Методы синтеза слоистых двойных гидроксидов

К настоящему моменту известно большое количество методов, используемых для синтеза слоистых двойных гидроксидов. Однако наиболее широко и часто используемым способом до сих пор остается метод соосаждения.

Метод соосаждения

Метод соосаждения подразумевает непосредственное осаждение гидроксолей из раствора солей необходимых металлов с помощью раствора-осадителя [20, 24, 26]. В качестве раствора-осадителя чаще всего используют водный раствор чистого гидроксида натрия или же раствор NaOH в смеси с Na₂CO₃ [33, 41, 63, 83, 92, 118, 120, 122]. Так же иногда в роли осадителя применяют раствор аммиака [21] или мочевины [31, 80, 123].

Применение метода соосаждения способствует получению материалов, характеризующихся однофазностью и высокой степенью окристаллизованности. Однако структура и фазовый состав образцов также напрямую зависят и от правильно подобранных условий синтеза. В качестве основных параметров синтеза приняты:

- pH среды,
- время и температура старения,
- концентрация катионов металлов,
- молярное отношение M²⁺/M³⁺ [23, 33, 34, 40, 42, 132].

Известно, что pH среды имеет существенное влияние на формирование однофазной слоистой структуры, на размер удельной площади поверхности, а также на кристалличность образцов. Синтез методом соосаждения проводят как при постоянном, так и при переменном значениях pH. Соосаждение при постоянном pH подразумевает одновременное добавление растворов солей и раствора-осадителя, обладающего постоянной величиной pH. Напротив, соосаждение при переменном pH предполагает добавление раствора-осадителя в раствор солей, что приводит к изменению значения pH реакционной смеси в интервале 7-11.

Влияние значения рН на формирование структуры СДГ было описано, например, в работах авторов [132], изучавших синтез СДГ состава CuAl-СДГ и ZnAl-СДГ при разных значениях рН. Авторами было обнаружено, что образование фазы гидроталькита с неодинаковыми катионным и анионным составами происходит при различных значениях рН. В работе [132] показано, что формирование фазы гидроталькита для образца ZnAl-СДГ из нитратных солей происходит при рН=8, а с повышением значения рН формируется посторонняя фаза ZnO. Напротив, для получения однофазных образцов того же состава из сульфатов цинка и алюминия значение рН увеличивается до 10, а при меньших значениях рН образуются многофазные соединения, не относящиеся к классу гидроталькитов. Авторы установили, что при рН=7 продуктами соосаждения являются $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ [132], а при рН>12 происходит растворение $Al(OH)_3$ с образованием $(Al(OH)_4)^-$ и производных и производных тетрагидроксоалюмината натрия ($NaAlO_2$ и $Na[Al(OH)_4]$) [132]. Следует отметить, что для получения однофазного магний-алюминиевого гидроталькита необходимое значение рН=10.

Этап старения также считается одним из важнейших этапов при синтезе СДГ методом соосаждения. Определяющими факторами на данном этапе являются время и температура старения. Именно от этих условий напрямую зависит кристалличность образцов. Так, в работах авторов [133-134] было изучено влияние времени старения на формирование однофазных и хорошо окристаллизованных MgAl-СДГ. Синтез MgAl гидроталькитов проводили при температуре 100°C в течение 2, 6 и 13 часов [133], а также при температуре 90°C в течение 2, 4, 6, 8 и 12 часов [134]. По результатам рентгенофазового анализа было показано, что с ростом времени старения осадков рефлексы на дифрактограммах становятся более узкими и интенсивными, что говорит об увеличении степени кристалличности. В ходе исследования было установлено, что для получения хорошо окристаллизованных MgAl-СДГ достаточно шести часов при более высокой температуре и восьми часов – при более низкой, что было определено по результатам РФА. Показано, что для образца с температурой старения 100°C интенсивности сигналов, отвечающих фазе гидроталькита, перестают изменяться при старении образцов больше 6 часов.

Также была изучена зависимость формирования кристаллической структуры MgAl-СДГ от температуры старения. В своей работе авторы [133] проводили старение образцов в течение 6 часов, изменяя температуру в интервале от 40 до 100°C. Как и ожидалось, повышение температуры старения способствует образованию структуры, обладающей высокой кристалличностью. Одновременно зафиксировано некоторое увеличение размеров элементарной кристаллической ячейки. Авторы выдвинули предположение, что именно температура старения оказывает больший положительный эффект на формирование однофазной структуры, чем время старения.

В работах [135] было показано, что кристалличность образцов также находится в прямой зависимости от концентрации солей металлов, вводимых при синтезе. Концентрацию солей варьировали от 0,003 до 0,3 М. Оказалось, что при добавлении солей, общая концентрация которых близка 0,3 М, образуются аморфные соединения, включающие посторонние фазы. Однако можно отметить, что данное условие также зависит от катионного состава гидроталькитоподобных соединений.

Наряду с концентрацией на формирование структуры СДГ, ее кристалличность и однофазность влияет и соотношение катионов двух- и трехвалентных металлов. Как упоминалось ранее, для синтетических СДГ наиболее характерно соотношение M^{2+}/M^{3+} равное 3:1. Однако в ряде работ описаны методы синтеза СДГ, в которых соотношение металлов варьировалось в интервале от 1 до 5. Оказалось, что хорошо окристаллизованные структуры можно получить при разных отношениях двухвалентных металлов к трехвалентным. Так, показано, что для синтеза хорошо окристаллизованных образцов состава CuAl-СДГ наиболее подходящим соотношением M^{2+}/M^{3+} оказалось 1:1 [132, 136], а для ZnAl-СДГ 3:1 [132]. Из представленных экспериментальных данных видно, что для СДГ данного состава увеличение отношения M^{2+}/M^{3+} приводит к разрушению структуры гидроталькита и появлению посторонних фаз в виде оксидов металлов и шпинелей. В свою очередь для MgAl-, FeAl-, CoAl-СДГ и др. к лучшим результатам соотношение 3:1. Соответственно, можно сделать вывод, что при

синтезе СДГ нового состава соотношение металлов необходимо подбирать, непосредственно опираясь на катионный состав.

Метод соосаждения, безусловно, считается основным методом синтеза СДГ. Однако при этом он также характеризуется рядом существенных недостатков. Основными из них являются длительность процесса осаждения и возникновение градиента pH, приводящего к снижению качества полученных образцов. В результате того, что добавление раствора-осадителя происходит постепенно, концентрация реагентов, так же, как и значение pH, меняется. Вне зависимости от скорости добавления и перемешивания, в момент добавления осадителя (NaOH или NaOH+Na₂CO₃) значение pH изменяется неравномерно по всему объему суспензии, что приводит к низкой кристалличности образцов. В свою очередь длительность процесса осаждения главным образом влияет на неоднородность зародышеобразования и рост кристаллов. Как правило, частицы, образующиеся на начальном и конечном этапах осаждения, значительно различаются за счет разницы во времени созревания. Обычно в начале осаждения происходит образование наиболее крупных агломератов. Однако за время осаждения происходит не только агломерация частиц, но и разрушение, и созревание Оствальда. Вследствие чего контролировать рост и распределение частиц по всему объему образца не представляется возможным, что также затрудняет получение продуктов одинакового качества и количества.

Как варианты решения данной проблемы, были предложены альтернативные методы синтеза СДГ.

Специфические методы синтеза СДГ

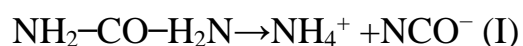
Duan и др. разработали метод, суть которого заключается в разделении этапов зародышеобразования и старения (separate nucleation and aging steps, SNAS) [137, 138]. Согласно данной методике, на первом этапе происходит очень быстрое смешивание реагентов при помощи коллоидной мельницы (скорость вращения 3000 об / мин в течение 2 минут), а далее следует отдельная стадия старения (100 °С в течение 13 ч). В своей работе ученые проводили синтез MgAl-CO₃-СДГ методом соосаждения при постоянном pH и методом SNAS. В результате

оказалось, что образцы, полученные новым методом, обладают более высокой кристалличностью и меньшим размером кристаллов.

Abelló and Pérez Ramírez [139] был разработан еще один метод диспергирования и осаждения в потоке (in-line dispersion-precipitation, ILDP), который осуществляли путем проведения быстрого осаждения в непрерывном режиме с использованием микрореактора с энергичным перемешиванием и линейным контролем pH. Время осаждения и перемешивания варьировали в интервале 1-36 сек. В результате синтеза получали хорошо окристаллизованные образцы СДГ с размерами частиц от 3,9-11 нм. Более высокой кристалличностью обладали образцы, синтезированные за более длительное время.

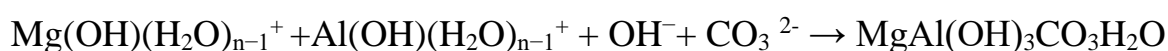
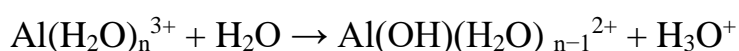
Метод гомогенного осаждения с использованием мочевины

Известно, что для синтеза СДГ в качестве осадителей используют не только щелочи. Достаточно распространенным методом синтеза СДГ, позволяющим получать образцы с узким распределением частиц по размерам, является метод гомогенного осаждения с использованием мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) в качестве осаждающего агента. Преимущество использования карбамида заключается в том, что его гидролиз протекает достаточно медленно, что приводит к низкой степени перенасыщения раствора во время осаждения. Карбамид относится к слабым брэнстедовским основаниям ($\text{pK}_b = 13,8$), хорошо растворимым в воде. При комнатной температуре водные растворы мочевины очень устойчивы, и гидролиз практически не протекает. Однако скорость гидролиза резко возрастает с изменением температуры. В основном, гидролиз карбамида идет в 2 стадии. Обе стадии легко контролируются изменением температуры реакции [140]:



Известно, что при температуре выше 60 °C происходит постепенный гидролиз мочевины до гидроксида аммония, что способствует гомогенному осаждению. Зачастую перед синтезом карбамид подвергают предобработке при температуре 100 °C, тем самым ускоряя процесс гидролиза. В результате чего, непосредственно синтез СДГ проводят при комнатной температуре.

В работе [141] сравнивали синтез магний-алюминиевых слоистых двойных гидроксидов методом соосаждения при постоянном рН и гидролизом карбамида. Оказалось, что образцы, полученные гидролизом мочевины, характеризуются однородной дисперсностью и легче поддаются промыванию от посторонних примесей. Авторами предложены следующие схемы протекания процесса:



Данный метод, например, уже был использован для синтеза двух- и трехметаллических СДГ следующего состава: MAl-CO_3 -СДГ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$), Mg/AlLa -СДГ [90], Li/Al -СДГ [142], Zn/Al -СДГ [143], NiCo/Al -СДГ [144], MgCo/Al -СДГ [144], Co/Al -СДГ [145] и др. Все образцы характеризуются высокой степенью кристалличности и большими размерами частиц.

Важное место среди методов синтеза СДГ занимают методы, основанные на поведении материалов в цикле «дегидратация-регидратация» и анионообменных свойствах СДГ.

Метод синтеза СДГ анионообменным способом

Метод, основанный на «эффекте памяти» часто используется для синтеза СДГ [146, 147]. Преимуществом данного метода является возможность интеркалировать любых катионов и анионов в структуру СДГ, тем самым генерируя необходимые свойства. Данный метод позволяет внедрять в структуру СДГ крупные органические анионы. Однако зачастую образцы, синтезированные методом регидратации, обладают низкой степенью кристалличности. Для получения новых соединений прокаленные образцы СДГ (смешанные оксиды) помещают в водный раствор, содержащий необходимые катионы или анионы. Процесс достижения равновесия в растворах при комнатной температуре занимает от 30 минут и до нескольких суток. Как правило, анионообменные реакции проводят в нейтральных средах (рН 7 и выше), где соответствующая кислота полностью депротонирована. Помимо водных растворов, анионообменные реакции проводят из водно-спиртовых и водно-формамидных растворов, а в редких

случаях даже и из растворов органических растворителей, содержащих избыточное содержание интеркалируемых ионов.

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод считают важным и очень эффективным методом синтеза СДГ. Обычно его проводят при повышенных температуре и давлении. Кроме того, при гидротермальном синтезе варьируют время реакции, температуру старения и давление, тем самым регулируя морфологию и размеры частиц СДГ. Так, изменение температуры улучшает реакцию способность реагентов, их растворимость и скорость диффузии, что способствует формированию однофазных, высокодисперсных, наноразмерных образцов СДГ, обладающих высокой степенью кристалличности и правильной гексагональной формой частиц.

На данный момент известно о растущем применении гидротермального метода для синтеза СДГ различного состава. Так, в работе [148] для получения фотокатализатора ZnTi-СДГ применяли гидротермальный метод с использованием поверхностно-активных веществ. Таким способом были синтезированы гибридные материалы ZnTi-СДГ-PVP, ZnTi-СДГ-ЦТАБ, ZnTi-СДГ-P-123. Во время синтеза хлорид титана, нитрат цинка, мочевины и ПАВ растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. После этого суспензию переносили в автоклав и выдерживали двое суток при температуре 130 °С. Далее осадки отмывали и высушивали при температуре 60 °С. В результате были получены монокристаллические слои, повышающие адсорбционную способность относительно видимого света, и, как следствие, улучшающие фотокаталитическую активность образцов. С помощью гидротермального метода были синтезированы нанокompозитные материалы на основе СДГ (Fe-Cu-СДГ)/биоуголь [149], ультратонкие нанослои СДГ NiMn-СДГ [150], трехмерные соединения V-Ni₃S₂@NiCo-LDH со структурой ядро-оболочка [151] и многие другие.

В настоящее время в качестве метода синтеза СДГ также используют непрерывный гидротермальный метод. Данный метод позволяет значительно сократить время зародышеобразования и способствует образованию наноразмерных хорошо окристаллизованных частиц. В ходе синтеза раствор солей

металлов подается в реактор, в то время как раствор-осадитель нагревают до необходимой температуры. Далее горячий раствор-осадитель также подают в реактор, где при определенных температуре и давлении происходит зародышеобразование, после чего образец фильтруют и отправляют в сушильный шкаф. В условиях данного метода синтеза основными параметрами, влияющими на кристалличность, размер частиц и величину площади удельной поверхности, являются температура, давление и концентрация осадителя (NaOH).

Так, в своей работе Ian Clark [152] с соавторами проводили синтез Ca_2Al -СДГ непрерывным гидротермальным методом. Особый интерес вызвало изучение температуры, давления и концентрации NaOH как факторов, влияющих на скорость зародышеобразования, а также на изменение размеров частиц и величин удельной площади поверхности образцов. Синтез кальций-алюминиевого СДГ проводили в температурном интервале 75-200 °С, давление варьировали в промежутке от 50-200 бар, а концентрацию раствора-осадителя изменяли в пределах 0,1-1 М. В ходе работы установлено, что оптимальным сочетанием параметров является низкая температура/высокое давление/ низкая концентрация NaOH (низкое значение pH). Именно при таких условиях возможно быстрое зародышеобразование и формирование однофазных, хорошо окристаллизованных образцов с наиболее высокой удельной площадью поверхности. Данный метод считают перспективным, экономически и энергетически выгодным. Однако необходимо отметить, что синтезированные этим методом образцы обладают весьма низкими значениями удельной поверхности (3,8-6,47 м²/г), что может ограничить их использование в качестве катализаторов и адсорбентов.

Механохимический метод

Все более распространенным для синтеза СДГ становится механохимический метод. Данный метод предполагает активацию сухих солей и щелочей непрерывным смешиванием и растиранием при помощи высокоэнергетической шаровой мельницы. Принцип метода механохимического синтеза заключается в использовании механической энергии для индуцирования

химических реакций или индуцирования изменений в структуре и свойствах материалов с целью получения новых соединений.

Использование механохимического метода обусловлено относительно низкой стоимостью, простотой в эксплуатации и отсутствием отходов. Однако образцы, синтезированные данным методом, иногда характеризуются низкой кристалличностью и широким распределением частиц по размерам. Так, в работе [153] образцы Ag/Zn-Al-СДГ были получены с использованием данного метода. $\text{CH}_4\text{O}_5\text{Zn}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и серебро измельчали и перемешивали, после чего переносили в колбу и заливали небольшим количеством воды, выдерживая при постоянном перемешивании в течение 4 часов. В результате происходило полное поглощение воды, и образец не нуждался в дополнительной сушке. Полученные СДГ обладали низкой кристалличностью, но проявили себя в качестве хороших фотокатализаторов. Szabados et al. синтезировали CaAl-слоистые двойные гидроксиды с различными интеркалированными анионами в межслоевом пространстве (CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- и I^-), используя механохимический и ультразвуковой методы [154]. Все полученные образцы обладали высокой кристалличностью, а частицы имели правильную гексагональную форму.

В работе [155] авторами описан мягкий механохимический метод синтеза композитного материала на основе СДГ- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{M}(\text{II})\text{-Fe}$, заключающийся в том, что оба компонента композита механохимически синтезируются одновременно в одном реакционном объеме. Синтез проводили при механической обработке смеси твердых солей $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} — \text{Mg}, \text{Ni}$), $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ с твердым гидроксидом натрия с последующей промывкой продуктов реакции водой. Показано, что полученные нанодисперсные композиты обладают высокой удельной поверхностью и могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых сорбентов для глубокой очистки водных растворов от соединений $\text{As}(\text{III})$.

Микроволновый метод

Микроволновый метод синтеза считается одним из перспективных методов. Основными преимуществами микроволнового метода является высокая скорость синтеза и энергосбережение. Образцы, синтезированные в условиях

микроволновой обработки, характеризуются равномерным распределением частиц по размерам, высокой кристалличностью и однофазностью. К настоящему времени уже получено значительное количество соединений разного состава при помощи микроволнового метода [156, 157]. Авторами при помощи микроволнового метода синтеза был получен ряд трехметаллических NiCuCr-СДГ с различным атомным содержанием никеля, меди и хрома. Соли металлов осаждали избытком раствора щелочи, после чего следовал этап старения под воздействием микроволнового излучения при температуре 50 °С в течение 60 минут. В результате были синтезированы однофазные материалы, проявляющие электрокаталитические свойства в реакции окисления воды.

В последнее время стало очень востребованным использование микроволнового синтеза для получения суперконденсаторов на основе СДГ со структурой «flower ball» [158-159].

С целью получения образцов СДГ, обладающих более высокой удельной площадью поверхности и хорошо окристаллизованными кристаллитами, начали использовать комбинированные методы синтеза. Так, описано применение следующих комбинаций: соосаждение с последующей гидротермальной обработкой, соосаждение с микроволново-гидротермальной обработкой, гомогенный метод с гидротермальной обработкой, механохимический метод с гидротермальной обработкой и др. Комбинирование методов позволяет получать образцы с улучшенными качествами и свойствами.

1.4 Свойства слоистых двойных гидроксидов

Слоистые двойные гидроксиды благодаря особенностями своей структуры обладают рядом специфических свойств. Наиболее важными свойствами СДГ являются:

- высокая анионообменная емкость,
- термостабильность,

-способность к восстановлению структуры после цикла дегидратация-регидратация,

-основность,

-большая удельная площадь поверхности.

Однако в зависимости от катионного состава слоистые двойные гидроксиды могут проявлять и специфичные свойства, такие как магнитные, оптические, электрические, каталитические, люминесцентные и т.д.

Анионообменная емкость

Важным в практическом отношении свойством СДГ является их высокая анионообменная способность. Как уже отмечалось, избыточный положительный заряд бруситоподобных слоев СДГ компенсируется анионами, присутствующими в межслоевом пространстве. Связь металл-гидроксидных слоев и анионов имеет электростатическую природу, поэтому возможен анионный обмен. Интеркаляция анионов в межслоевое пространство происходит как напрямую во время синтеза СДГ, так и во время последующих контактов с растворами, содержащими анионы. Количество анионов, которое возможно интеркалировать в структуру СДГ, зависит от соотношения M^{2+}/M^{3+} , а пространственное расположение анионов - еще и от их размеров и количества молекул воды в межслоевом пространстве. На анионообменную способность образцов влияют температура, pH среды, химический состав слоев. Установлено, что двухзарядные анионы с легкостью вытесняют из межслоевого пространства однозарядные анионы.

В многочисленных экспериментах показано, что между положительно заряженными гидроксидными слоями СДГ могут располагаться:

-неорганические анионы (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и др.);

-органические анионы (карбоксилаты, фосфонаты, алкилсульфаты, бензоаты и др.);

-биологические соединения (ДНК, аминокислоты, ферменты, витамины, пептиды).

Известно, что сложнее всего анионному обмену из межслоевого пространства подвергаются карбонаты, что объясняется высокой степенью их

средства с гидроксидными слоями. Использование СДГ в карбонатной форме приводит к преимущественной адсорбции анионов и молекул на поверхности материалов. Однако комбинированное поглощение анионов как в межслоевом пространстве, так и на внешней поверхности образцов полностью не исключается. В связи с этим анионный обмен в основном проводят для образцов СДГ в нитратной форме [160, 161].

Например, в работе [162] авторы изучали механизм поглощения гумусовых и фульвокислот образцами СДГ в хлоридной и нитратной формах. Как оказалось, процесс поглощения идет за счет лигандного обмена в межплоскостном пространстве и адсорбции на внешней поверхности материалов. Для качественного сравнения был использован образец идентичного состава в карбонатной форме. Авторами показано, что для данной серии образцов в карбонатной форме поглощение кислот идет непосредственно на внешней поверхности СДГ.

Оценивать степень интеркаляции ионов в структуру СДГ можно при помощи современных методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, инфракрасная и рамановская спектроскопии. На дифрактограммах РФА информацию о внедрении анионов больших размеров фиксируют по смещению рефлексов плоскостей (003) и (006) в область более низких углов, а также и по увеличению межплоскостных расстояний для тех же сигналов. При удачной интеркаляции анионов ИК- и Раман-спектры видоизменяются, появляются новые сигналы, отвечающие функциональным группам внедрившихся анионов.

Основность

Важным свойством слоистых двойных гидроксидов является их основность. Основные свойства материалов зависят как от структуры и состава образцов [163-165], так и от условий синтеза и термической обработки [166]. В качестве основных центров СДГ могут выступать как гидроксильные анионы, так и сильные Льюисовские центры $O^{2-}-M^{n+}$, причем первые относятся к гидратированным формам СДГ, а вторые – к дегидратированным.

Из литературных источников известно, что наибольшей основностью обладают СДГ в карбонатной форме. Однако природа катионов также вносит

определенный вклад в изменение основных свойств образцов. Так, замещение ионов Al^{3+} на Ga^{3+} способствуют увеличению силы основных центров [167, 168], а внедрение Cr^{3+} и Fe^{3+} , напротив, способствует понижению основных свойств [169]. Также вклад вносит и отношение Mg/Al , с ростом которого увеличивается число основных центров.

Восстановление структуры после цикла дегидратации-регидратации

Процесс дегидратации СДГ предполагает деструкцию слоистой структуры СДГ за счет удаления межслоевых анионов и молекул воды, а также ОН-групп из бруситоподобных слоев при термической обработке. Специфической способностью образцов СДГ является возможность восстановления слоистой структуры после термической деструкции при погружении в водные растворы, содержащие различные анионы. Данное свойство также называют «эффектом памяти», регидратацией, реконструкцией или обратной реструктуризацией [125, 170-174]. Восстановление структуры происходит путем диссоциативной сорбции воды, образующей бруситовые слои, с последующей интеркаляцией молекул воды и анионов в межслоевое пространство.

Благодаря способности СДГ к регидратации возможно получение материалов различного анионного состава. В основном на регидратацию СДГ оказывает влияние температура термической обработки. При высоких температурах прокаливания происходит формирование устойчивых шпинельных фаз, которые очень сложно или вообще не реструктурируются.

Термическая стабильность

Термическая стабильность является подробно изученным свойством СДГ. Известно, что слоистые двойные гидроксиды способны сохранять свою структуру при достаточно высоких температурах. Однако стабильность зависит от катионного состава образцов. Для многих синтетических СДГ в диапазоне температур 300-400°C структура СДГ сохраняется, но кристалличность образцов падает. При температуре 400-600 °С, как правило, образуются смеси оксидов, а при более высоких температурах выкристаллизовываются шпинельные фазы [96, 144, 175].

Способность к восстановлению

Наличие у СДГ легко перестраиваемой слоистой структуры позволяет восстанавливать металлы бруситоподобного слоя в токе водорода. Способность к восстановлению наиболее часто изучают методом температурно-программированного восстановления [176-179]. Изучена способность катионов триады железа Co^{3+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} к восстановлению до металлических Co^0 , Ni^0 и Fe^0 . Было отмечено, что восстановление металлов происходит при достаточно высоких температурах. Данный факт можно объяснить тем, что параллельно восстановлению катионов идет термическая деструкция образцов, а при температуре выше 450°C начинает формироваться шпинельная фаза, которая и осложняет процесс восстановления [180].

Некоторые специфические свойства СДГ обусловлены особенностями их состава. Например, в результате анионообменной интеркаляции поликислот в межпакетное пространство у СДГ генерируются несвойственные им кислотные свойства, а совместное присутствие катионов кобальта и железа способствуют появлению магнитных свойств.

1.5 Области применения слоистых двойных гидроксидов

Слоистые двойные гидроксиды находят все новые области применения, что объясняется разнообразием ряда СДГ, наличием легко перестраиваемой структуры, невысокой стоимостью и легкостью получения. СДГ предлагается применять как в чистом виде, так и форме композитов.

Слоистые двойные гидроксиды используют в качестве адсорбентов, катализаторов и прекурсоров катализаторов органических реакций, фото-и электрокатализаторов, в качестве нанореакторов, осетелей для адресной доставки лекарств, материалов для суперконденсаторов и т.д.

Эти материалы предлагается применять в качестве сорбентов для очистки сточных и сельскохозяйственных вод от загрязнителей и токсичных металлов. Они проявили себя как хорошие сорбенты по отношению к селену, мышьяку [155],

свинцу [181], хрому и радиоактивному урану (VI) [85, 182, 183]. Как показано в работе [184], ионы с Cr (VI) в составе отлично адсорбируются не только на образцах Mg-Al, Ni-Al и Zn-Cr, но и на продуктах их термической деструкции, а ионы As (V) на образце MgFe-СДГ [185], As (III) - и на в Fe₃O₄@MgNi(II)-Fe(III) – СДГ [155].

СДГ также проявили себя как перспективные сорбенты для адсорбции органических загрязнителей [85, 186- 189]. Их успешно используют в качестве сорбентов для удаления из воды как N,N-диметиланилина, 2-хлорфенола, додецилбензенсульфоната, полистерол-сульфоната [190,191].

Сорбционная способность образцов СДГ была изучена по отношению к гербицидам и пестицидам [187, 189, 192, 193, 194]. Так, в публикации [192] авторы изучали процесс сорбции нитрофенолов, 2,4-динитрофенолов и 2-метил-4,6-динитрофенолов из водных растворов на MgAl-СДГ, а 2,4-дихлорфеноксиксусная кислоту адсорбировали на образце Zn/Al-CL-СДГ.

СДГ могут выступать не только в качестве сорбентов для пестицидов и гербицидов, но и в качестве их носителей. Гибридные материалы СДГ-гербицид (пиклорам, МЦПА, 2,4-дихлорфеноксиксусная кислота) были синтезированы тремя разными способами: соосаждением, регенерацией и ионным обменом [192]. Показано, что комплексные материалы обладают такой же высокой активностью, как и чистые гербициды. Однако степень загрязнения почв после использования гибридных материалов значительно меньше.

Известно, что гидроталькит обладает антацидными свойствами, что позволяет использовать его в качестве лекарственного препарата при проблемах ЖКТ. Было выявлено, что СДГ обладают высокой биосовместимостью. В настоящее время слоистые двойные гидроксиды стали активно применяться в качестве носителей лекарственных препаратов с пролонгированным действием. Благодаря легко перестраиваемой структуре и гибкому межслоевому пространству в структуру СДГ удастся интеркалировать огромные молекулы белков, ферментов, лекарственных препаратов и даже вирусы. В результате гидроталькит служит защитной матрицей для интеркалируемых молекул, что позволяет уберечь их от

преждевременных химических и биологических воздействий [195- 199]. Во время транспортировки лекарственного препарата в организме человека постепенно разлагается защитная матрица (структура СДГ), тем самым позволяя сохранить и доставить действующие вещества в первоначальном количестве и виде.

На данный момент известно, что СДГ используют в качестве матрицы для противораковых лекарств [200]. Методом анионного обмена в межслоевое пространство СДГ интеркалируют фолиевую кислоту и метотрексат, которые используют при лечении различных форм рака [200]. В силу того, что период полураспада метотрексата совсем короткий, для лечения необходимо применять слишком высокие дозы, что является очень опасным из-за возможности интоксикации организма. Интеркаляция данных препаратов в межслоевое пространство СДГ защищает их от деструкции в процессе транспортировки, тем самым продлевая их действие.

Различными научными группами изучена интеркаляция широко известных препаратов диклофенак, цефазолин, ибупрофен, индометацин, амоксицилин и различных нестероидных противовоспалительных средств [201]. Данные лекарства в чистом виде в сопоставимой степени оказывают положительные и отрицательные воздействия на организм человека. Было показано, что гидроталькиты не только доставляют лекарства, а еще позволяют снижать побочные эффекты и негативное влияние на организм. Помимо транспортировки, СДГ также используют для стабилизации и защиты витаминов группы А, С и Е от воздействия света и температуры [202, 203].

Известно, что при помощи анионообменного метода на основе СДГ получают гибридные материалы, выступающие в качестве антимикробных биоматериалов. Так на данный момент существуют упоминания о следующих материалах: бензилпенициллин-СДГ, Ag- СДГ, бензоат-СДГ, Zn-Ti-СДГ [204 - 208].

Слоистые двойные гидроксиды используют в качестве фото- и электрокатализаторов. Технология фотокаталитической деградации загрязнителей заключается в том, что органические загрязнители могут быть полностью

разрушены до диоксида углерода, неорганических солей и воды. Предполагается, что при использовании СДГ в реакциях фотокаталитической деструкции, фотогенерируемые электроны и дырки на поверхности СДГ могут вступать в реакцию с адсорбированной водой и кислородом, генерируя свободный радикал супероксида и большое количество ОН –групп. Затем непосредственно этими активными центрами органические загрязнители могут быть окислены до CO_2 и H_2O [209, 210].

Сейчас известно о существовании определенного количества представителей класса СДГ, проявляющих себя в качестве эффективных фотокатализаторов. Чаще для генерирования лучших фотокаталитических свойств в реакциях фотокаталитической деградации используют композитные материалы на основе СДГ. Однако чистые СДГ также применимы. Например, в качестве катализатора для деструкции о-ксилола используют Au/ZnCr-СДГ [210], а для гексахлорбензена - ZnCr-СДГ-X (X=F, Cl, Br и I). В обоих случаях процент фотодegradации за 250 минут составляет 84-86% [210, 211]. Высокую каталитическую активность для деструкции Конго красного и метиленового голубого проявили образцы CoTi-СДГ и NiTi-СДГ. В течении 70-75 минут процент деградации красителей достиг 99,7% [212-213].

Слоистые двойные гидроксиды рассматриваются как перспективные материалами для реакции фотокаталитического расщепления воды. Nayak с соавторами [214] синтезировали композитные материалы, сочетающие графитоподобный нитрид углерода g- C_3N_4 и NiFe-LDH, для реакции расщепления воды под действием видимого света. Ими было показано, что при облучении образцов видимым светом скорость выделения водорода существенно возрастает. Авторы предположили, что на фотокаталитическую активность образцов влияет высокая дисперсность g- C_3N_4 на поверхности СДГ, что заметно снижает скорости рекомбинации электронов и дырок и повышает эффективность транспортировки. Также известно, что в качестве катализаторов для получения водорода из воды предлагается применять NiCo-СДГ/P-CdS [215], $\text{WO}_{3-x}/\text{Ag}/\text{ZnCr}$ СДГ [216], CdS/MgAl-СДГ [214], P25@CoAl-СДГ [217].

В качестве катализаторов используют как исходные СДГ, так и смешанные оксиды, полученные при их прокаливании. Так, СДГ разного состава и их прокаленные формы использовали в качестве катализаторов в реакциях этерификации бензойной кислоты [218], гидрогенолиза глицерола до 1,2-пропандиола [219], сухого реформинга метана [220], гидродеоксигенирования бензилового спирта [221], окисления 5-гидроксиметилфурфурола до 5-формил-2-фурановой кислоты [222], окисления метанола [223], гидроксिलировании фенола [224] и др.

Слоистые двойные гидроксиды, содержащие в структуре катионы кобальта, никеля и железа благодаря широкой практической значимости вызывают значительный интерес у исследователей. Материалы начали применять в качестве электродных для преобразования и хранения энергии. Так, СДГ переходных металлов нашли применение в электрокаталитическом и фотокаталитическом разложении воды, источниках тока и суперконденсаторах. Разработка и производство электродов для суперконденсаторов привлекают особое внимание. СДГ являются перспективными электродными материалами благодаря высокой теоретической удельной ёмкости. Однако структура материалов не выдерживает длительных циклов зарядки-разрядки, что приводит к короткому сроку службы электродов на основе СДГ и необходимости дальнейших исследований.

Образцы состава Ni-Co-СДГ, Co-Mn-СДГ, Co-Fe-СДГ, NiCoAl-СДГ и NiCoFe-СДГ [50, 225-235] изучали в качестве материалов для суперконденсаторов. Исходные образцы проявили умеренную способность к накоплению заряда и не обладали длительной устойчивостью к циклической работе при большой плотности заряда. Однако авторам удалось повысить устойчивость образцов состава NiCo-СДГ за счет допирования материалов электрохимически инертным катионом цинка. Нанослои ZnNiCo-СДГ [236] были выращены на углеродном волокне при помощи сольвотермального метода. За счет правильно подобранных количеств цинка, материалы продемонстрировали выдающуюся удельную емкость и сверхвысокую циклическую стабильность (>20000 циклов).

Создание фотоэлектродных материалов на основе СДГ, интеркалированных переходными металлами, основано на создании многоуровневых матриц или пористых гетероструктур для формирования согласующейся зонной структуры между СДГ и полупроводниками, что способствует разделению и направленному переносу фотогенерированных электронов и дырок. Так, Zhang и др. [237] синтезировали фотоанод TiO_2/ZnFe -СДГ путем электроосаждения ZnFe -СДГ на наночастицах TiO_2 . Сильное взаимодействие между слоями и высокая степень комплиментарности электронной структуры способствуют эффективной миграции фотогенерированных дырок и повышают скорость окисления воды.

Интересно сочетание всей триады железа в одном образце СДГ. Song и соавторы [50] синтезировали ультратонкие наноленты NiFe -СДГ и показали, что их каталитическая активность в реакции OER улучшается при допировании материала катионами кобальта (Co^{2+}). Интересно, что с увеличением содержания кобальта пленки FeNiCo -СДГ оказывали повышенные электрокаталитические характеристики в так называемых OER (Oxygen evolution reactions) реакциях.

Chen и др. [238] синтезировали новые гибридные материалы на основе нанотрубок и слоистых двойных гидроксидов $\text{TiO}_2@\text{CoNi}$ -СДГ, которые демонстрируют высокую плотность фототока и стабильность в растворе электролита Na_2SO_4 . Zhao и др. синтезировали композитные материалы $\text{ZnO}@\text{CoNi}$ -СДГ для расщепления воды. Авторами отмечено значительное увеличение плотности фототока, обусловленное синергетическим эффектом ZnO и CoNi -СДГ, которые могут эффективно катализировать разложение воды с образованием кислорода.

СДГ, интеркалированные переходными металлами, представляются весьма перспективными катализаторами для синтеза органических соединений [28, 239-242].

В своей работе Wang и др. [242] синтезировали наноструктурные композиционные материалы Ni-Al СДГ/углеродные нанотрубки, активность которых была изучена методом электроокисления глюкозы. В окислительно-

восстановительном процессе синтезированные гибридные материалы проявили высокую активность

Кроме того, слоистые двойные гидроксиды могут использоваться в качестве газовых сенсоров. Авторы [119] изготавливали газовые датчики, с использованием ZnFe-СДГ в качестве газового сенсора. Испытания на газочувствительность показали, что синтезированные материалы способны обнаруживать ацетон, хлор, аммиак и этанол при содержании до 6%.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Таким образом, на основании аналитического обзора современного состояния проблемы синтеза и свойств слоистых двойных гидроксидов, содержащих катионы триады железа, можно сделать заключение, что это интенсивно развивающаяся, перспективная область химии, в которой есть нерешенные вопросы, в частности:

- Каковы оптимальные условия синтеза четырехметаллических слоистых гидроксидов, содержащих одновременно катионы железа и кобальта, и как условия синтеза влияют на свойства синтезированных СДГ, в особенности – магнитные?
- Возможно ли получение слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре трехзарядные ионы никеля, и если возможно, то каковы свойства таких соединений?

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты для синтеза СДГ

В качестве источников катионов металлов для различных серий СДГ без дополнительной очистки были использованы следующие соли:

1. нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.»,
2. нитрат никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.»,
3. нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации «ч.д.а.»,
4. нитрат кобальта (II) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.»,
5. нитрат железа (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.».

Раствор-осадитель, как правило, готовили, используя следующие реактивы:

1. гидроксид натрия $NaOH$ квалификации «ч.д.а.»,
2. карбонат натрия Na_2CO_3 квалификации «ч.д.а.».

В качестве окислителя для получения катионов никеля +3 использовали свежеприготовленный раствор гипохлорита натрия $NaOCl$.

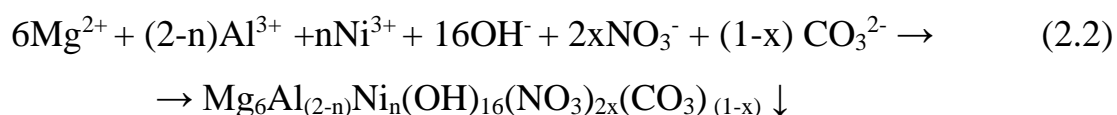
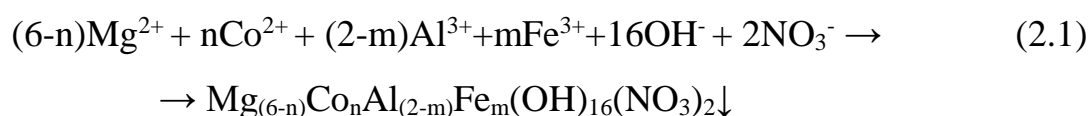
2.2 Методы синтеза слоистых гидроксидов

В настоящей работе был осуществлен синтез представителей класса слоистых гидроксидов, содержащих в своей структуре в позициях двухвалентных и/или трехвалентных катионов металлы триады железа. Синтезированные соединения имеют следующие общие формулы $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot mH_2O$ либо $(Mg+Co)_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3) \cdot mH_2O$. Далее по тексту образцы будут обозначены как $Mg/AlNiX$ и $MgCoY/AlFeZ$, где X и Z - степень замещения алюминия на катионы никеля либо железа, а Y - степень замещения катионов магния на катионы кобальта, соответственно.

Синтез материалов осуществляли методом соосаждения при переменном pH, а также комбинированным методом соосаждения с последующей гидротермальной или микроволново-гидротермальной обработкой.

2.2.1 Методика соосаждения при переменном pH

Наиболее изученным и широко используемым методом синтеза СДГ является метод соосаждения при переменном pH. Данный способ представляет собой совместное осаждение аквакомплексов металлов раствором-осадителем. Синтез образцов MgCoY/AlFeZ и Mg/AlNiX проводили согласно реакциям 2.1 и 2.2. соответственно.



В качестве основных этапов синтеза методом соосаждения при переменном pH являются: соосаждение, старение, ионный обмен и высушивание.

Соосаждение

Этап соосаждения при переменном pH осуществляли путем добавления осадительной смеси к водному раствору, содержащему расчетные количества солей металлов. Реагенты брали строго в стехиометрическом соотношении, соответствующем следующим условиям:

1. $[\text{Me}^{2+}] + [\text{Me}^{3+}] = 1 \text{ M}$,
2. $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+} : [\text{CO}_3^{2-}] : [\text{OH}^-] = 3 : 1 : 1 : 8$.

В качестве раствора-осадителя для синтеза серии образцов Mg/AlNiX использовали смесь (NaOH+Na₂CO₃). На этапе соосаждения образцов Mg/AlNiX с целью окисления Ni²⁺ до Ni³⁺ в раствор-осадитель дополнительно вводили свежеприготовленный раствор гипохлорита натрия. Содержание вносимого NaOCl отвечало 1,5-кратному молярному избытку относительно количества катионов никеля.

Скорость добавления осадительной смеси, а также скорость перемешивания на протяжении всего времени синтеза никельсодержащих СДГ были постоянными, 4 мл/мин и 600 об/мин соответственно.

В свою очередь, при синтезе кобальт-железосодержащих СДГ состав раствора-осадителя варьировали и использовали либо раствор NaOH, либо смесь (NaOH+Na₂CO₃). Осадитель добавляли к раствору солей металлов при различной скорости: 2,5, 4 и 15 мл/мин.

Значение pH среды суспензии на этапе осаждения изменялось по мере добавления раствора-осадителя. В конечном итоге, pH среды достигал значения в пределах от 9 до 10.

Старение

Полученные осадки подвергали старению под маточным раствором в течение суток при комнатной температуре и двух суток при 98 °С в сушильном шкафу. Во время синтеза кобальт-железосодержащих СДГ время старения осадка в сушильном шкафу варьировали: 24 часа и 48 часов. Далее образцы охлаждали, а маточный раствор декантировали.

Ионный обмен

Ионный обмен нитратов на карбонат-ионы проводили в насыщенном растворе NaHCO₃ при постоянном перемешивании (600 об/мин) в течение 2 часов. Образцы выдерживали сутки в растворе, после чего раствор отделяли, а осадки подвергали отмывке.

Образцы ряда MgCoY/AlFeZ, осаждаемые чистым раствором NaOH ионному обмену не подвергали.

Отмывка и сушка

Отмывка образцов необходима с целью избавления от избытка ионов натрия, хлоридов и нитратов. Синтезированные образцы заливали дистиллированной водой и в течение 5 часов перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 600 об/мин. После чего образцы фильтровали и высушивали при 110 °С в течение 4 часов.

Образцы, синтезированные путем соосаждения при переменном pH, далее будут обозначены, как Mg/AlNi-с и MgCoY/AlFeZ-с.

2.2.2 Метод соосаждения с гидротермальной обработкой

Синтез совмещенным методом соосаждения с гидротермальной обработкой проводили в лабораторном реакторе Autoclave Engineers Parker с использованием автоклава из никелевого сплава. Схема реактора представлена на рисунке 2.1. Реакционные и осаждающие смеси, соотношение компонентов и значения рН, используемые в настоящем синтезе аналогичны описанным в методике 2.2.1.

Навески солей растворяли в 25 мл воды при постоянном перемешивании, после чего вносили расчетный объем осаждающей смеси ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) или NaOH . Полученную суспензию переносили в реакционный сосуд и герметизировали. Синтез протекал при постоянном перемешивании при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении в течение 6 или 8 часов. После этого реактор охлаждали, маточный раствор декантировали, а полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали 4 часа при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу.



Рисунок 2.1 — Схема реактора (автоклава) Autoclave Engineers Parker (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.

2.2.3 Метод соосаждения с микроволново-гидротермальной обработкой

Синтез СДГ методом осаждения с микроволново-гидротермальным воздействием проводили в тефлоновом реакторе в микроволновой системе закрытого типа MARS-6 CEM (рисунок 2.2). Состав и значение pH реакционной смеси использовали аналогично методике соосаждения при переменном pH (раздел 2.2.1). Реагенты растворяли в 40 мл дистиллированной воды, далее при постоянном перемешивании добавляли равный объем раствора-осадителя, после чего суспензию переносили в тефлоновый реактор. Реакционная смесь подвергалась микроволновому воздействию мощностью 700 Вт в течение 5, 10, 30 и 60 минут. Выбирали оптимальное время воздействия. Далее образцы отмывали и высушивали.

Образцы, полученный в микроволново-гидротермальных условиях далее будут обозначены, как Mg/AlNi-mw и MgCoY/AlFeZ-mw.



Рисунок 2.2 — Микроволновая система MARS-6 CEM

2.3 Физико-химические методы анализа СДГ

2.3.1 Методика рентгенофазового анализа

Идентификацию фазового состава синтезированных образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА). Анализ проводили на дифрактометре

Rigaku Ultima IV (CuK α – излучение) в диапазоне съемки 5 - 80° 2 θ с шагом сканирования по 0,02° со скоростью 3 град/мин. Изучение фазового состава осуществляли по стандартной методике, включающей в себя: регистрацию, LPA-коррекцию, выравнивание и вычитание фона, вычитание K α -линий, профильный анализ, определение межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов, поиск и идентификацию фаз в базе данных для порошковых рентгеновских стандартов PDF (JCPDS ICDD), PDF-2. Идентификацию кристаллической структуры проводили с помощью программного обеспечения PDXL (RIGAKU, Япония) и/или методом Ритвельда. Определение характеристических параметров кристаллической решетки осуществляли по методу порошка (методу Дебая-Шеррера-Хэлла).

Пробоподготовку выполняли посредством растирания образцов до пудрообразного состояния в агатовой ступке. Далее анализируемые образцы переносили в кювету, выравнивали по плоскости и помещали кювету в держатель дифрактометра.

Работу выполняли на оборудовании, принадлежащем ЦКП «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ».

2.3.2 Методика термического анализа

Изучение поведения синтезированных материалов при термической обработке проводили с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Анализатор комбинирует в себе термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК). Данный прибор позволил одновременно провести термогравиметрические и калориметрические измерения.

Изучение изменения массы и тепловых эффектов выполняли в диапазоне температур 30°C - 950°C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Нагревание образцов осуществлялось в атмосфере азота в корундовом тигле из высокочистой алюмооксидной керамики.

Анализ проводили на оборудовании кафедры общей и неорганической химии Казахского национального университета им. аль-Фараби.

2.3.3 Методика изучения цикла дегидратации-регидратации

Слоистые двойные гидроксиды обладают так называемым «эффектом памяти», то есть способностью к восстановлению слоистой структуры после термической деструкции. «Эффект памяти» или метод дегидратации-регидратации был подробно изучен для избранных образцов из каждой серии.

Синтезированные материалы подвергали термическому разложению в муфельной печи «Тулячка 17-П» в течение двух часов при 600°C. После прокаливания полученные соединения подвергали регидратации.

Регидратацию проводили в дистиллированной воде в открытой посуде с доступом воздуха, содержащего диоксид углерода, при постоянном перемешивании в течение суток. Регидратированные образцы сушили при температуре 110-120°C. Идентификацию фазового состава полученных образцов осуществляли методом РФА.

2.3.4 Методика просвечивающей электронной микроскопии

Морфологию синтезированных образцов изучали посредством метода просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100 фирмы JEOL (Japanese Electron Optics Laboratory) с ускоряющим напряжением 200 кВ, с разрешающей способностью 0,2 нм и диапазоном увеличений 500-1500 крат. Пробоподготовку осуществляли измельчением образцов до порошкообразного состояния с последующим диспергированием в ацетоне под действием ультразвука и дальнейшим нанесением на углеродную пленку.

Анализ осуществляли на оборудовании, принадлежащем ЦКП «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ».

2.3.5 Методика изучения элементного состава

Элементный состав синтезированных образцов определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения QUANTA 200 3D FEI, оборудованного энергодисперсионным анализатором химического состава при рабочем напряжении 20 кВ.

С целью уменьшения взаимодействия электронов с молекулами воздуха перед началом анализа внутри камеры микроскопа создавали глубокий вакуум. Охлаждение детектора рентгеновского излучения проводили жидким азотом. Образцы СДГ измельчали в агатовой ступке и наносили тонким слоем на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч, который приклеивали на алюминиевый столик.

Анализ проводили на оборудовании, принадлежащем ЦКП «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ».

2.3.6 Методика изучения изменения фазового состава образцов

Изучение изменения фазового состава образцов при термической обработке осуществляли посредством высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА). ВРФА проводили при помощи многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (CuK α – излучение) в диапазоне съемки 5-80 град 2θ с шагом сканирования по $0,02^\circ$, со скоростью 3 град/мин. Измерения при различных температурах проводили в интервале от 25-800 $^\circ\text{C}$ на воздухе с шагом в 50°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Время выдерживания на каждом температурном участке составляло 30 минут. Пробоподготовку и изучение фазового состава образцов осуществляли по методике, подробно описанной в разделе 2.3.

2.3.7 Методика регистрации инфракрасных спектров

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) исследуемых образцов получали на ИК-Фурье спектрометре с высоким разрешением Shimadzu IR Prestige 21.

Пробоподготовку образцов проводили посредством растирания материалов с чистым безводным бромидом калия (KBr) до однородного пудрообразного состояния. Полученную смесь прессовали при помощи ручного гидравлического пресса МНР-1 до формирования тонких прозрачных таблеток, которые помещали в кюветное отделение для дальнейшего анализа. Спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре в диапазоне длин волн $4700 - 450 \text{ см}^{-1}$. Задаваемое при съемке разрешение составляло 8 см^{-1} и число сканов – 1000. Спектр чистого бромида калия служил в качестве фонового спектра.

ИК-спектры регистрировали для образцов СДГ и продуктов их термической деструкции, полученных при температурах: 100, 250 и 450 °С.

Непосредственно перед анализом исследуемые материалы подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка 17-П» при температурах 100, 250 и 450 °С в течение 30 минут.

2.3.8 Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучали электронные особенности основных уровней и валентных состояний атомов на поверхности синтезированных Mg/AlNi-СДГ. Целью данного анализа было определение степени окисления никеля.

Измерения РФЭС проводились на комплексном фотоэлектронном и растровом Ожэ-спектрометре Thermo Fisher Scientific ESCALAB 220iXL с энергетическим диапазоном 0-5000 эВ и монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K α ($E = 1486,6 \text{ эВ}$). Размер пятна на образце регулировали от 200 мкм и 900 мкм.

Пробоподготовку осуществляли следующим образом: образец измельчали до порошкообразного состояния, наносили тонким слоем на двухсторонний углеродный скотч и помещали на держатель из нержавеющей стали. Энергии связи электронов были получены компенсацией заряда с использованием источника

потока электронов, с калибровкой по положению $C1s$ на 284,8 эВ (связи C—C и C—H).

Пики деконволютировали с помощью кривых Гаусса-Лоренца с использованием программного обеспечения Unifit.

Анализ проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛИКАТ», г. Росток, Германия.

2.3.9 Изучение прикраевой области рентгеновских спектров поглощения

Валентное состояние катионов никеля в структуре слоистых двойных гидроксидов на примере образца Mg/AlNi₂₅-с оценивали методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Спектры регистрировались в режиме флуоресценции с использованием детектора SDD Amptek X-123 при комнатной температуре вблизи Ni L_{2,3}-края с шагом энергии 0.6 эВ вблизи края.

Измерения спектров рентгеновского поглощения вблизи прикраевой области (XANES) проводили на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения.

2.3.10 Методика определения магнитной восприимчивости

Метод магнитных моментов основывается на взаимодействии исследуемого вещества со статическим магнитным полем. Магнитная восприимчивость является количественной мерой отклика исследуемого вещества на приложенное внешнее магнитное поле. Изучение магнитных свойств кобальтожелезных СДГ проводили при помощи магнитного анализа на вибрационном магнитометре JDAW-2000B (Changchun, China).

Магнитные свойства синтезированных образцов измеряли в вакууме при комнатной температуре в диапазоне магнитного поля от -20000 до 20000 Э. Образцы СДГ измельчали до порошкообразного состояния, переносили в кювету и помещали в постоянное магнитное поле.

Анализ проводили на оборудовании, принадлежащем НИТУ «МИСиС».

2.3.11 Методика определения текстурных свойств слоистых гидроксидов

Текстурные характеристики синтезированных образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Microtrac BELSORP- mini II при температуре 77 К. Предварительно, с целью удаления физически сорбированных молекул воды и углекислого газа образцы нагревали при температуре 100-110°C. Значения удельных площадей поверхности образцов были рассчитаны по методу Брунауэра – Эммета –Теллера (БЭТ).

2.3.12 Методика изучения сорбционных свойств

Сорбционную способность образцов серии MgCoY/AlFeZ определяли по отношению к анионному красителю Конго красный. Адсорбцию производили из водного раствора красителя. Изменение оптической плотности раствора определяли спектрофотометрически на приборе SPECORD 50. Значение оптической плотности для Конго красного регистрировали при длине волны 500 нм.

Для образцов изучали как сорбционную способность, так и кинетику сорбции. Сорбционную способность образцов определяли при помощи статического метода. Для этого 50 мг анализируемого образца заливали 25 мл раствора Конго красного с заданной концентрацией, после тщательного перемешивания оставляли при комнатной температуре (25 ± 2 °C) до установления равновесия. В качестве времени установления равновесия принимали временной промежуток, в течение которого концентрация красителя в растворе переставала изменяться. Затем методом центрифугирования отделяли сорбент от раствора, раствор фотометрировали.

Изучение кинетики сорбции проводили путем анализа изменения концентрации красителя в растворе с течением времени.

2.3.13 Методика температурно-программированного восстановления

Способность к восстановлению СДГ и продуктов их термической деструкции была изучена методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) в потоке водорода. ТПВ проводили в 8-канальной стационарной реакторной системе с непрерывным потоком, работающей параллельно. Кварцевые реакторы заполняли 50 мг образца. Предварительно образцы измельчали, прессовали при помощи ручного пресса и просеивали через набор сит с размером пор 250 и 315 мкм.

Температурно-программированное восстановление состояло из нескольких этапов: термическая предобработка, продувка синтетическим воздухом и восстановление в потоке водорода. Термическую предобработку образцов СДГ и продуктов их термической деструкции проводили при разных температурах в потоке Ar (80 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для обработки СДГ были выбраны температуры 25 и 200 °С, а для смеси оксидов - 500 °С. Предобработку проводили в течение 30 минут. После этого образцы продували синтетическим воздухом при тех же температурах со скоростью подачи газа (100 мл/мин) в течение часа. Восстановление проводили в потоке H₂/Ar (5:95) с температурным интервалом 10 °С/мин. Общий расход газа на реактор составлял 10 мл/мин, что соответствует критерию Монти и Байкера [243]. Потребление водорода и образование воды контролировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра (OmniStar, Pfeiffer Vacuum).

Анализ проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛКАТ», г. Росток, Германия.

2.3.14 Методика температурно-программированной десорбции CO₂

Для характеристики кислотно-основных свойств поверхности продуктов термической деструкции СДГ использовали метод температурно-программированной десорбции углекислого газа (ТПД-СО₂). ТПД проводили в 8-канальной стационарной реакторной системе с непрерывным потоком газа. Во избежание присутствия адсорбированных газов на поверхности образцы прокачивали в течение 2 ч при 500 °С с последующим охлаждением до 120 °С. Адсорбцию СО₂ проводили в потоке СО₂ / Ar (10:90) в течение 1 часа до насыщения поверхности. Физически адсорбированный СО₂ удаляли в потоке аргона (80 мл/мин) в течение часа при той же температуре. Десорбцию СО₂ проводили при нагревании образца от 30 до 700 °С со скоростью 10 °С / мин в потоке аргона. Концентрация десорбированного СО₂ измерялась с помощью детектора по теплопроводности.

Анализ проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛКАТ», г. Росток, Германия.

2.3.15 Методика изучения адсорбции СО₂ методом *in situ* DRIFT

Изучение адсорбционной способности образцов относительно СО₂ проводили при помощи *in situ* DRIFT спектрометра NICOLET 6700 (ThermoFischer Scientific). Перед анализом образцы измельчали и прессовали ручным прессом, с последующим просеиванием частиц через набор сит с размером пор 250 и 315 мкм. Адсорбцию проводили на образце в непрерывном потоке газовой смеси СО₂:Не (18:72 %) при комнатной температуре в течение часа, после чего СДГ продували потоком гелия. Процесс адсорбции молекул углекислого газа на образце оценивали по изменениям в ИК-спектрах. Анализ и построение спектров проводили при помощи программного обеспечения Omnic Spectra.

Эксперименты проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛКАТ», г. Росток, Германия.

2.3.16 Методика изучения каталитических свойств СДГ и продуктов их термодеструкции в реакции гидрирования CO₂

Каталитическую активность образцов изучали в реакции метанирования. Каталитические тесты проводили при атмосферном давлении и температуре 250-350 °С в реакционной системе, представляющей из себя параллельную 50-канальную неподвижную платформу непрерывного действия.

Трубчатые реакторы заполняли 300 мг катализатора, разбавленного 700 мг SiC. Предобработка образцов проводилась непосредственно в реакторах при температуре 400 °С в потоке H₂:Ar (1:1) со скоростью потока в отдельном реакторе 12 мл/мин в течение 2 часов. Далее систему охлаждали до температуры реакции и подавали реакционную смесь газов с заданным объемным соотношением CO₂ :H₂ :N₂ = 23:69:8 с расходом 7 мл/мин на реактор. Продукты реакции были проанализированы с использованием газового анализатора Agilent 7890, оснащенного как пламенно-ионизационным детектором (FFAP и AL/M), так и детектором по теплопроводности.

Дополнительно проводили аналогичный каталитический тест для образцов, предобработку которых осуществляли в 8-канальной реакторной системе при 700 и 800 °С.

Конверсия CO₂ была рассчитана по разности количества вещества на входе и выходе, как показано в уравнении 2.3. Селективность и выход CO, CO₂ и CH₄ рассчитывали на основе CO₂, используя уравнения формы 2.4.

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2,o} - n_{CO_2,f}}{n_{CO_2,o}} * 100 \quad (2.3)$$

$$S_i(\%) = \frac{n_{i,f} - n_{i,o}}{\Sigma(n_{i,f} - n_{i,o})} * 100 \quad (2.4)$$

Эксперименты проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛКАТ», г. Росток, Германия.

2.3.17 Методика изучения механизма реакции метанирования методом *in situ* DRIFT

Изучение механизма реакции гидрирования CO_2 с целью получения метана проводили с помощью метода *in situ* DRIFT на приборе ИК-Фурье-спектрометр NICOLET 6700 (ThermoFischer Scientific). В качестве анализатора получаемых продуктов использовали квадрупольный масс-спектрометр OmniStar (Pfeiffer Vacuum). Предобработку образцов проводили непосредственно в *in situ* ИК-спектрометре при температуре 600 (450) °С в потоке H_2 :He с варьирующимся соотношением газов (1:1 или 3:1) в течение 2 часов и *ex-situ* в 8-канальной реакторной системе при 700 и 800 °С.

После предварительной обработки образцы охлаждали до температуры реакции. Реакцию проводили при трех температурах: 250, 300 и 350 °С. Состав подаваемого газа составлял 18 об. % CO_2 , 72 об. % H_2 , 10 % He с общей скоростью подачи газа 30 мл/мин. Спектры образцов регистрировали на начальном этапе каждые 2,5 минуты, а далее каждые 5 минут. Общее время реакции составляло 35 минут.

Так же в *in situ* DRIFT проводили последовательный эксперимент при 350°С. На первом этапе осуществляли сорбцию углекислого газа, а далее следовал этап гидрирования. Каждую стадию эксперимента проводили в течение 45 минут.

Эксперименты проводили на оборудовании, принадлежащем Лейбницкому Институту катализа «ЛИКАТ», г. Росток, Германия.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной целью настоящей работы является синтез новых представителей класса СДГ и определение закономерностей изменения физико-химических свойств слоистых двойных гидроксидов при замещении в структуре гидроталькита трехзарядного иона алюминия на трехзарядный ион никеля, либо одновременной замене двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия на двухзарядный ион кобальта и трехзарядный ион железа, соответственно. Для достижения поставленной цели были определены ключевые задачи – синтезировать СДГ соответствующего состава со структурой гидроталькита и охарактеризовать их физико-химические свойства.

Разнообразие класса СДГ обуславливается двумя основными факторами: а) различие по межслоевому аниону; б) изоморфизм двух- и трехвалентных ионов.

Как отмечалось в главе 1, у слоистых двойных гидроксидов явление изоморфизма чрезвычайно развито. В соответствии с эмпирическими правилами Гольдшидта, для изоморфного замещения должны выполняться следующие условия:

1. Ионные радиусы атомов близки, максимальная разница между их размерами не превышает 15%.

2. Разница между электроотрицательностями ионов должна быть меньше 0,4 по шкале Полинга.

3. Атомы, замещающие друг друга, должны обладать одинаковой валентностью.

4. Необходима схожесть химических свойств элементов.

5. Сохранение электронейтральности кристаллической структуры минерала.

В таблице 3.1 представлены значения ионных радиусов и электроотрицательности для всех ионов, входящих или планировавшихся для интеркаляции в состав изучаемых образцов СДГ.

Сравнение данных таблицы 3.1 позволяет заключить, что представления о возможности полного и/или частичного изоморфного замещения Mg^{2+} и Al^{3+} на

ионы Co^{2+} , Ni^{3+} и Fe^{3+} обоснованы. Однако следует отметить, что на изоморфное замещение существенное влияние оказывают условия синтеза, состав и структура конкретного соединения.

Таблица 3.1 — Значения ионных радиусов и электроотрицательностей (ЭО) ионов [244]

	Mg^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}	Fe^{3+}
r, Å	0,65	0,74	0,50	0,69	0,56	0,64
ЭО	1,31	1,82	1,61	1,91	1,75	1,83

3.1 Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядный катион никеля

К настоящему времени широко изучены и подробно охарактеризованы СДГ различного состава, в структуре которых в позиции двухвалентных металлов находятся двухзарядные ионы никеля. Небольшая разница в размерах катионов магния и никеля позволяет осуществлять полное замещение ионов магния на /ионы никеля. Синтезированы и изучены образцы СДГ составов MgNi/Al , Ni/Fe , Ni/Al , MgNi/Fe и др. [21, 22, 24, 30-32, 36]. Однако упоминания о синтезе образцов СДГ, содержащих в своей структуре трехзарядные ионы никеля, в литературе отсутствуют. Возможно, данный факт обусловлен сложностью получения соединений Ni(III) и их нестабильностью.

В рамках настоящей работы был проведен успешный синтез ряда слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре различное количество катионов никеля в нестабильной для него валентности III. Свойства образующихся соединений сравнивали с магнием-алюминиевым образцом, не содержащим ионы никеля, и образцы обозначали по степени замещения катионов алюминия на катионы трехзарядного никеля X (Mg/AlNi-X). Величину X варьировали в пределах 10 - 100 ат.%. В данном разделе образцы будут обозначены по их расчетному составу, заданному при синтезе.

СДГ состава Mg/NiAl-X синтезировали традиционным методом соосаждения при переменном pH [245]. С целью детального изучения влияния метода синтеза на

свойства получаемых соединений никельсодержащий СДГ с максимальной степенью изоморфного замещения Al^{+3} на Ni^{+3} (Mg/AlNi-25) был синтезирован тремя различными методами: при переменном pH (Mg/AlNi-25-c), в гидротермальных условиях (Mg/AlNi-25-hd) и в микроволново-гидротермальных условиях (Mg/AlNi25-mw) [246]. Все методика синтеза подробно описаны в разделах 2.2.1-2.2.3. Окисление никеля до состояния III проводилось непосредственно в реакционной смеси.

3.1.1 Идентификация структуры и фазового состава никельсодержащих СДГ

Идентификацию слоистой структуры и определение фазового состава синтезированных образцов проводили методом РФА. Рентгеновские дифрактограммы образцов серии Mg/AlNi-X-c, содержащих в своей структуре различное количество никеля, представлены на рисунках 3.1 и 3.2. На рисунке 3.1 приведены дифрактограммы для образцов, содержащих в позиции трехвалентных металлов 10-25 ат.% ионов никеля. На дифрактограммах всех синтезированных образцов зафиксировано наличие пяти основных рефлексов, соответствующих базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), а также двух рефлексов (110) и (113), образующих дублет при 2θ порядка 60° . Согласно полученным результатам можно говорить о формировании однофазных, хорошо окристаллизованных структур, относящихся к классу гидроталькита. Наиболее интенсивными и узкими рефлексамии обладает образец с наименьшим содержанием ионов никеля (Mg/AlNi-10-c), а постепенное увеличение степени замещения алюминия на никель приводит к снижению высоты пиков, что может свидетельствовать об ухудшении кристалличности образцов. Наряду с данным фактом зафиксировано незначительное смещение рефлексов, соответствующих базальным отражениям (110) и (113), в область более низких углов (рисунок 3.1 б), что может свидетельствовать об увеличении расстояния между атомами в бруситоподобном слое и служить доказательством успешного изоморфного

замещения ионов алюминия на ионы никеля с большим радиусом [245].

Дифрактограммы образцов Mg/AlNi-X, где X>25 ат.% отличаются наличием посторонних сигналов при углах 2Θ равных 19° , 32° , 39° , 52° и 58° , отвечающих гидроксидам магния и никеля (рисунок 3.2). Появление посторонних рефлексов на дифрактограммах образцов свидетельствует о достижении предельного значения степени изоморфного замещения ионов алюминия трехзарядными ионами никеля в структуре гидроталькита. Начиная с образца Mg/AlNi-30, отмечается снижение интенсивности рефлексов, относящихся к структуре гидроталькита, и появление слабых сигналов при углах $2\Theta = 19^\circ$ и 58° . Дальнейшее увеличение количества никеля сопровождается ростом интенсивностей сигналов, отвечающих фазам $Mg(OH)_2$ и NiOOH. Для образцов со степенью замещения $X > 50$ ат.% зафиксировано отсутствие рефлексов, соответствующих фазе гидроталькита, и отмечено образование хорошо окристаллизованных фаз $Mg(OH)_2$ и NiOOH. Полученные результаты, позволяют заключить, что максимально достижимая степень изоморфного замещения алюминия на трехзарядные ионы никеля соответствует 25 ат. % при использовании метода соосаждения при переменном pH.

Никельсодержащий СДГ с максимальной степенью изоморфного замещения алюминия на никель (Mg/AlNi-25) был дополнительно синтезирован еще двумя методами: в гидротермальных условиях (Mg/AlNi-25-hd) и микроволново-гидротермальных условиях (Mg/AlNi25-mw) [246]. Все методики синтеза подробно описаны в разделах 2.2.2 и 2.2.3, соответственно.

Идентификацию структуры и фазового состава образцов, синтезированных в различных условиях, осуществляли методом РФА (рисунок 3.3). Порошковые рентгеновские дифрактограммы изучаемых соединений имеют характерный для представителей группы гидроталькита вид. Было отмечено наличие семи рефлексов, присущих представителям класса СДГ, а также зафиксировано полное отсутствие посторонних фаз. Однако дифрактограммы образцов, полученных тремя разными методами, отличаются друг от друга по ширине и интенсивности рефлексов.

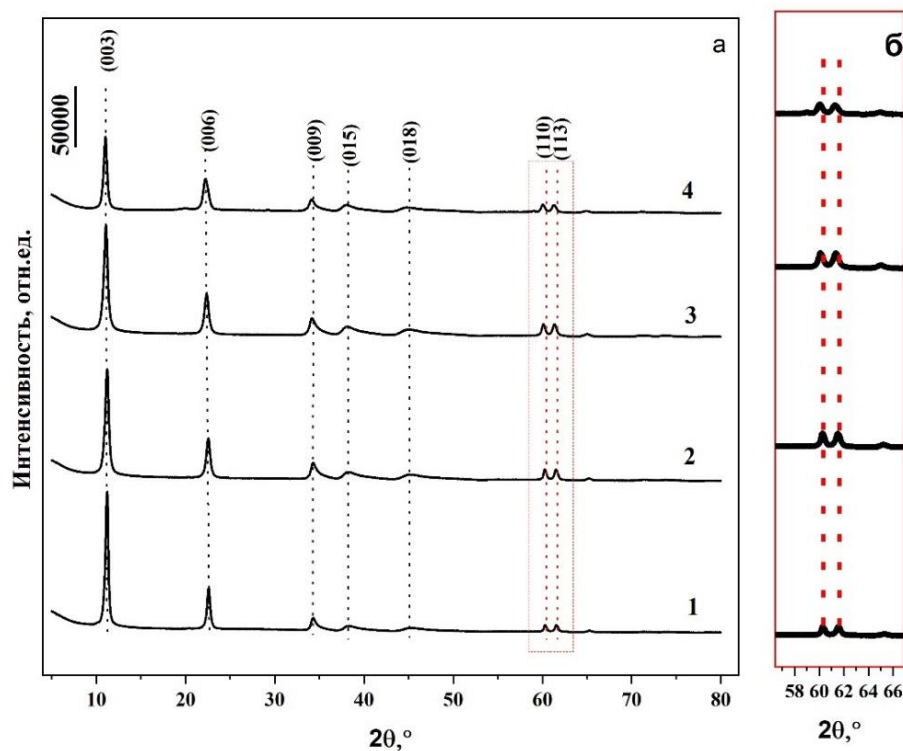


Рисунок 3.1 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов Mg/AlNi-X-с, где $X \leq 25$ ат. % : 1- Mg/AlNi10, 2- Mg/AlNi15, 3- Mg/AlNi20, 4- Mg/AlNi25

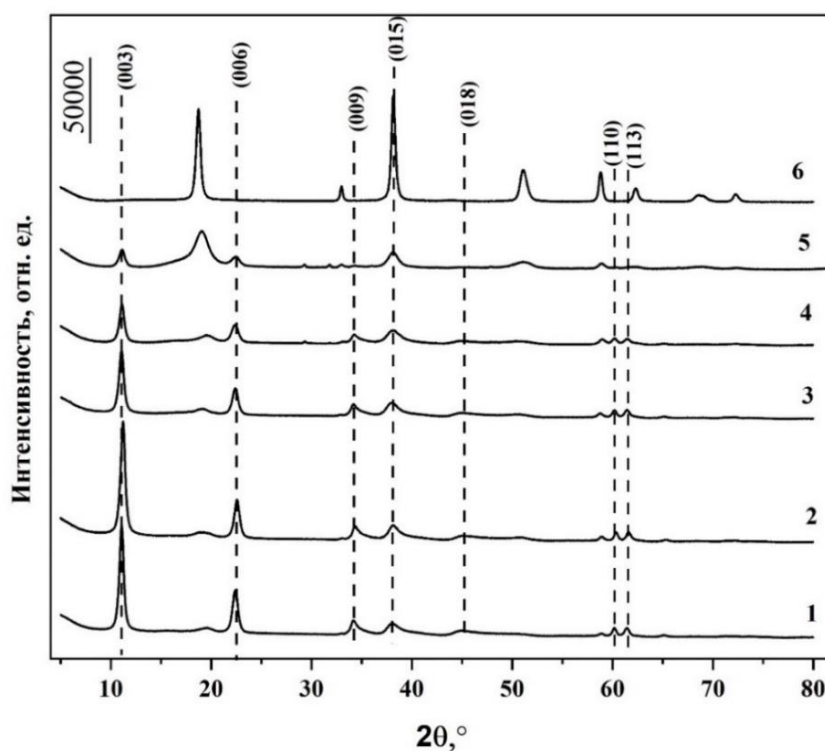


Рисунок 3.2 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов СДГ Mg/AlNi-X, где $X \geq 30$ ат. %: 1- Mg/AlNi30, 2- Mg/AlNi35, 3- Mg/AlNi40, 4- Mg/AlNi-50, 5- Mg/AlNi-75, 6- Mg/AlNi-100

Так, наиболее интенсивные и узкие рефлексы (рисунок 3.3) зарегистрированы для образца Mg/AlNi25-ht, синтезированного в гидротермальных условиях, что может свидетельствовать о наилучшей степени кристалличности этого образца. Хорошо расщепленный дублет при $2\theta = 60^\circ$ также является подтверждением данного предположения. Для образца Mg/AlNi25-mw интенсивность рефлексов значительно ниже, а дублет едва различим, что указывает на более низкую окристаллизованность полученного соединения. По-видимому, значения температуры и давления, заданные при гидротермальном синтезе, оказывают благоприятное влияние на формирование высокоокристаллизованной структуры СДГ. Тем не менее, микроволново-гидротермальный метод имеет преимущество перед остальными за счет быстрой скорости синтеза и низкой энергозатратности, что в некоторых случаях является приоритетным. Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод, что все использованные методы синтеза способствуют получению однофазных окристаллизованных представителей класса СДГ.

На основании результатов РФА были рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки СДГ a и c , а также определено значение межслоевого расстояния d . Параметр a описывает расстояние между соседними катионами в бруситоподобном слое, а параметр c соответствует расстоянию между соседними металлгидроксидными слоями. Полученные значения параметров кристаллической решетки, значение межплоскостного расстояния $d(003)$ и средние размеры кристаллитов СДГ представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

Применяя данные РФА, а именно значения FWHM (ширина на полувысоте) для отражения (003), сравнивали кристалличность синтезированных материалов и оценивали средний размер кристаллитов. Наиболее высокую кристалличность ожидаемо продемонстрировал образец с меньшим содержанием никеля в структуре октаэдрических слоев (Mg/AlNi-10-c) (таблица 3.2). Из образцов, синтезированных в разных условиях, лучшей кристалличностью обладает образец Mg/AlNi-25-hd, полученный в гидротермальных условиях (таблица 3.3). Средний размер кристаллитов оценивали с помощью формулы Шеррера (3.1). Расчет средних

размеров кристаллитов производили вдоль оси c и плоскости $a-b$, используя отражения (003) и (110) соответственно.

$$d = \frac{K * \lambda}{FWHM * \cos 2\Theta} \quad (3.1)$$

В формуле 3.1: d – средний размер кристаллов, λ – длина волны рентгеновского излучения, K – постоянная Шеррера, FWHM – полная ширина на половине высоты отражения (003) в радианах, Θ – брэгговский угол дифракции в радианах.

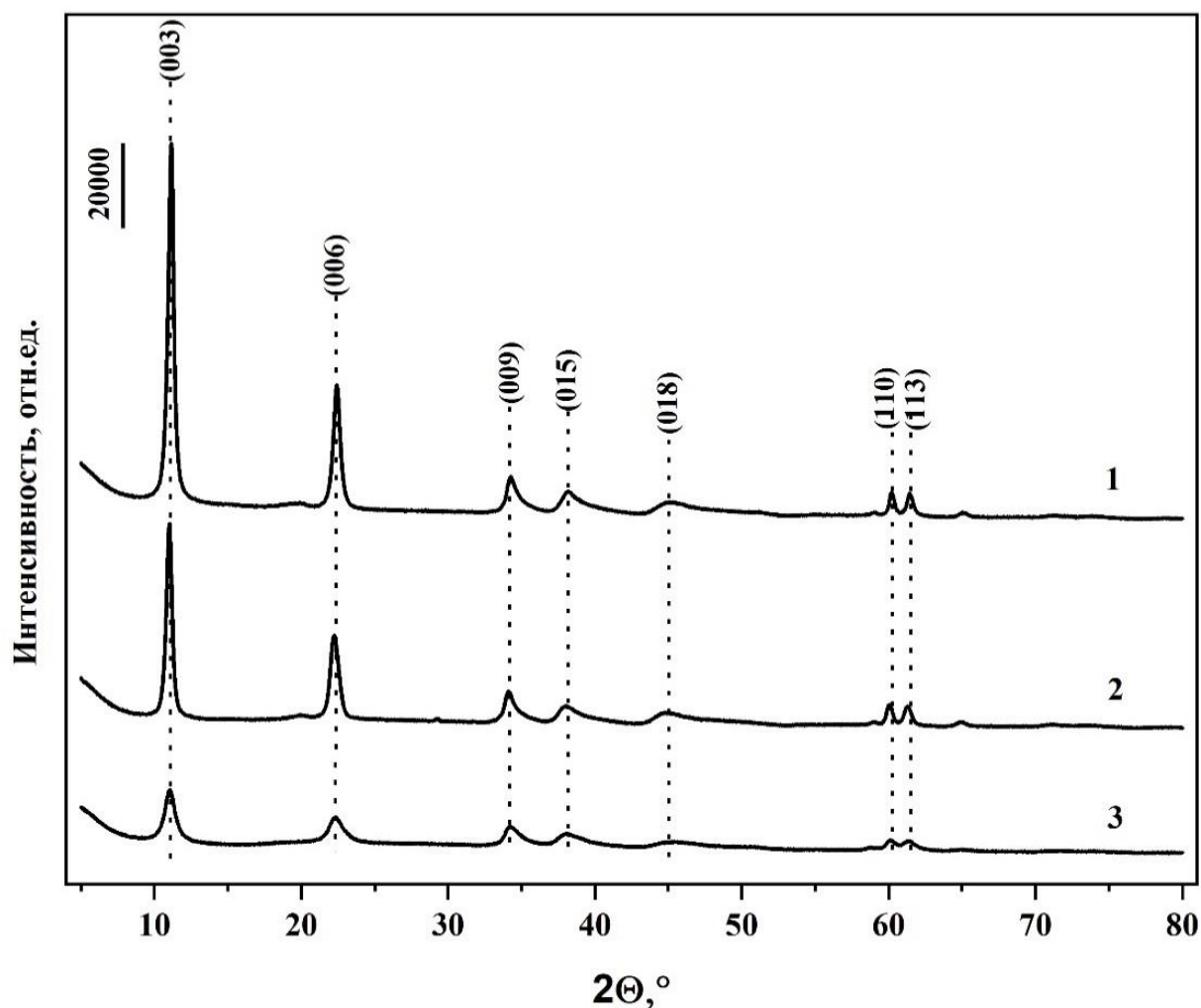


Рисунок 3.3 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов Mg/AlNi - 25-СДГ: 1- Mg/AlNi-ht, 2- Mg/AlNi-c, 3- Mg/AlNi-mw

Таблица 3.2 – Параметры кристаллической решетки слоистых двойных гидроксидов, синтезированных методом соосаждения при переменном рН

Образец	c , Å	a , Å	$d_{(003)}$ FWHM, °2 θ	Размер кристаллитов d , нм	Высота рефлекса (003)
Mg/AlNi -10-с	23,65	3,068	0,4208	18,97	80164
Mg/AlNi -15-с	23,66	3,070	0,4844	16,48	62527
Mg/AlNi -20-с	23,94	3,078	0,5315	15,02	60310
Mg/AlNi -25-с	24,07	3,082	0,5606	14,24	42554

В соответствии с литературными данными, параметр c природного MgAl-СДГ равен 22,9 Å. Из данных таблицы 3.2 видно, что характеристические параметры ячейки исследуемых образцов отличаются от параметров гидроталькита и закономерно растут с увеличением степени замещения алюминия на никель. Данный факт может служить доказательством успешной интеркаляции никеля в бруситоподобный слой, что приводит к увеличению расстояния как между соседними катионами в бруситоподобном слое, так и расстояния между соседними металл-гидроксидными слоями. Рост параметров кристаллической решетки обусловлен как количеством ионов никеля, так и размером его иона. В свою очередь, высота первого рефлекса падает с увеличением содержания никеля, что свидетельствует о снижении интенсивностей пика, а, следовательно, и кристалличности образцов.

Параметры гексагональной решетки для образцов с максимальной степенью замещения алюминия на никель ($X=25$ ат. %), синтезированных при различных условиях, отличаются друг от друга, что возможно связано с различной степенью внедрения катионов никеля в кристаллическую структуру. Однако необходимо иметь в виду, что степень замещения катионов – это не единственный фактор, способный влиять на размеры межслоевого пространства. Количество и ориентация анионов и молекул воды в межслоевом пространстве, а также

электростатическое взаимодействие между бруситоподобными слоями и межслоевыми анионами оказывают существенное значение на параметры ячейки.

Таблица 3.3 — Параметры кристаллической решетки образцов Mg/AlNi-25, синтезированных различными методами

Образец	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$d_{(003)}$ FWHM, $^{\circ}2\theta$	Размер кристаллитов $d, \text{нм}$	Высота рефлекса (003)
Mg/AlNi -25-c	24,07	3,082	0,5606	14,23	42554
Mg/AlNi -25-hd	23,77	3,073	0,5095	15,66	78543
Mg/AlNi -25-mw	24,03	3,079	0,8181	9,75	10636

Слоистые двойные гидроксиды обладают сложной слоистой структурой, образующей различные политипы, что сопровождается образованием дефектов упаковки (ДУ). Отсутствие регулярной упаковки приводит к турбостратному разупорядочиванию, которое проявляется в уширении сигналов при промежуточных углах 2θ . На порошковых рентгеновских дифрактограммах изучаемых образцов отмечено присутствие асимметричных искажений и уширение рефлексов (009/012), (015), (018) при углах 2θ 30-55°, что вероятнее всего вызвано нарушением порядка в одном из кристаллографических направлений и проявлением планарных дефектов.

Классическими методами рентгенофазового анализа определить причину возникновения дефектов и установить их тип весьма затруднительно. Авторами [247, 248] структура СДГ была изучена с применением моделирования дифракционных картин в программе DIFFaX и Deffect. Показано, что структура образцов, синтезированных методом соосаждения не соответствуют ни $3R_1$ ($AC = CB = BA = \dots$), ни $2H_1$ ($AC = CA = \dots$) политипам. Применение метода 1D моделирования позволило авторам установить тип образующихся дефектов и провести их количественную оценку. При моделировании дифрактограмм был выбран $3R_1$ политип, а дефекты упаковки представляли собой включения

фрагментов $2H_1$ политипа ($AC=CA=...$), вводимые в $3R_1$ политип ($AC=CB=BA=...$) при помощи добавления слоев CA (рисунок 3.4). По мере увеличения доли $2H_1$ политипа на дифрактограммах зафиксировано асимметричное размытие пиков в области средних углов.

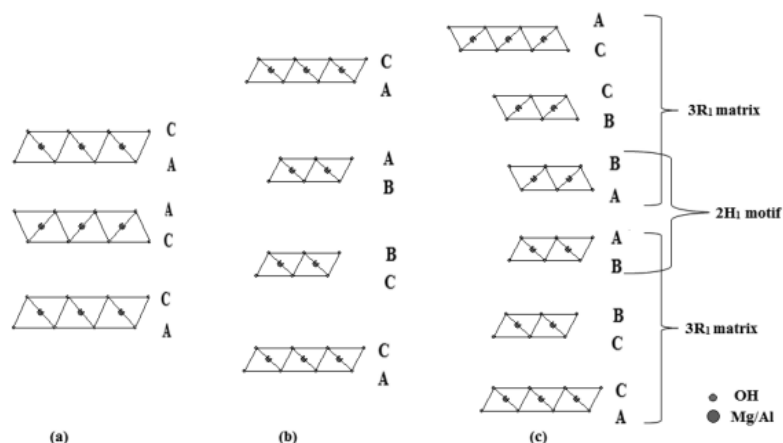


Рисунок 3.4 – Моделирование дефектов в $3R_1$ политипе [248]

Сопоставляя литературные результаты моделирования (рисунок 3.5) [247] и полученные нами дифрактограммы для синтезированных образцов состава Mg/AlNi- СДГ, можно предположить, что доля $2H_1$ политипа в изучаемых материалах составляет более 60%. Вероятными факторами, влияющими на разупорядоченную упаковку, являются pH раствора и температура осаждения [248].

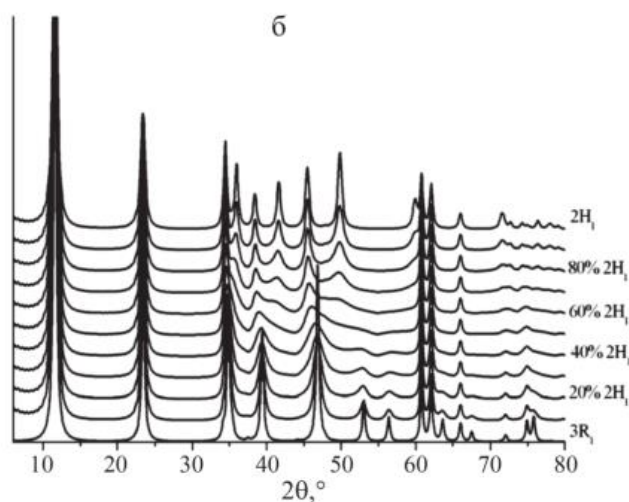


Рисунок 3.5 – Модельные дифракционные картины, рассчитанные для различных соотношений $3R_1$ и $2H_1$ политипов [247]

Косвенно о степени упорядоченности упаковки образцов вдоль оси *c* можно говорить в том случае, если удовлетворяется следующее условие: $d(003)=2d(006)=3d(009)$. В таблице 3.4 приведены соответствующие значения, рассчитанные по данным РФА. На основании представленных результатов можно сделать вывод о высокой степени упорядоченности образцов относительно оси *c* в бруситоподобном слое, так как разница между $d(003)$, $2d(006)$, $3d(009)$ для всех образцов мала.

Таблица 3.4 – Расчетные величины для оценки степени упорядоченности упаковки вдоль оси *c* по данным РФА

Образец	$d(003)$	$2 \cdot d(006)$	$3 \cdot d(009)$
Mg/AlNi-10-c	7,884	7,874	7,856
Mg/AlNi-15-c	7,885	7,887	7,872
Mg/AlNi-20-c	7,975	7,949	7,868
Mg/AlNi-25-c	8,024	8,002	7,805
Mg/AlNi-25-ht	7,924	7,933	7,927
Mg/AlNi-25-mw	8,009	7,995	7,868

Морфологию никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотографии ПЭМ образцов Mg/AlNi-25, полученных тремя разными методами, представлены на рисунке 3.6. На микрофотографиях удалось зафиксировать хорошо окристаллизованные пластинчатые частицы гексагональной формы, характерные для данного класса соединений. Однако было отмечено присутствие частиц иной формы. Предположительно, они могут представлять собой агрегаты из большого количества гексагональных частиц, лежащих перпендикулярно к плоскости микрофотографии. Также можно отметить, что наиболее правильными геометрическими формами обладает образец, синтезированный в гидротермальных условиях, что сопоставимо с результатами РФА, согласно которым этот образец был наиболее хорошо окристаллизован.

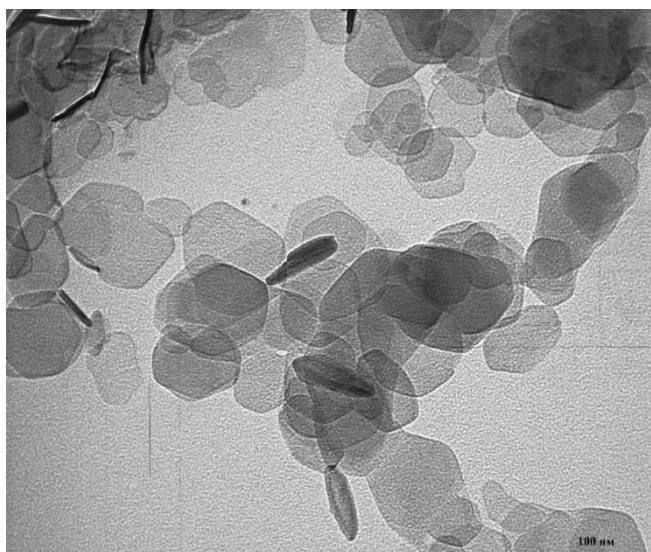
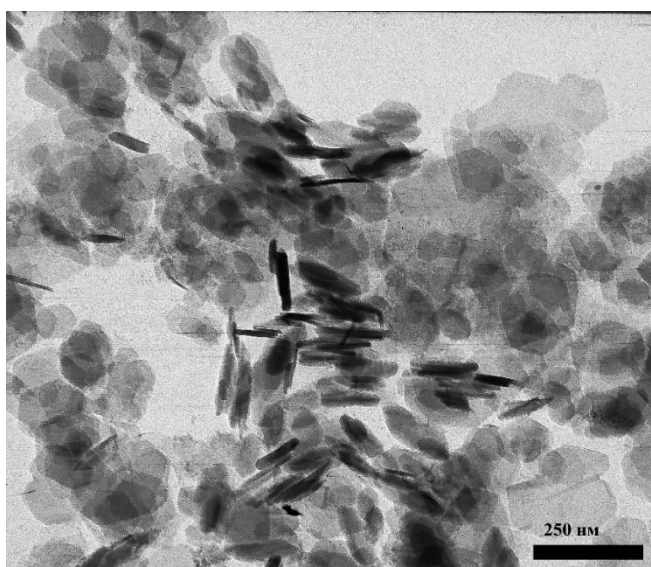
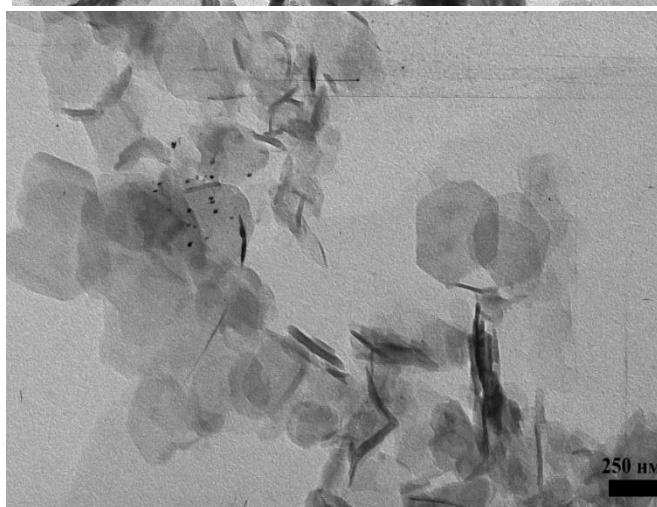
**а****б****в**

Рисунок 3.6 – Микрофотографии ПЭМ образца Mg/AlNi25: а- Mg/AlNi25-ht, б- Mg/AlNi25-с, в- Mg/AlNi25-mw

3.1.2 Элементный состав никельсодержащих СДГ

Для подтверждения интеркаляции ионов никеля в бруситоподобные слои СДГ, а также для уточнения их катионного состава был использован элементный анализ, а именно энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС).

В ЭДС спектрах материалов состава Mg/AlNiX-СДГ (рисунок 3.7) зафиксировано присутствие сигналов, отвечающих только элементам, введенным при синтезе. Сигналы посторонних элементов отсутствуют, также не наблюдается присутствие натрия и хлора, что говорит о качественно проведенном этапе отмывки образцов. По результатам элементного анализа был рассчитан реальный элементный состав, соотношение M^{2+}/M^{3+} и экспериментально достигнутая степень замещения ионов алюминия (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Атомные доли катионов металлов, степени замещения и соотношения M^{2+}/M^{3+} , рассчитанные по результатам элементного анализа для синтезированных образцов Mg/AlNi-X СДГ

Образец	Атомные доли катионов ⁺			Экспериментальное значение степени замещения, %	M^{2+}/M^{3+}
	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ni ³⁺		
Mg/AlNi-10-с	1,183	0,378	0,051	11,8	2,75
Mg/AlNi 15-с	1,193	0,356	0,070	16,4	2,79
Mg/AlNi -20-с	1,195	0,334	0,094	21,9	2,79
Mg/AlNi -25-с	1,224	0,325	0,124	27,6	2,72
Mg/AlNi -25-ht	1,235	0,333	0,121	26,6	2,72
Mg/AlNi -25-mw	1,201	0,329	0,134	28,9	2,61

⁺ рассчитано по данным энергодисперсионного анализа

$$*X = \frac{n(Ni)}{n(Ni) + n(Al)}$$

Согласно полученным данным можно отметить, что мольное отношение M^{2+}/M^{3+} , также как и степень замещения ионов алюминия ионами никеля отличаются от заданных при синтезе, однако эти различия невелики, а все отклонения произошли в сторону увеличения содержания никеля. Максимальным

отклонением от предполагаемых значений обладает образец Mg/AlNi25-mw, в котором степень замещения алюминия близка к 30 ат.%. Можно предположить, что это стало одной из причин, способствовавших образованию структуры с меньшей степенью окристаллизованности по сравнению с двумя другими образцами этой серии.

В специальных экспериментах методом элементного картирования было подтверждено равномерное распределение катионов в образцах СДГ. В качестве примера на рисунке 3.8 приведены данные для образца Mg/AlNi25-с.

Для образцов Mg/AlNi25-ht, Mg/AlNi25-с, Mg/AlNi25-mw вне зависимости от способа получения зафиксировано равномерное распределение катионов магния, алюминия и никеля по всему объему образца (рисунок 3.8).

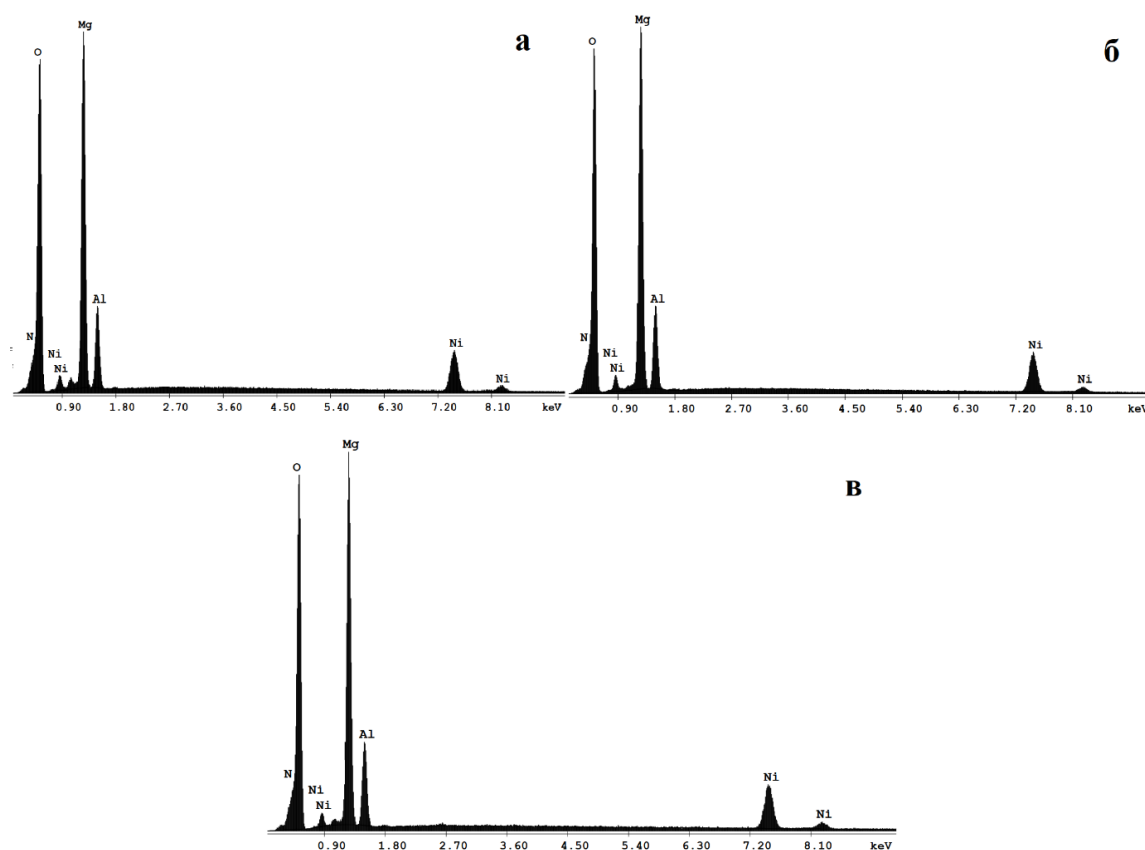


Рисунок 3.7 – ЭДС (EDAX) спектры образцов Mg/AlNi25: а- Mg/AlNi25-с, б- Mg/AlNi25-ht, в- Mg/AlNi25-mw

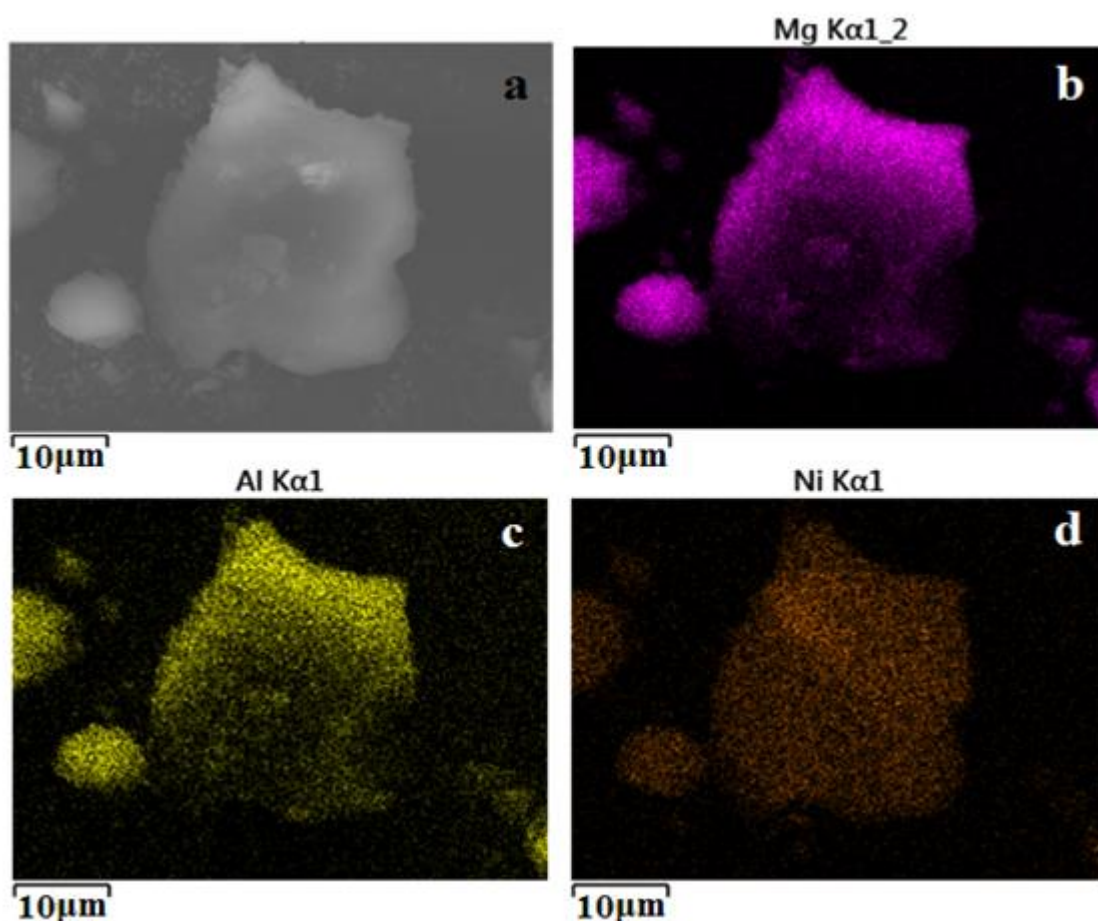
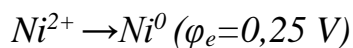


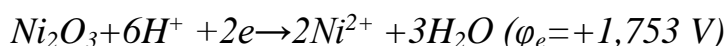
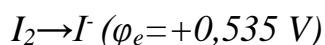
Рисунок 3.8 – Микрофотография СЭМ и карты распределения катионов металлов в образце Mg/AlNi25-с

3.1.3 Изучение состояния никеля в образцах СДГ

Оценку состояния никеля в синтезированных слоистых двойных гидроксидах начали с изучения их окислительно-восстановительных свойств. К подкисленной суспензии образцов СДГ добавляли раствор йодида калия, после чего выделившийся йод титровали стандартизированным раствором тиосульфата натрия в присутствии свежеприготовленного крахмала [245].

Выделяющийся йод свидетельствует о том, что никель в структуре СДГ является весьма сильным окислителем. Согласно значениям окислительно-восстановительных потенциалов Ni(II) не может окислять йодид-ионы, тогда как Ni(III), напротив, способен это делать:





Количественная оценка (результаты иодометрического титрования) показала, что окислительной способностью обладает значительная, до 75-90%, часть никеля, содержащегося в образцах.

Следовательно, предположение о стабилизации трехвалентного никеля в структуре СДГ является обоснованным.

Для дальнейших исследований прибегли к физико-химическим методам.

Валентное состояние атомов на поверхности синтезированных слоистых двойных гидроксидов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Валентное состояние никеля изучали как в синтезированных образцах СДГ, так и в продуктах их термической деструкции. Оксид никеля NiO, получаемый в результате прокаливания образца Mg/AlNi-25-с, использовали в качестве эталона двухвалентного никеля [246].

В ходе анализа были получены спектры электронных уровней Mg 1s (1296-135 эВ), O 1s (522-536 эВ), C 1s (274-295 эВ), Al 2p (64-85 эВ) и Ni 2p (840-895 эВ), что позволило получить дополнительную информацию о составе образцов.

На рисунке 3.9 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов Mg/AlNi-25, синтезированных в различных условиях, а также спектр образца Mg/AlNi-25-с после прокаливания при 600 °С. В РФЭС спектрах зафиксировано присутствие доминантных сигналов высокой интенсивности, соответствующих Mg 1s, O 1s, а также более низкой интенсивности C 1s, Al 2p и Ni 2p. Следует отметить, что обзорные РФЭС спектры для всех образцов имеют идентичный вид, а сигналы всех элементов обладают сопоставимыми интенсивностями. Исключение составляет сигнал, соответствующий энергии O 1s, поскольку в результате термической деструкции из этого образца удалились кислородсодержащие молекулы воды и диоксида углерода.

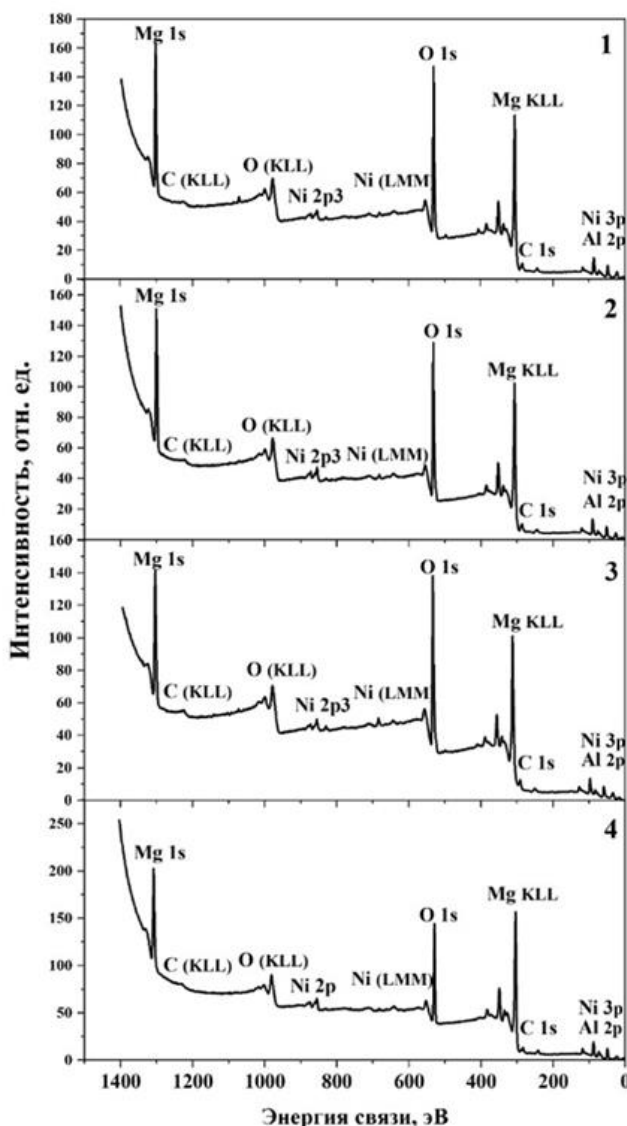


Рисунок 3.9 – РФЭС обзорные спектры образца Mg/AlNi-25, синтезированного в разных условиях : 1- Mg/AlNi-25-с, 2- Mg/AlNi-25-ht, 3- Mg/AlNi-25-mw, 4- Mg/AlNi-25-с после прокаливания

На рисунке 3.10 представлены РФЭС спектры 2p электронов никеля. Спектры, полученные для СДГ и продукта их термической деструкции, имеют идентичный вид, характерный для атома никеля. Для всех образцов зафиксировано присутствие двух основных линий ($Ni\ 2p_{1/2}$ и $Ni\ 2p_{3/2}$) и двух сателлитов. Однако для смешанных оксидов отмечено смещение максимумов в область более высоких энергий связи.

В продукте термической деструкции СДГ никель, наиболее вероятно, имеет валентность II. Различие в энергии связи для никеля в составе СДГ и в составе

продукта деструкции может свидетельствовать о том, что в образцах СДГ никель находится в ином валентном состоянии. В работе Naoyan Liang с соавторами было показано, что пик при 854,7 эВ соответствует Ni^{3+} , а при 856.1 эВ отвечает Ni^{2+} [249], что хорошо согласуется с результатами, полученными для синтезированных нами соединений. Однако необходимо отметить, что существует вероятность того, что в структуре синтезированных нами СДГ только часть никеля трехвалентна, а часть имеет валентность II.

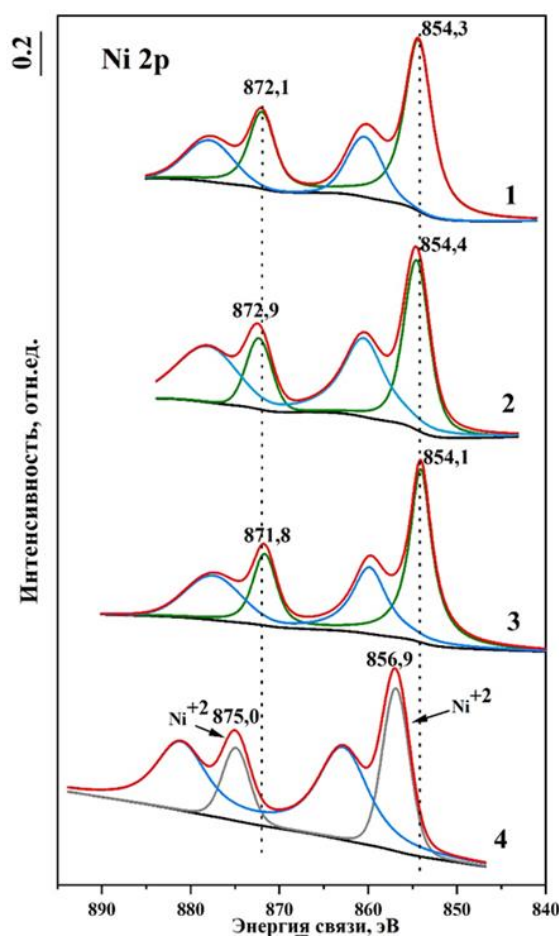


Рисунок 3.10 – РФЭС спектры уровней атомов Ni 2p образца Mg/AlNi-25 синтезированного в разных условиях : 1- Mg/AlNi-25-с, 2- Mg/AlNi-25-ht, 3- Mg/AlNi-25-mw, 4- Mg/AlNi-25-с после прокаливания

Как уже отмечалось, метод РФЭС дает информацию о состоянии поверхности исследуемых образцов. Информацию о валентном состоянии никеля в объеме получили при помощи регистрации спектров рентгеновского поглощения вблизи прикраевой области. На рисунке 3.11 представлены спектры поглощения

$L_{2,3}$ -края никеля для образцов СДГ состава Mg/AlNi-25-с в сравнении со стандартом – оксидом никеля (II). Можно видеть, что по положению $L_{2,3}$ -края никеля в спектрах образцов Ni-СДГ присутствует небольшой сдвиг. По всей видимости, в структуре бруситоподобного слоя СДГ никель находится в валентном состоянии близком к III.

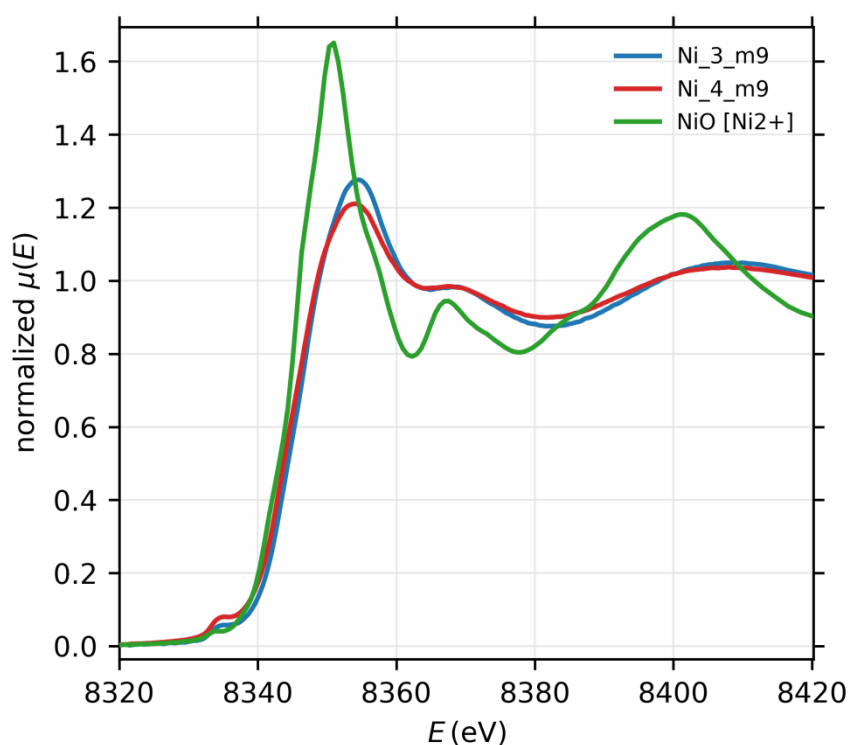


Рисунок 3.11 — Спектр поглощения рентгеновских лучей $L_{2,3}$ -края никеля для образца Mg/AlNi-25-с

Таким образом, можно заключить, что значительная часть никеля в октаэдрических слоях, синтезированных СДГ находится в валентном состоянии близком к III.

3.1.4 Изучение структуры никельсодержащих СДГ методом ИК-спектроскопии

Изучение никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов методом ИК-спектроскопии позволило получить дополнительную информацию об их структуре. На рисунке 3.12 изображены инфракрасные спектры для образцов

Mg/AlNiX-с с различным содержанием никеля. ИК-спектры для всех образцов имеют идентичный вид и характеризуются наличием основных полос, относящихся к структуре гидроталькита. В области $3700-3300\text{ см}^{-1}$ присутствует широкая полоса, соответствующая колебаниям ОН-групп бруситоподобных слоев и молекул межслоевой и поверхностной воды. Наличие слабовыраженного плеча в интервале $2900 - 3100\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям ОН- групп молекул воды из межслоевого пространства, связанных водородными связями с карбонат-анионами, а сигнал при $1652/1655/1659\text{ см}^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям межслоевой воды. Яркое выраженное плечо при $1400-1550\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о наличии монодентатных и /или бидентатных карбонат-ионов. Полосы поглощения ниже 1000 см^{-1} соответствуют колебаниям металл-кислород в кристаллической решетке СДГ [245].

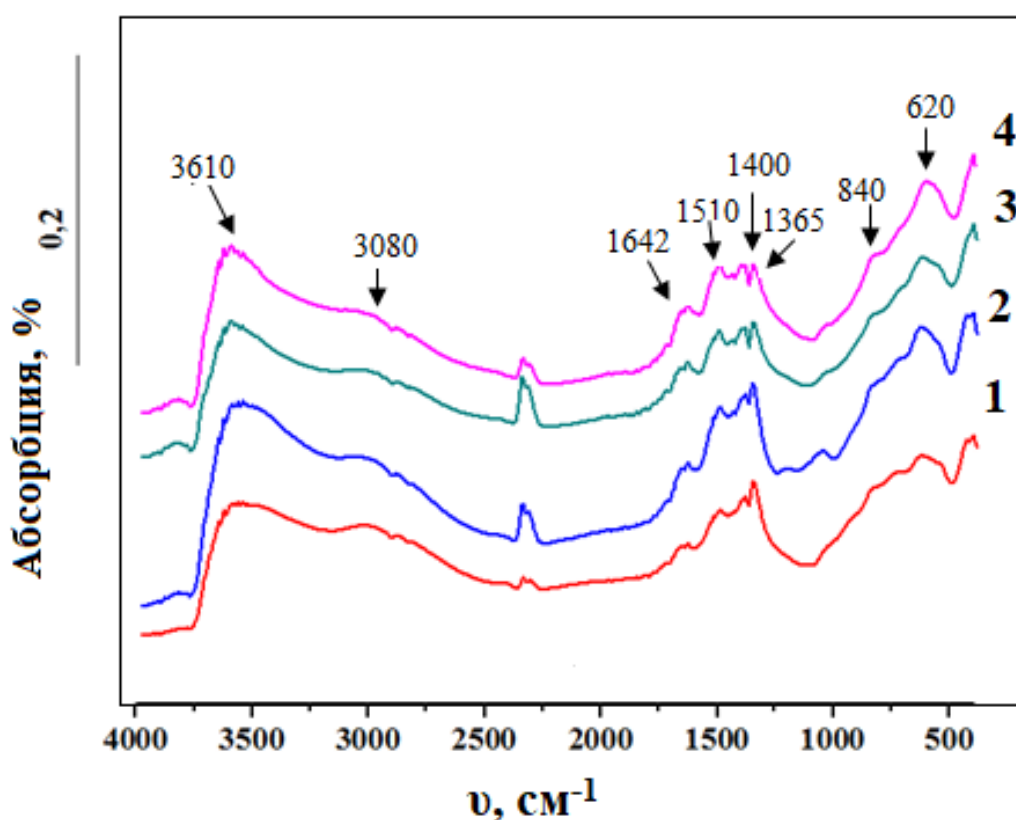


Рисунок 3.12 – ИК-спектры образцов Mg/AlNiX-с: 1- Mg/AlNi10-с, 2- Mg/AlNi15-с, 3- Mg/AlNi20-с, 4- Mg/AlNi25-с

3.1.5 Изучение термической стабильности никельсодержащих СДГ

Термическую стабильно образцов изучали комбинированным методом, сочетающим дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) метод. На рисунках 3.13-3.16 представлены кривые ТГ-ДСК образцов Mg/AlNiX-СДГ, полученных для соединений с разным содержанием никеля.

Можно отметить, что для всех образцов результаты однотипны. На кривых термогравиметрического анализа присутствуют два основных этапа потери массы: первый в интервале температур 25-300°C, второй – 300-900°C. На кривых ДТА зафиксированы два эндотермических эффекта, которые хорошо согласуются с данными ТГ [245-246].

Сравнивая полученные результаты, можно заключить, что первый эндотермический эффект, находящийся в интервале температур 25-300°C, коррелирует с первым этапом потери массы, который соответствует удалению поверхностной и межслоевой воды. В свою очередь второй эндотермический эффект можно объяснить дегидроксилированием бруситоподобного слоя, а также высвобождением карбонат-ионов из межслоевого пространства и деструкцией слоистой структуры образцов. Необходимо отметить, что в температурном интервале выше 500°C наблюдаются слабовыраженные сигналы эндотермических эффектов, которые сопровождаются небольшой потерей массы образцов. Данный эффект особенно выражен для образца с максимальным содержанием никеля и, предположительно, соответствует разложению оксида никеля (III). Согласно литературным данным [250], соединения Ni(III) характеризуются термической нестабильностью. В частности, оксид никеля Ni₂O₃ при нагревании выше 138°C переходит в NiO. Однако в случае слоистых двойных гидроксидов, по-видимому, можно говорить о стабилизации трехзарядных катионов никеля в структуре гидроталькита.

Как следует из представленных данных, увеличение содержания никеля в образцах привело к незначительному снижению температуры начала выделения

кристаллизационной воды из межслоевого пространства, а также температуры дегидроксилирования бруситоподобных слоев и разложения карбонат-анионов. Возникающие температурные изменения в литературе обычно связывают со снижением прочности взаимодействия металлгидроксидных слоев с анионами межслоевого пространства.

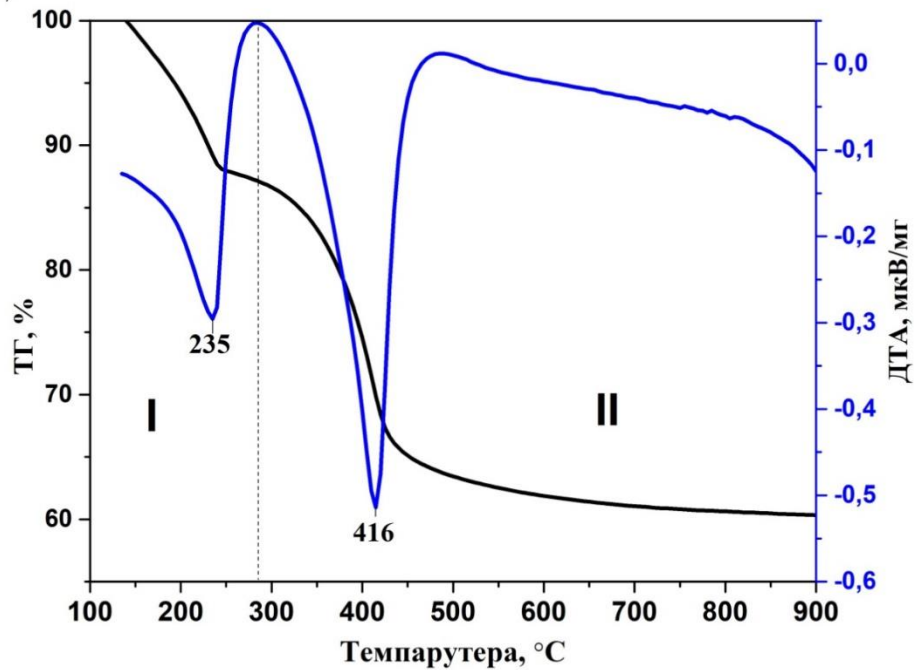


Рисунок 3.13 – Кривые ДТА-ТГ образца Mg/AlNi10-с

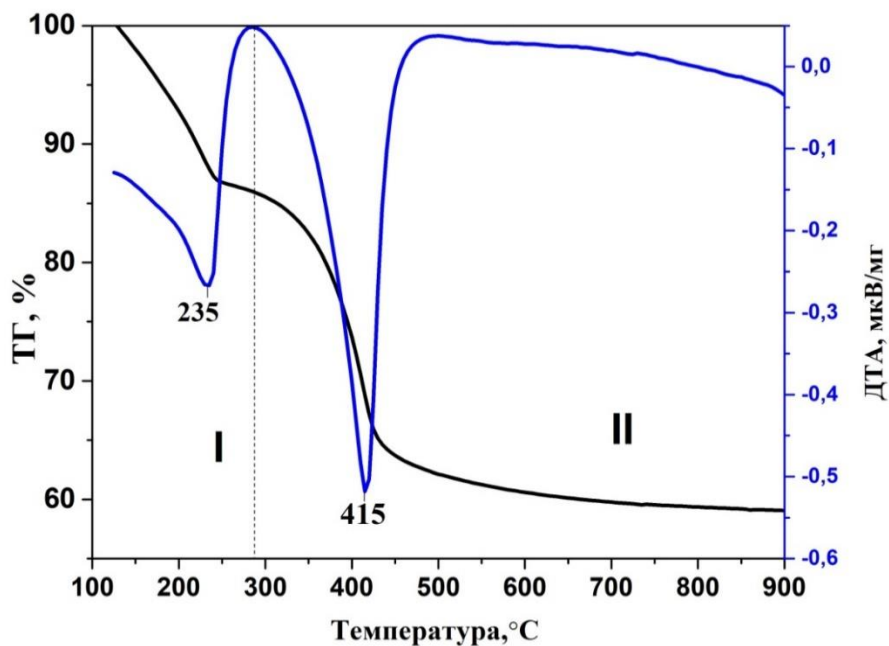


Рисунок 3.14 – Кривые ДТА-ТГ образца Mg/AlNi15-с

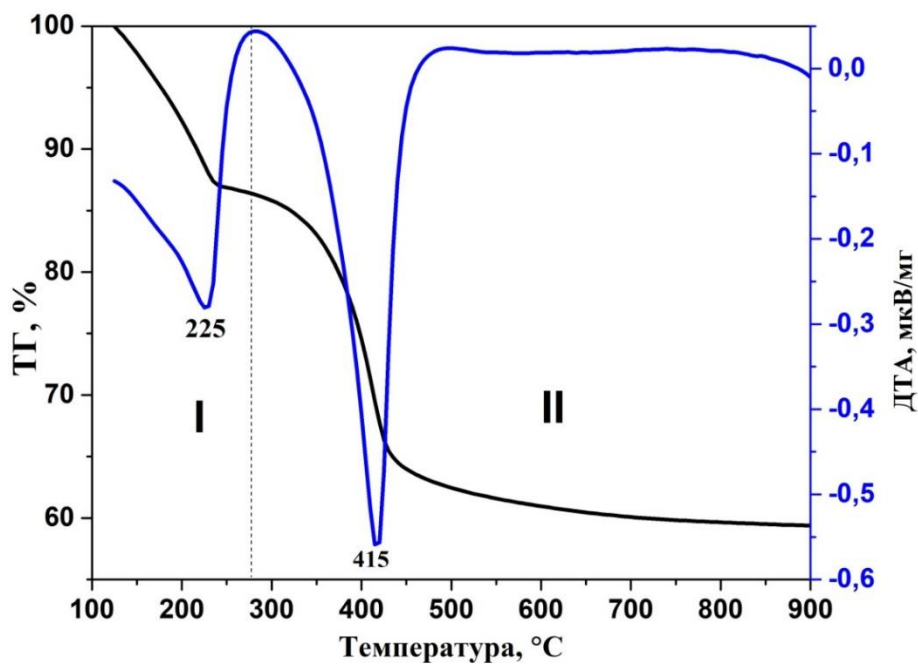


Рисунок 3.15 – Кривые ДТА-ТГ образца Mg/AlNi20-с

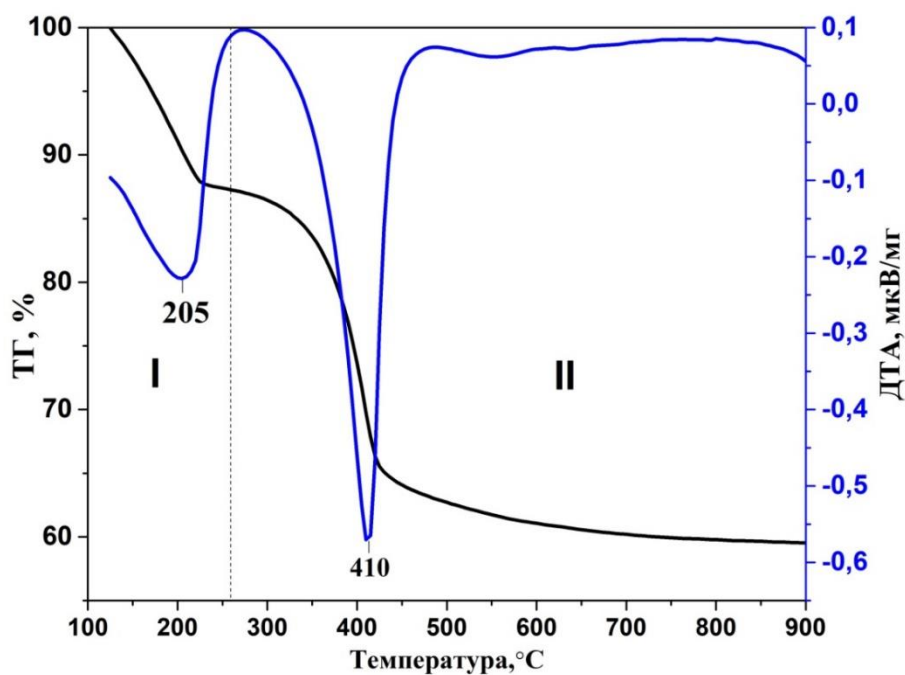


Рисунок 3.16 – Кривые ДТА-ТГ образца Mg/AlNi25-с

В таблице 3.6 представлены количественные результаты потери массы никельсодержащих СДГ в результате термической обработки. Для всех образцов цифры варьируются в интервале 45,7- 47,10% и изменяются незакономерно.

Таблица 3.6 – Характеристические параметры термического разложения СДГ, полученные методом ТГ-ДСК

Образец	Температура, °С		Потеря массы, %		Суммарная потеря 25-900
	I min	II min	25-250 °С	250-900 °С	
Mg/AlNi -10	235,0	416,0	19,06	27,85	46,91
Mg/AlNi -15	233,0	415,0	19,21	27,9	47,10
Mg/AlNi -20	225,0	415,0	18,40	27,75	46,15
Mg/AlNi -25	205,0	410,0	17,44	28,29	45,73

По результатам элементного анализа и комбинированного метода ТГ-ДСК были рассчитаны полуэмпирические формулы синтезированных образцов (таблица 3.7). Содержание карбонат-анионов рассчитывали, исходя из значения избыточного заряда бруситоподобных слоев, который обусловлен изоморфным избыточным положительным зарядом, возникающим при замещении двухзарядных катионов в структуре брусита на трехзарядные.

Таблица 3.7 – Полуэмпирические химические формулы синтезированных никельсодержащих СДГ

Образец	Полуэмпирическая химическая формула
Mg/AlNi -10-c	$Mg_{0.735}Al_{0.235}Ni_{0.030}(OH)_2(CO_3)_{0,133} \cdot nH_2O$
Mg/AlNi -15-c	$Mg_{0.738}Al_{0.221}Ni_{0.041}(OH)_2(CO_3)_{0,131} \cdot nH_2O$
Mg/AlNi -20-c	$Mg_{0.738}Al_{0.206}Ni_{0.055}(OH)_2(CO_3)_{0,130} \cdot nH_2O$
Mg/AlNi -25-c	$Mg_{0.734}Al_{0.195}Ni_{0.071}(OH)_2(CO_3)_{0,133} \cdot nH_2O$
Mg/AlNi -25-hd	$Mg_{0.734}Al_{0.197}Ni_{0.068}(OH)_2(CO_3)_{0,132} \cdot nH_2O$
Mg/AlNi -25-mw	$Mg_{0.726}Al_{0.197}Ni_{0.076}(OH)_2(CO_3)_{0,134} \cdot nH_2O$

3.1.6 Фазовые превращения при термической обработке и поведение в цикле дегидратации-регидратации

Способность СДГ к обратной реструктуризации во многих отечественных и зарубежных источниках называют «эффектом памяти» (memory effect). Это свойство привлекает особое внимание, поскольку может найти полезные применения. Известно, что способность к обратной реструктуризации зависит от катионного состава СДГ.

Методом рентгенофазового анализа были получены порошковые рентгеновские дифрактограммы для образца Mg/AlNi-25-с, который подвергали термической обработке при разных температурах (рисунок 3.17). Как видно из рисунка, структура гидроталькита для образцов изученного состава сохраняется вплоть до 350 °С, при этом происходит постепенное снижение интенсивностей рефлексов и их уширение. На дифрактограмме образца, прокаленного при 350 °С зафиксировано присутствие рефлексов, отвечающих базальным отражениям (003), (006), (009), а также слабо различимые сигналы дублета (010) и (013), которые являются характерными для гидроталькитов. Вероятно, в интервале температур 250-350 °С формируется дегидратированная фаза СДГ, которая характеризуется снижением кристалличности образцов и уменьшением межплоскостного расстояния. При 350°С параллельно с процессом дегидратации интенсифицируется удаление карбонат-ионов из межслоевого пространства и постепенно начинается удаление гидроксидных групп из бруситоподобного слоя, что приводит к разрушению структуры СДГ. После прокаливания при 400 °С наблюдается формирование новых рефлексов, отвечающих смешанным оксидам и/или шпинельным фазам.

Термическая обработка образцов сопровождается постепенным изменением их цвета. Исходные образцы имеют черную окраску. После прокаливания при 250 °С образцы становятся серо-голубыми, а после прокаливания при температуре 450 °С – серо-зелеными. Изменение окраски может косвенно свидетельствовать о переходе неустойчивого никеля (III) в никель (II) [246].

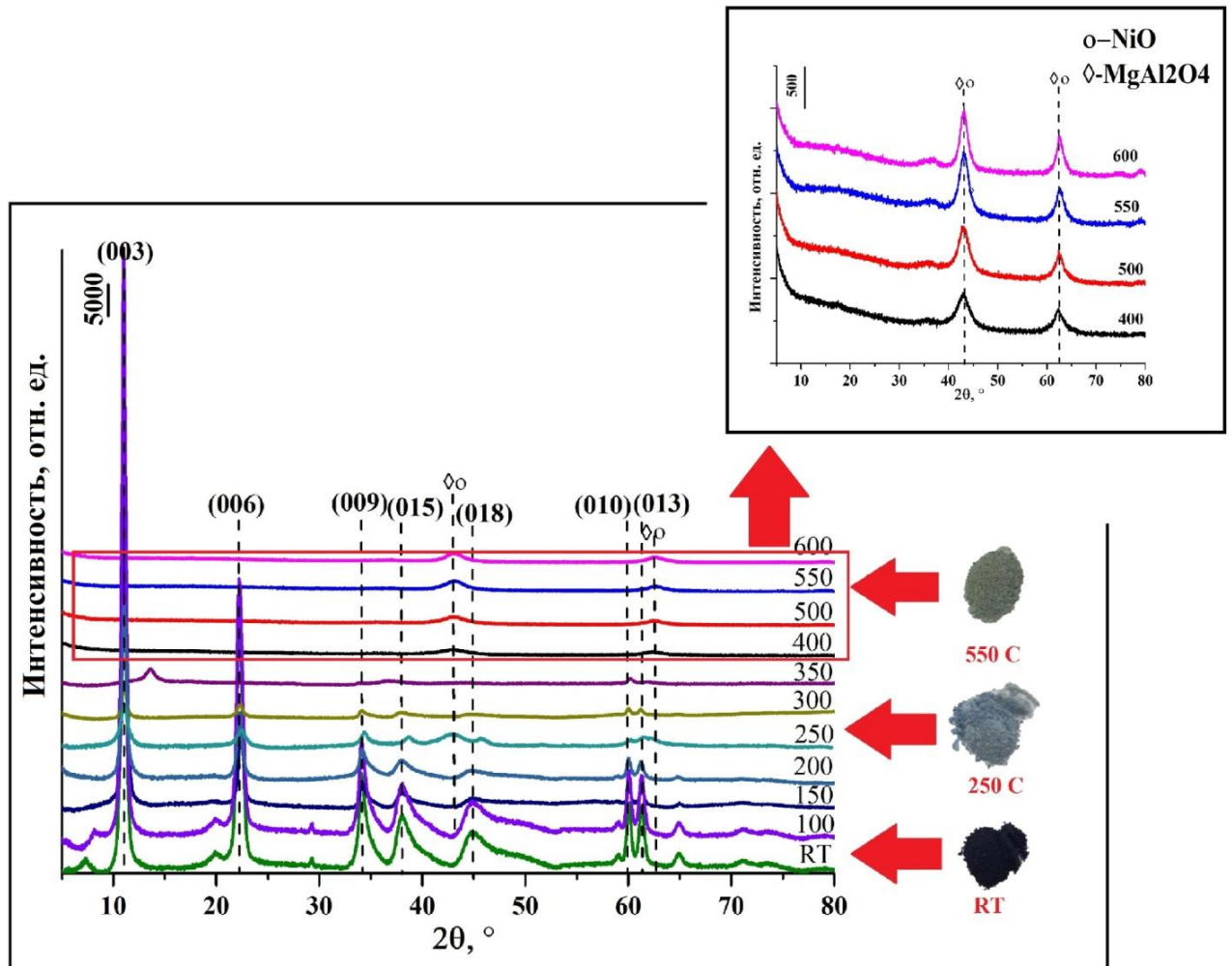


Рисунок 3.17 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца Mg/AlNi-25-с, прокаленного при различных температурах

Дополнительную информацию о структурных изменениях при термической обработке получены методом ИК-спектроскопии [245]. ИК-спектры для образца Mg/AlNi-25-с, прокаленного при разных температурах, представлены на рисунке 3.18. Полученные результаты подтверждают, что термическая обработка СДГ в интервале 250- 350°C приводит к удалению воды из межслоевого пространства, о чем свидетельствует значительное уменьшение интенсивности полос при 3060 см⁻¹ и 1650 см⁻¹ (рисунок 3.17). Интенсивность полосы, соответствующей колебаниям гидроксильных групп в бруситоподобных слоях (3700-3300 см⁻¹), существенно уменьшается только после нагревания при 400°C, а полоса, соответствующая

колебаниям карбонат-анионов (в диапазоне $1350 - 1550 \text{ см}^{-1}$), сохраняется вплоть до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, что коррелирует с результатами РФА. В процессе нагревания заметен интересный эффект: интенсивность полосы при 1530 см^{-1} увеличивается, а интенсивность полосы при 1370 см^{-1} уменьшается, что согласно литературным данным [251] может быть связано с изменением симметрии карбонат-ионов в межслоевом пространстве с D_{3h} симметрии на C_{3v} .

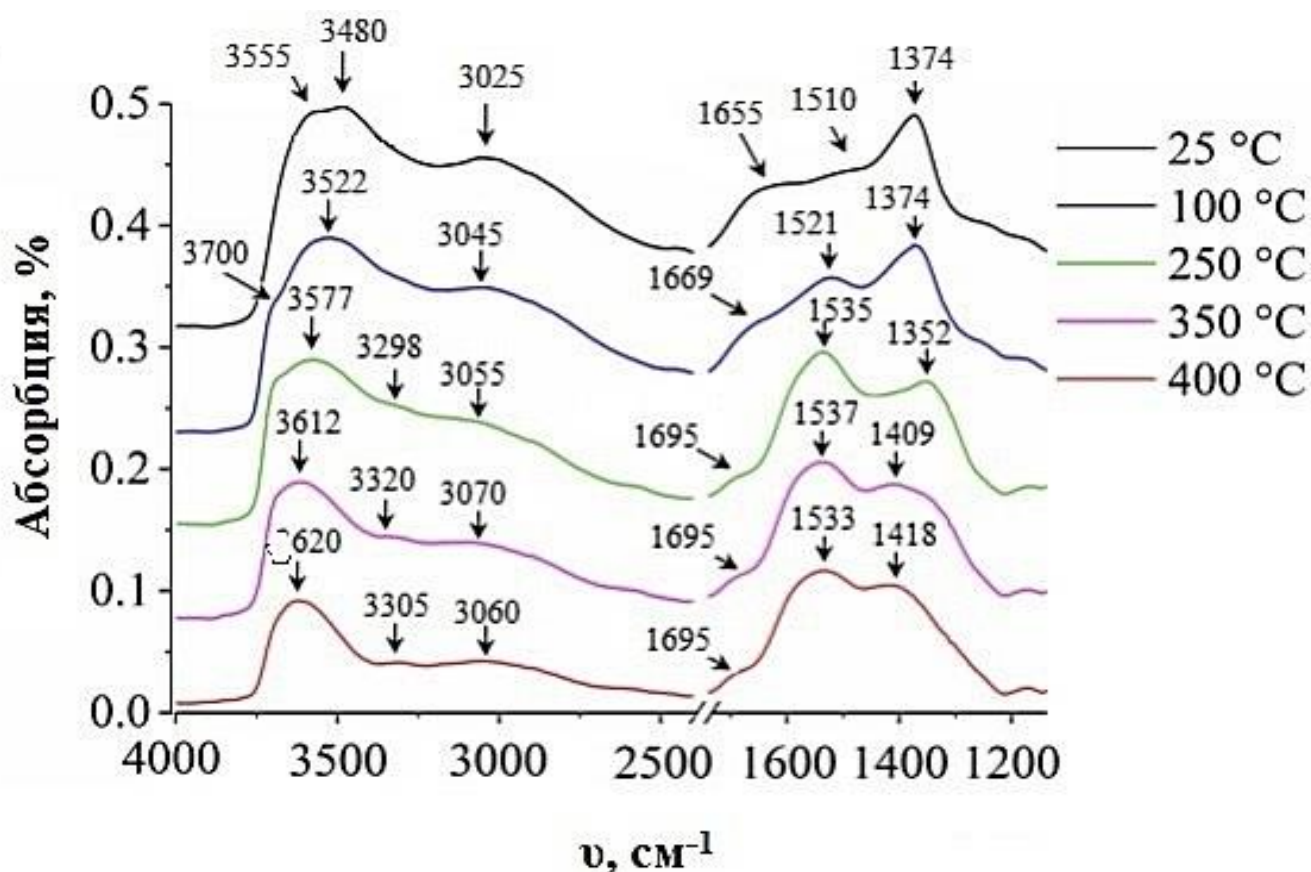


Рисунок 3.18 — ИК-спектры образцов Mg/AlNi25-с при разных температурах

Палмер и др. показали, что в ИК-спектрах MgAl-СДГ наблюдалось наличие трех полос при 1362 , 1388 и 1490 см^{-1} , соответствующих карбонат-анионам [252]. По мнению авторов, полоса при 1490 см^{-1} относится к свободному карбонату или карбонату, адсорбированному на внешних поверхностях слоев. Полоса при 1383 см^{-1} соответствует карбонат-ионам, связанным с водой в межслоевом пространстве, в то время как полоса при 1362 см^{-1} принадлежит карбонату, связанному с гидроксильной поверхностью гидроталькита. На основании этих данных

можно предположить, что для никельсодержащего СДГ одновременно с удалением части карбонатных анионов термическая обработка вызывает изменение симметрии оставшихся карбонатов, что приводит к перераспределению интенсивностей полос в диапазоне $1350\text{-}1550\text{ см}^{-1}$. Это может свидетельствовать о полной структурной перегруппировке, вызванной разрушением слоистой структуры и образованием смешанных оксидов [253].

Изменение морфологии в процессе прокаливания изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях ПЭМ (рисунок 3.19) отмечено постепенное исчезновение характерных гексагональных чешуек СДГ.

На примере образца Mg/AlNi-25-с оценили способность к восстановлению структуры после высокотемпературного прокаливания при взаимодействии с водой или водными растворами неорганических солей. На рисунке 3.20 представлены порошковые рентгеновские дифрактограммы образца Mg/AlNi-25-с после прокаливания при 600°C и последующей регидратации. Можно видеть, что после термической обработки структура СДГ разрушается, образуя смеси оксидов (MgO, NiO, Al₂O₃). После взаимодействия с водным раствором карбоната натрия на дифрактограммах образцов появляются слабые рефлексы, отвечающие плоскостям (003) и (006) при углах $2\theta = 11$ и 23° , характерные для класса слоистых двойных гидроксидов. Также можно говорить об уменьшении рефлексов, отвечающих оксидам при 44 и 64° . На основании полученных результатов можно заключить, что синтезированные материалы способны лишь к частичному восстановлению слоистой структуры при регидратации.

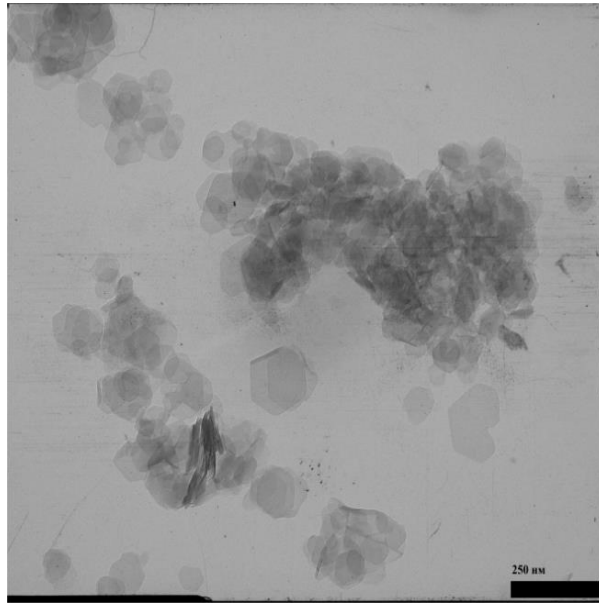
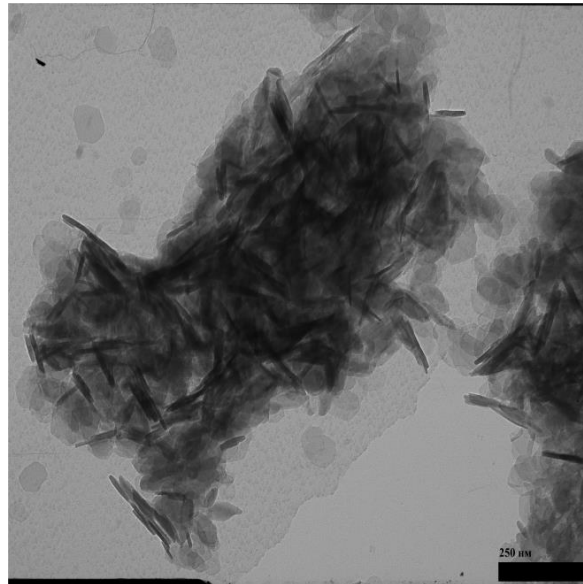
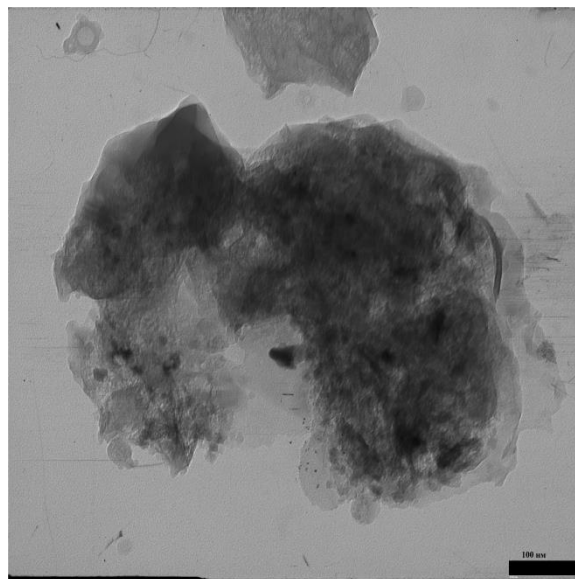
**а****б****в**

Рисунок 3.19 – Микрофотографии ПЭМ образца Mg/AlNi25-с, прокаленного при разных температурах: а- 100 °С, б- 350 °С, в- 600 °С

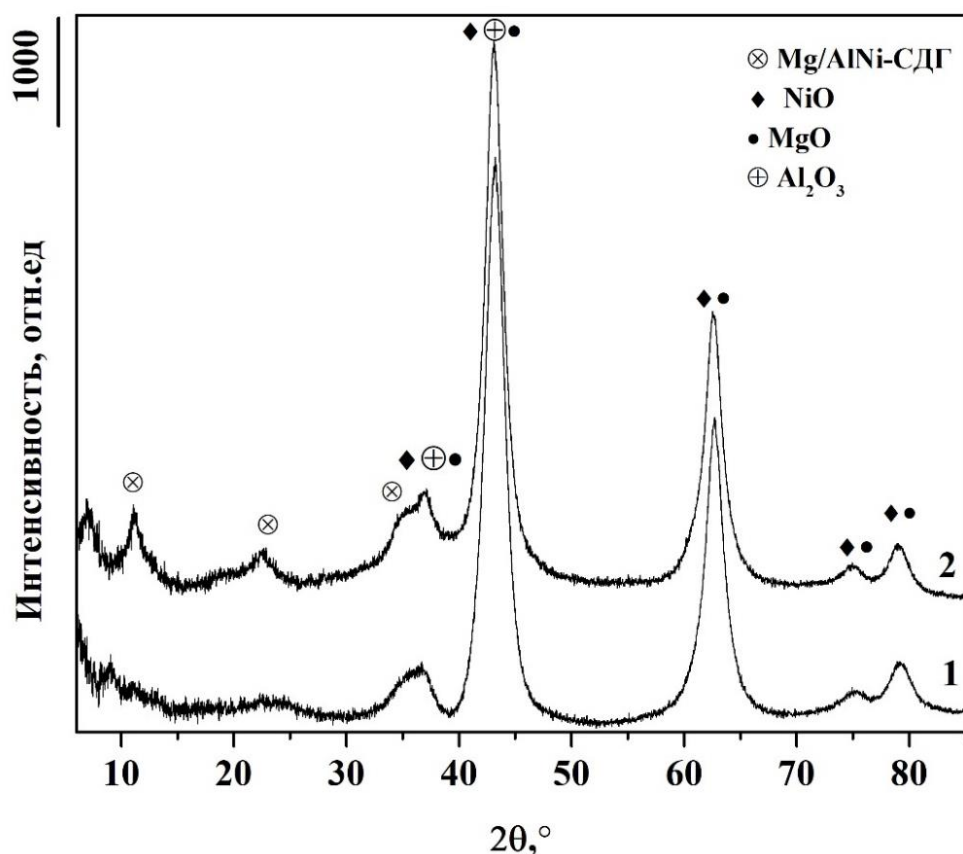


Рисунок 3.20 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов:
 1- Mg/AlNi -25-с после прокаливания, 2- Mg/AlNi -25-с после регидратирования

3.1.7 Изучение температурно-программированного восстановления никельсодержащих СДГ

Способность к восстановлению в потоке водорода слоистых двойных гидроксидов и продуктов их термической деструкции была изучена методом температурно-программированного восстановления.

В ТПВ профилях СДГ наблюдаются две основные области поглощения водорода. Первая низкотемпературная область располагается в интервале температур 100 - 400 °С, вторая - в диапазоне температур 400 - 550°С (рисунок 3.21). Также наблюдалось начало поглощения водорода в высокотемпературной области (более 750 °С), однако окончание процесса зарегистрировать не удалось [246].

Наличие двух этапов поглощения водорода может свидетельствовать о

различных процессах восстановления.

Появление слабых сигналов поглощения водорода при 100-400°C, предположительно обусловлено началом восстановления Ni(III), находящихся на поверхности СДГ, до Ni(II), что приводит к образованию на поверхности материалов оксида α -NiO. Не исключено также, что вклад в данный сигнал вносит восстановление остаточных нитрат-ионов [172], используемых при синтезе образцов и оставшихся в составе образцов после обмена на CO_3^{2-} .

Интенсивность второго сигнала поглощения водорода, находящегося в температурном интервале 400-550°C, закономерно растет с ростом содержания катионов никеля в структуре СДГ, а максимум поглощения смещается в область более высоких температур. По-видимому, второй этап восстановления относится непосредственно к полному переходу Ni(III) в Ni(II). Существенно, что именно в этом интервале наблюдается изменения цвета образцов с черного на зеленый.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой стабильности Ni(III) в структуре бруситоподобных слоев. Для сравнения, Ni_2O_3 полученный в результате прокаливании нитрата никеля, нанесенного на γ - Al_2O_3 , при 250°C, на воздухе восстанавливается при 323°C [254].

Появление сигнала в области высоких температур, видимо, обусловлено восстановлением Ni(II) до Ni^0 (γ -Ni). Известно, что восстановление Ni(II) происходит чаще всего в интервале температур 300-400°C. Однако температура восстановления никеля зависит от соединения, в структуру которого он входит. Полное восстановление Ni(II) до металлического Ni^0 в синтезированных нами СДГ происходит при очень высоких температурах, что объясняется образованием при температурах выше 500°C шпинельной фазы $\text{Mg}(\text{Ni}/\text{Al})_2\text{O}_4$, наличие которой значительно осложняет процесс восстановления.

На рисунке 3.22 представлены ТПВ профили для Mg/AlNi-25 и оксидов, полученных после его термической обработки при 600°C. После прокаливании зафиксировано изменение цвета образца из черного в зеленый. В ТПВ профиле прокаленного образца отсутствует интенсивный сигнал при 400-550°C, что подтверждает предположение о восстановлении Ni(III) до Ni(II) именно в данном

температурном интервале. Однако следует отметить наличие слабого сигнала поглощения водорода при 450-600°C, что может свидетельствовать о восстановлении α -NiO, слабо связанного с носителем – смесью оксидов Al_2O_3 и MgO. При высоких температурах у прокаленного образца также зафиксировано появление сигнала, соответствующего восстановлению Ni(II) до Ni^0 . Его максимум смещается в область более высоких температур, что, возможно, связано с формированием хорошо окристаллизованной шпинельной фазы при 600°C.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы для образца Mg/AlNi-25-с после термической деструкции и после температурно-программированного восстановления представлены на рисунке 3.23. Для образца Mg/AlNi-25 после ТПВ- H_2 зафиксировано наличие рефлексов, отвечающих металлическому никелю. По всей видимости, полного восстановления никеля не произошло, так как на дифрактограмме сохраняются рефлексы, соответствующие NiO, хотя и в суперпозиции с рефлексами оксида магния.

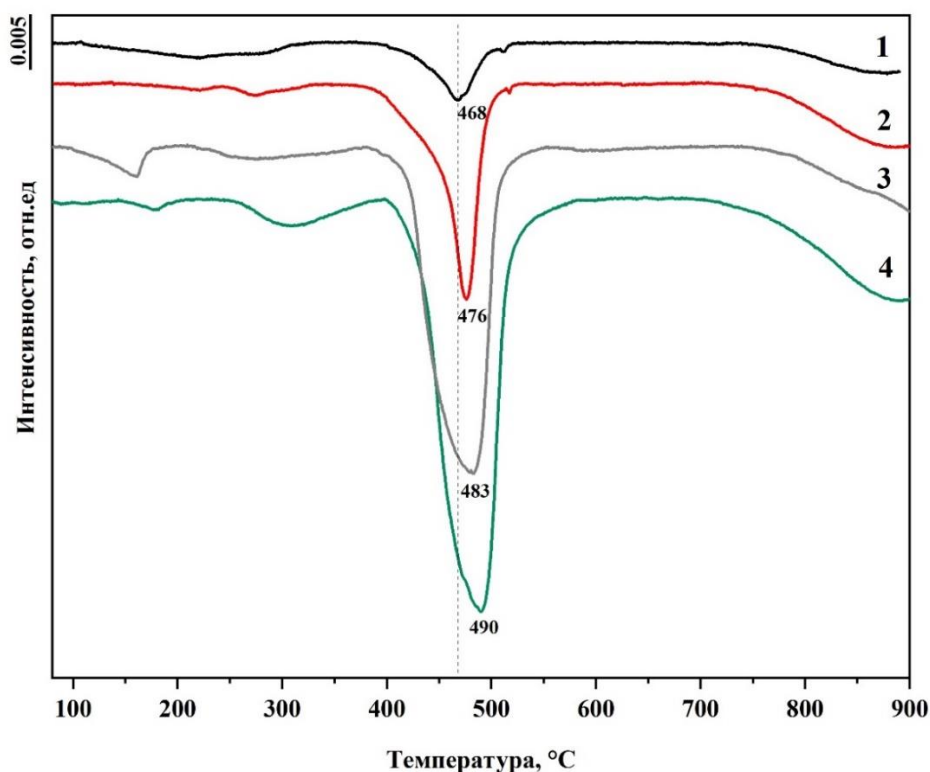


Рисунок 3.21 — ТПВ профили образцов Mg/AlNiX-с: 1- Mg/AlNi10-с, 2- Mg/AlNi15-с, 3- Mg/AlNi20-с, 4- Mg/AlNi25-с

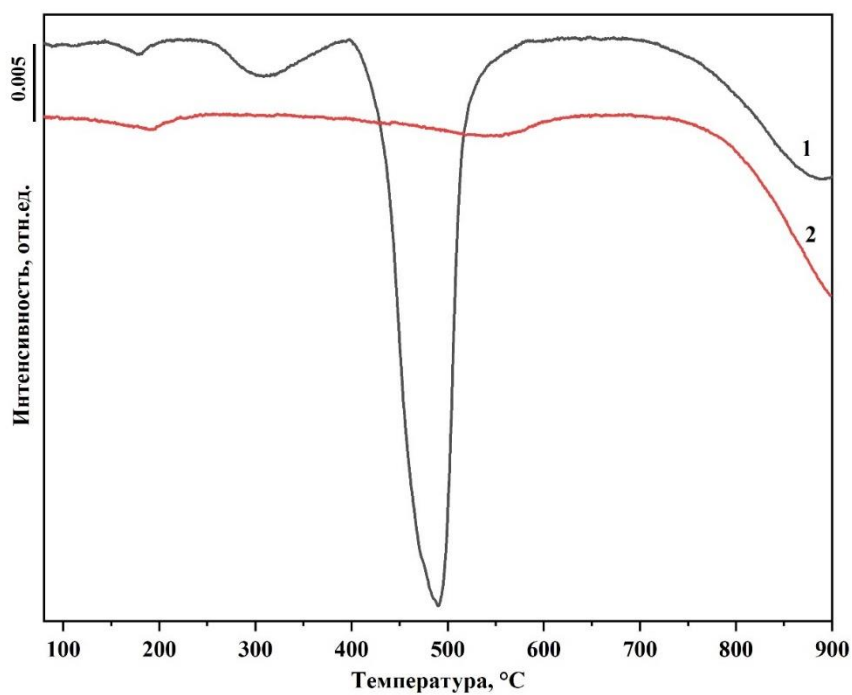


Рисунок 3.22 – ТПВ профили образцов: 1-Mg/AlNi25-с, 2- Mg/AlNi25-с после прокаливания

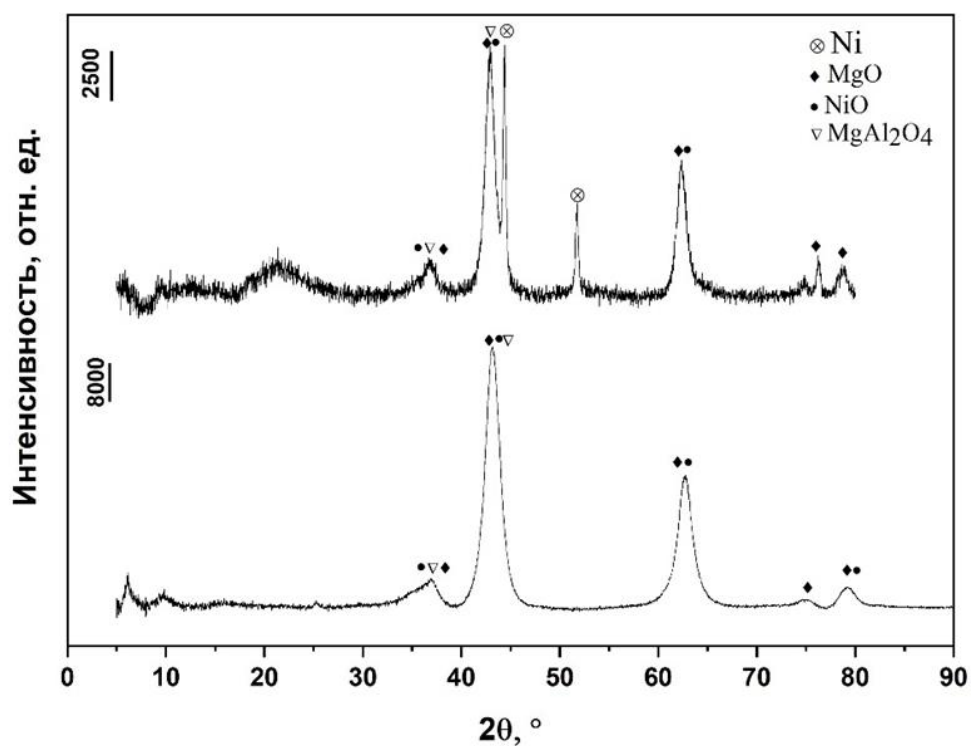
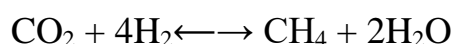


Рисунок 3.23 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы Mg/AlNi-25-с после термической деструкции (снизу) и ТПВ (сверху)

3.1.8 Никельсодержащие СДГ как прекурсоры катализаторов метанирования диоксида углерода

Применение углекислого газа в качестве реагента для получения химических соединений вызывает огромный интерес. Так, с практической точки зрения важной реакцией является реакция метанирования CO_2 , известная как реакция Сабатье [255]:



$$\Delta H_{298} = -164 \text{ кДж/моль}, \Delta G^0 = -113 \text{ кДж/моль}$$

В качестве катализаторов реакции Сабатье используют металлические (Zr, Co, Fe, Ni и т.д.) катализаторы на оксидных подложках.

В ходе настоящей работы нанесенные никелевые катализаторы получали из СДГ путем термической обработки образцов серии Mg/AlNiX-с с последующим восстановлением в потоке водорода.

Для характеристики кислотно-основных свойств поверхности смешанных оксидов, полученных после термической деструкции СДГ, использовали метод температурно-программируемой десорбции углекислого газа (ТПД- CO_2). Известно, что тот метод позволяет различить по силе три группы основных центров: (I)-слабоосновный участок в интервале температур 80-150°C, относящийся к десорбции CO_2 со слабых бренstedовских основных центров, (II)-среднеосновный интервал температур 210-250°C, в котором происходит десорбция бидентатных карбонатов, образованных на металл-кислородных центрах, (III) - сильно-основный участок, находящийся в интервале температур 380-600°C, который характеризуется десорбцией CO_2 , связанного с низкокоординированным кислородом [256-257]. В профилях ТПД- CO_2 прокаленных никельсодержащих образцов зафиксировано наличие только двух этапов десорбции CO_2 (рисунок 3.24). Предположительно, широкий пик в интервале 140-400°C включает в себя, как слабоосновные бренstedовские основные центры, так и бидентатные карбонаты. Также наблюдается сигнал в области сильно-основного участка.

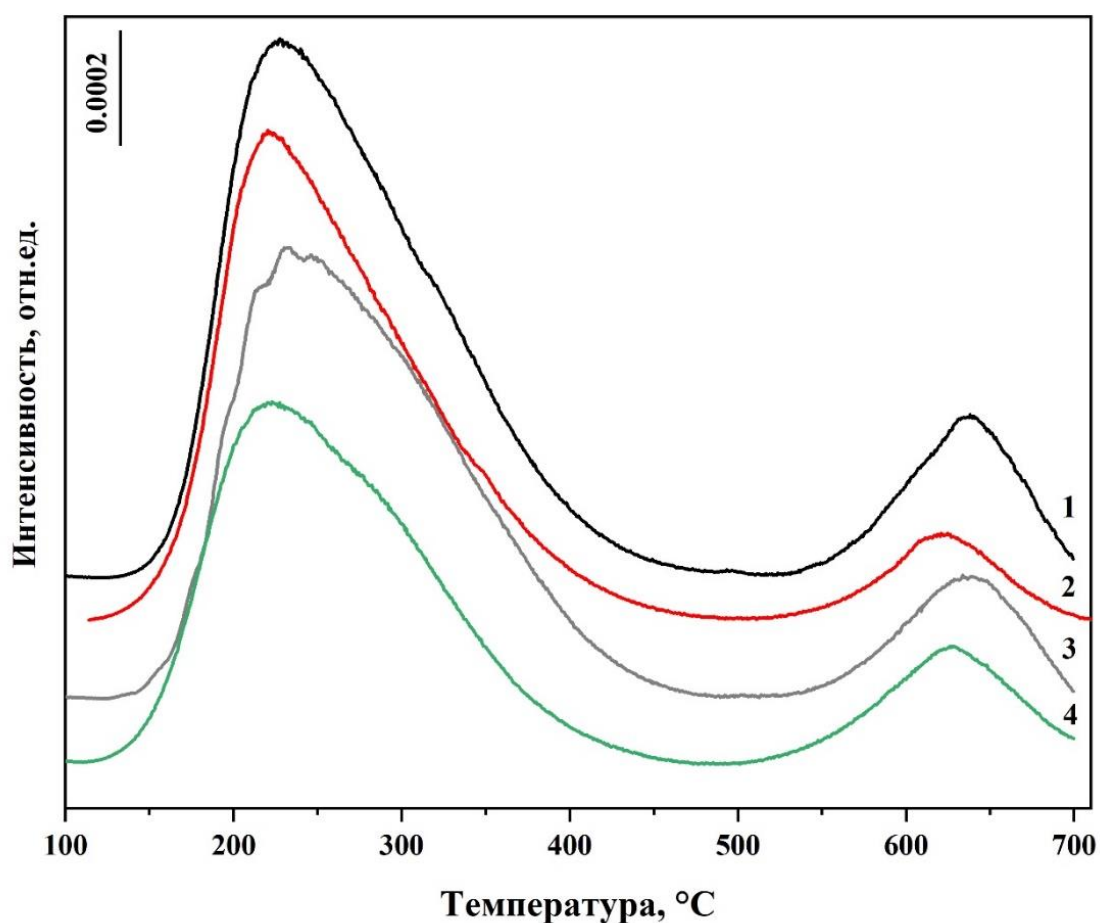


Рисунок 3.24 – ТПД- CO_2 профили прокаленных образцов Mg/AlNiX-c: 1- Mg/AlNi10-c, 2- Mg/AlNi15-c, 3- Mg/AlNi20-c, 4-Mg/AlNi25-c

Согласно представленным выше результатам, полученным методом ТПВ- H_2 , восстановление катионов никеля из структуры СДГ до металлического Ni^0 возможно при высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$). В условиях эксперимента для снижения температуры восстановления было предложено в качестве восстановительной смеси использовать газовую смесь с большим содержанием водорода $\text{H}_2 : \text{He}$ (1:1).

На рисунке 3.25 представлены порошковые дифрактограммы образцов после восстановления в потоке водорода. На дифрактограмме образца, восстанавливаемого при 600°C , отсутствуют рефлексы, отвечающие Ni (III). Слабый сигнал, соответствующий Ni^0 , появляется на дифрактограмме образца, восстановленного при 700°C , а после восстановления при 800°C уже наблюдаются ярко выраженные рефлексы при углах 2θ $43, 52, 76^\circ$. Каталитическую активность

изучали для образцов, восстановленных при 700 и 800 °С [258].

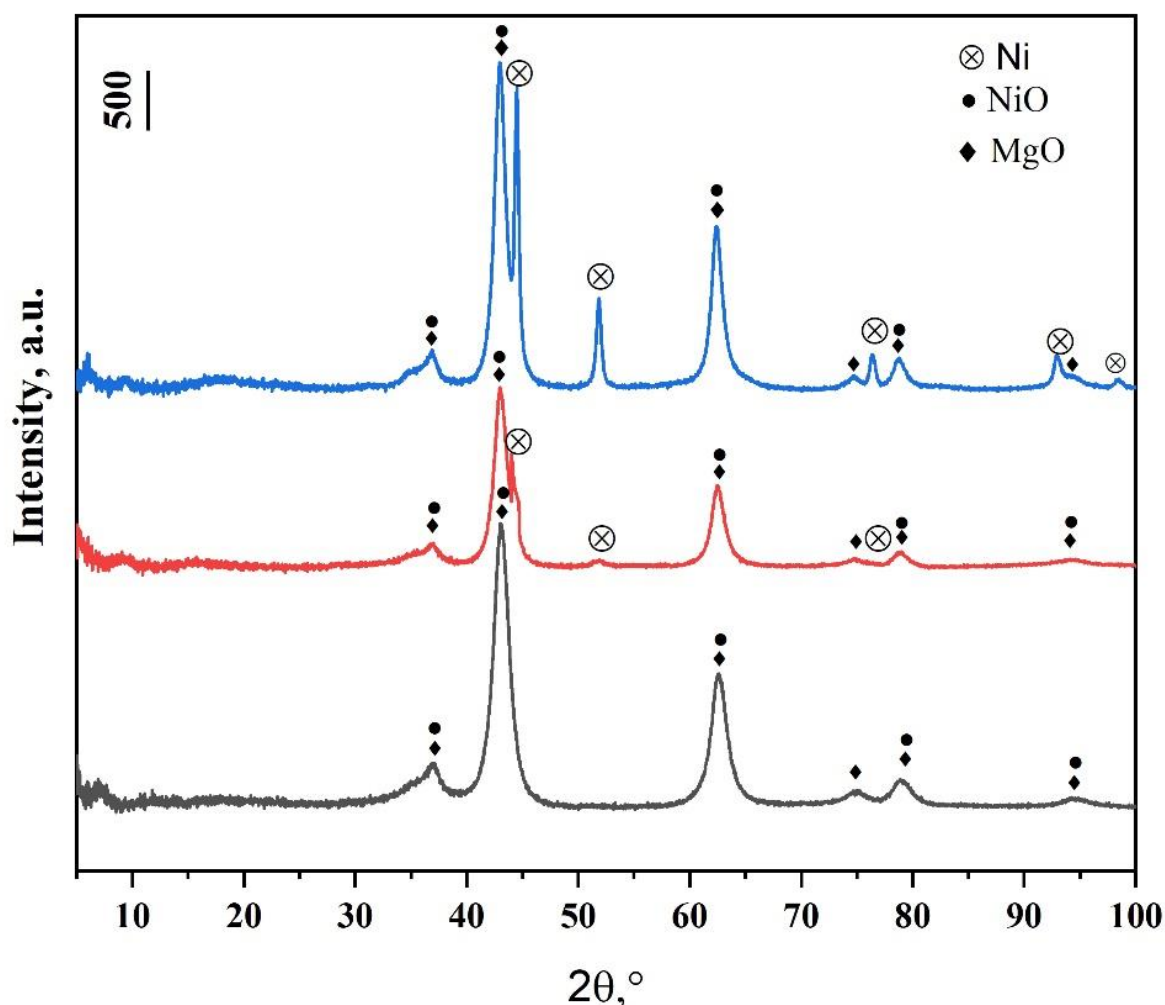


Рисунок 3.25 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца Mg/AlNi -25-с после восстановления при:
1-600 °С, 2- 700°С, 3-800°С

На рисунке 3.26 представлены зависимости конверсии CO_2 и селективности по CH_4 от температуры реакции для всех образцов, восстановленных при 700 °С (рисунок 3.29.а) и 800 °С (рисунок 3.29.б). Установлено, что рост температуры реакции несущественно влияет на селективность по CH_4 , но имеет значительное воздействие на конверсию CO_2 . Различие между результатами для образцов, восстановленных при 700 °С и 800 °С, несущественная.

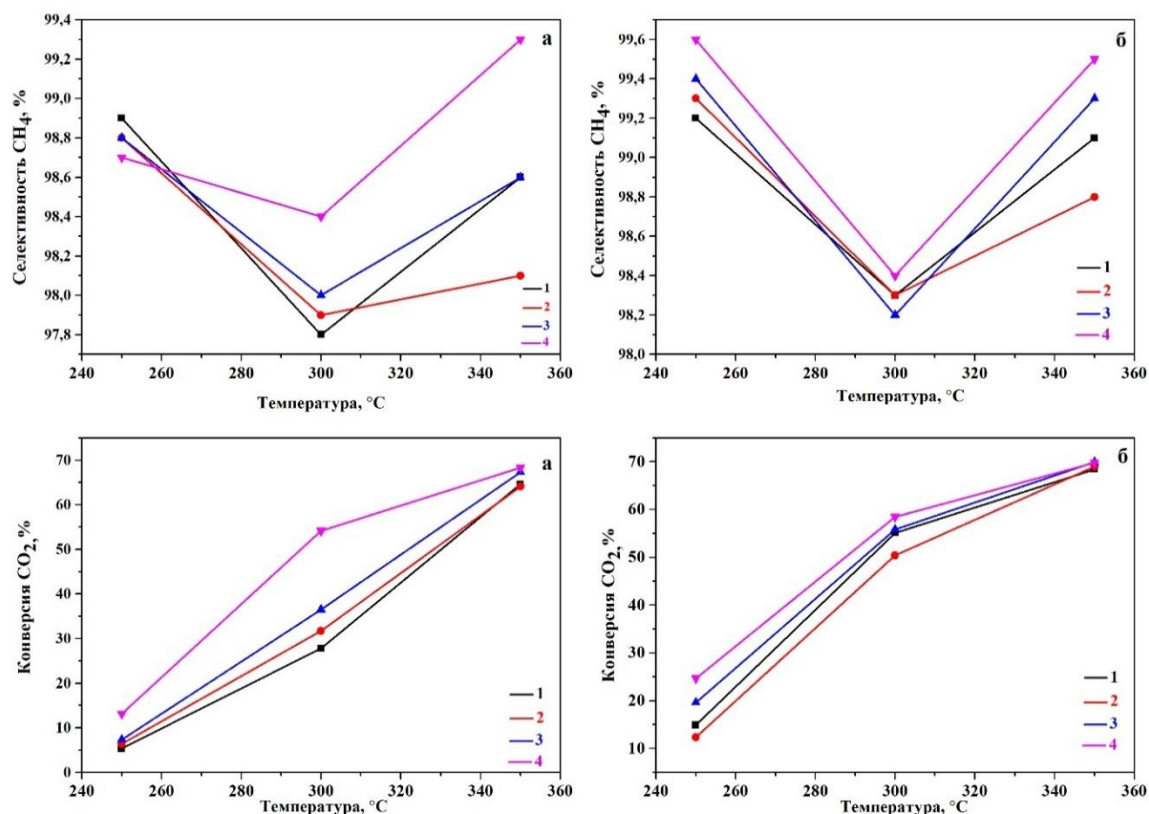


Рисунок 3.26 – Селективность по CH₄ и конверсия CO₂ для образцов Mg/AlNi-X-с, восстановленных при температурах 700 °C (а) и 800 °C (б) из следующих прекурсоров: 1- Mg/AlNi-10, 2- Mg/AlNi-15, 3- Mg/AlNi-20, 4- Mg/AlNi-25

Образец с наибольшим содержанием никеля, восстановленный при 800 °C, ожидаемо проявил максимальную эффективность в реакции гидрирования CO₂, показав максимальную селективность по CH₄, равную 99,5%, и конверсию CO₂ 69,8%.

В литературе преобладают два механизма протекания реакции гидрирования CO₂: ассоциативный и диссоциативный [259-260]. Первый из них включает ассоциативную адсорбцию CO₂ и H₂ на поверхности катализатора с последующим образованием оксигенированных форм, таких как карбонаты и формиаты, которые непосредственно гидрируются до образования метана. Диссоциативный механизм предполагает диссоциацию углекислого газа на CO и O, которые адсорбируются на поверхности катализатора, после чего адсорбированные молекулы CO подвергаются гидрированию до метана (рисунок 3.27).

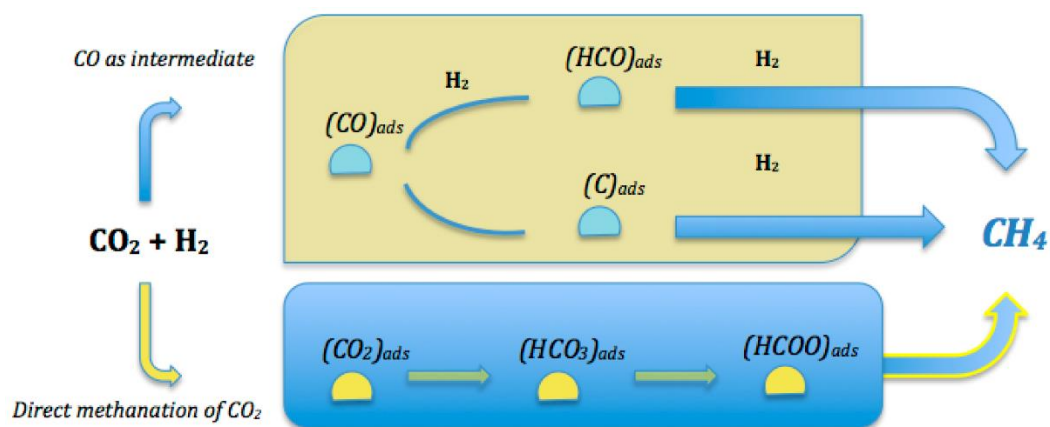


Рисунок 3.27 – Схема протекания реакции гидрирования CO_2

В настоящей работе изучение механизма реакции метанирования проводили при помощи метода *in situ* DRIFT спектроскопии. Реакцию гидрирования CO_2 проводили при температурах 250, 300 и 350 °С. В качестве прекурсоров катализаторов использовали серию СДГ Mg/AlNi-с, большинство экспериментов выполнено с катализатором, полученным из образца Mg/AlNi-25-с.

На рисунке 3.28 представлены ИК-спектры, зарегистрированные во время реакции гидрирования углекислого газа при различных температурах в присутствии катализатора, восстановленного из Mg/AlNi-25-с (700 °С).

В ИК-спектре при температуре 250 °С отмечено присутствие полос поглощения при 1669, 1417 и 1227 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям гидрокарбонатов. Сигнал, отвечающий метану, не выявлен.

С увеличением температуры реакции до 300 °С в ИК-спектрах зафиксировано появление слабых полос поглощения при 2042 и 1926/1867 см^{-1} , которые соответствуют линейной и мостиковой структурам карбонила никеля ($\text{Ni}^0\text{-CO}$), а также сигнал при 1590 см^{-1} , который является характерным для формиат-ионов. В то же время отмечено снижение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний гидрокарбонатов, а в области колебаний С-Н зафиксированы полосы поглощения при 2848 см^{-1} , которые могут соответствовать O-CH_3 . Отмечено появление сигнала при 3017 см^{-1} , отвечающего газообразному метану.

В ИК-спектре, соответствующем реакции гидрирования при 350 °С,

зафиксирован ярко выраженный сигнал высокой интенсивности при 3017 см^{-1} и слабый сигнал при 1305 см^{-1} , которые отвечают газообразному метану. Наличие обоих сигналов свидетельствует о высокой концентрации образовавшегося метана. Полосы поглощения, отвечающие бикарбонатам, плохо различимы.

Для случая катализатора, восстановленного при 800 °C , получены аналогичные ИК-спектры с несколько более интенсивными полосами поглощения, отвечающими метану [261].

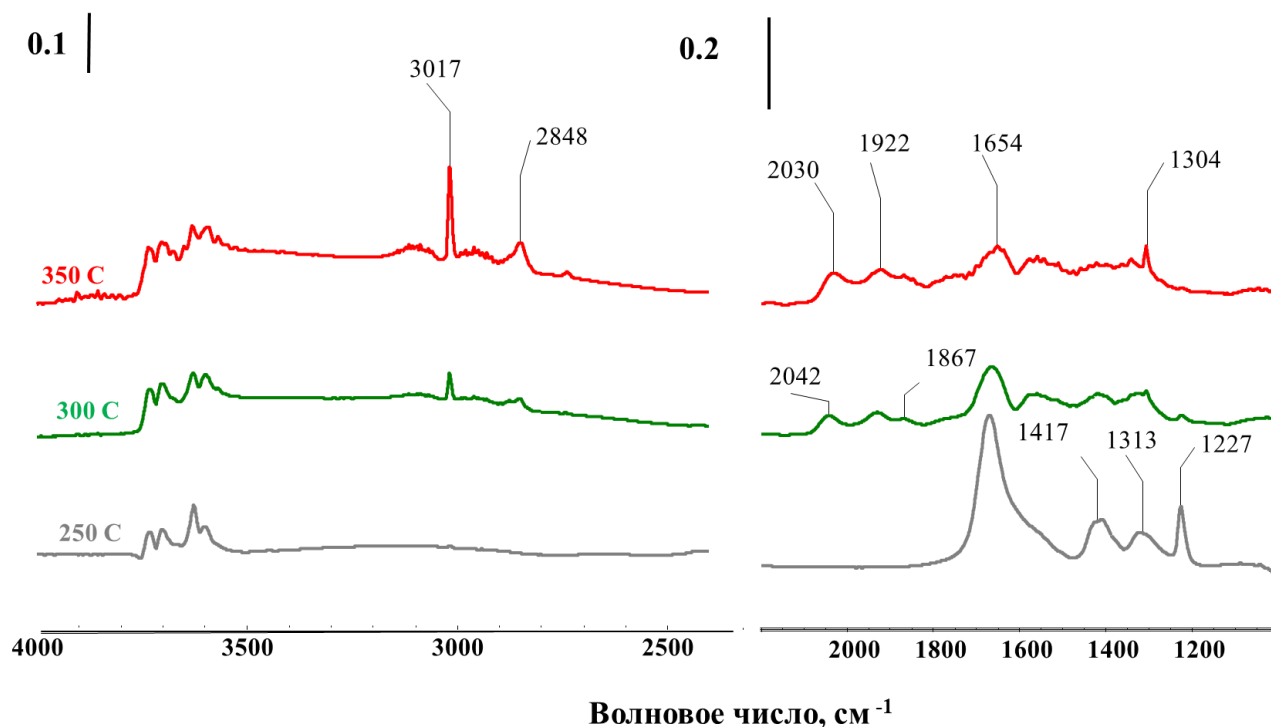


Рисунок 3.28 – ИК-спектры в процессе реакции метанирования в присутствии катализатора, полученного из Mg/AlNi-25. Температура реакции: 250 °C (серые линии), 300 °C (зеленые), 350 °C (красные). Условия восстановления $\text{H}_2:\text{He}$ (1:1), $t_{\text{вос}} = 700\text{ °C}$

На рисунках 3.29-3.31 представлены ИК-спектры, регистрировавшиеся в ходе реакции при различных температурах через каждые 5 минут. На рисунке 3.28 приведены результаты, соответствующие протеканию реакции метанирования при температуре 250 °C . На начальном этапе отмечено присутствие интенсивных полос поглощения при 1666 , 1433 , 1224 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям гидрокарбонатов. Спустя 5 минут после начала реакции сигналы, отвечающие HCO_3^- , постепенно уменьшаются, но параллельно с этим появляются

новые сигналы при 1595/1615 и 1392 см^{-1} , соответствующие формированию формиат-ионов. С течением времени зафиксирован рост интенсивности сигналов при 2994, 2885, 2853, 2737 см^{-1} , отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям С-Н из $-\text{CH}_2-$ и $\text{O}-\text{CH}_3$ фрагментов. Также зафиксированы слабые сигналы, характерные для линейной и мостиковой структур карбонила никеля при 2043, 1926, 1853 см^{-1} .

Согласно представленным результатам, можно предположить, что при температуре реакции 250 $^{\circ}\text{C}$ происходит восстановление водородом гидрокарбонатов до формиат-ионов, но формирование метана при данной температуре не происходит.

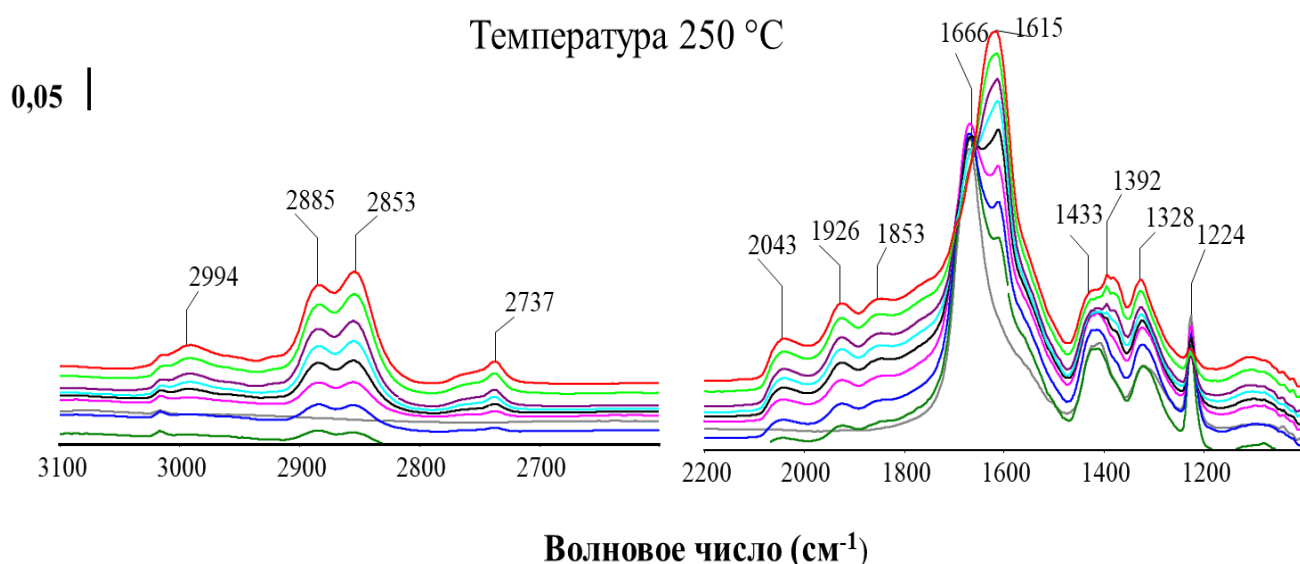


Рисунок 3.29 — ИК-спектры в процессе реакции метанирования в присутствии катализатора, полученного из Mg/AlNi-25, температура реакции 250 $^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3.30 представлены ИК-спектры образцов во время реакции метанирования при температуре 300 $^{\circ}\text{C}$. Наличие сигналов при 1582, 1404 и 1327 см^{-1} , отвечающих формиат-ионам, зафиксировано в самом начале реакции. Однако их интенсивности ниже, чем при температуре 250 $^{\circ}\text{C}$. В $\nu\text{C}-\text{H}$ области отмечено присутствие сигналов при 2887, 2851, 2737 см^{-1} , которые относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям фрагментов $-\text{CH}_2$, $\text{O}-\text{CH}_3$, соответственно. С течением времени, интенсивность данных сигналов

возрастает. Сигнал при 3016 см^{-1} соответствует газообразному метану. Сигналы гидрокарбонатов отсутствуют, зато появились сигналы деформационных колебаний воды при 1640 см^{-1} . Сигналы карбонила никеля также присутствуют, их интенсивности остаются неизменными.

Необходимо отметить, что с течением времени при температуре 300 °C существенных изменений в ИК-спектрах образцов не наблюдается. При данной температуре происходит образование метана, наряду с образованием формиат-ионов и O-CH_3 -фрагментов.

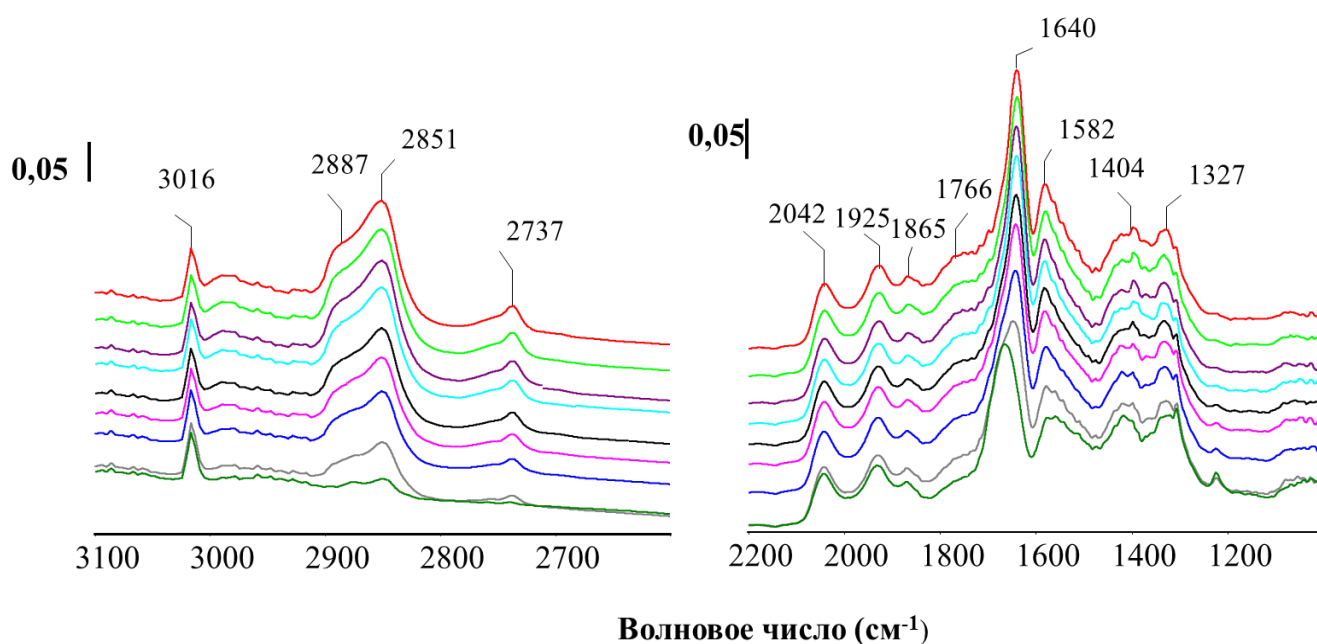


Рисунок 3.30— ИК-спектры в процессе реакции метанирования в присутствии катализатора, полученного из Mg/AlNi-25, температура реакции 300 °C

На рисунке 3.31 представлены ИК-спектры, зарегистрированные для реакции метанирования при температуре 350 °C . В спектрах заметны интенсивные полосы поглощения при 3016 и 1304 см^{-1} , отвечающие образованию высокой концентрации метана. При данной температуре отмечено снижение концентрации формиат-ионов и O-CH_3 -фрагментов.

В результате было сделано заключение, что реакция гидрирования на изучаемых катализаторах протекает без участия CO в качестве промежуточного продукта, а идет по ассоциативному механизму. Предположительно углекислый газ

адсорбируется на носителе катализатора (смешанных оксидах MgO и Al₂O₃) с образованием ковалентных карбонатов и гидрокарбонатов, которые легче восстанавливаются и гидрируются атомами водорода, диссоциирующих на поверхности металлического никеля Ni⁰. Гидрирование гидрокарбонатов и карбонатов приводит к образованию формиат-ионов, которые, в свою очередь, превращаются в метан. На рисунке 3.32 представлен предполагаемый механизм протекания реакции метанирования на полученных катализаторах.

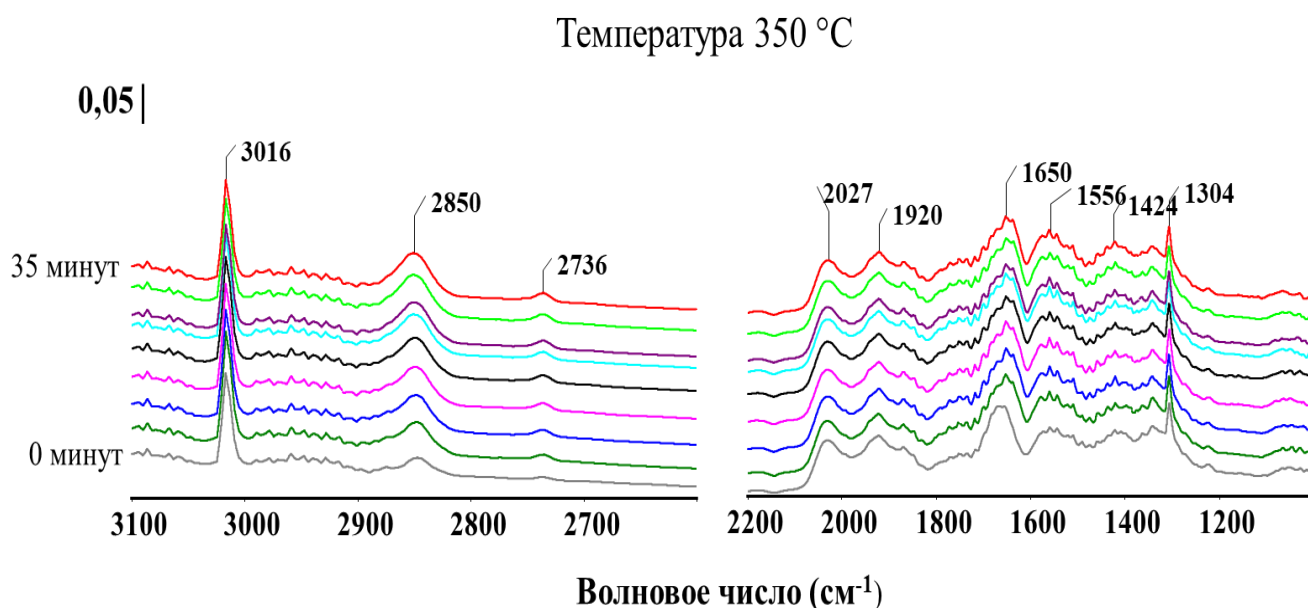


Рисунок. 3.31 – ИК-спектры в процессе реакции метанирования в присутствии катализатора, полученного из Mg/AlNi-25, температура реакции 350 °С

Реакцию метанирования при помощи *in situ* DRIFT выполнили также на образцах катализаторов с разным содержанием никеля. Предшественниками катализаторов служили СДГ серии Mg/AlNiX-с, предобработку образцов проводили *ex situ*, восстанавливали при температуре 700 °С. На рисунке 3.33 представлены ИК-спектры, соответствующие реакциям гидрирования CO₂ при температурах 250, 300 и 350 °С. Для всех образцов зафиксировано присутствие полос поглощения, соответствующих метану, формиат-, карбонат-ионам, -CH₂- и -O-CH₃ фрагментам. Также присутствуют слабые сигналы карбониллов. Отмечено, что с увеличением содержания никеля сигналы метана обладают большей

интенсивностью, что коррелирует с результатами каталитического теста.

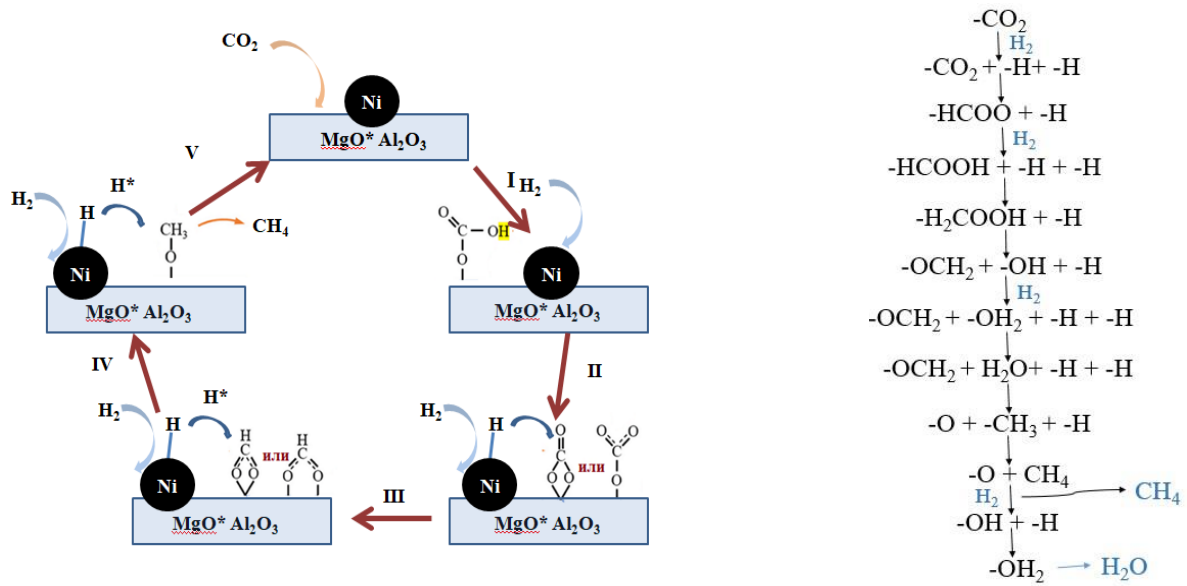


Рисунок 3.32 – Предлагаемый механизм реакции гидрирования в присутствии никелевого катализатора, полученного из никельсодержащего СДГ

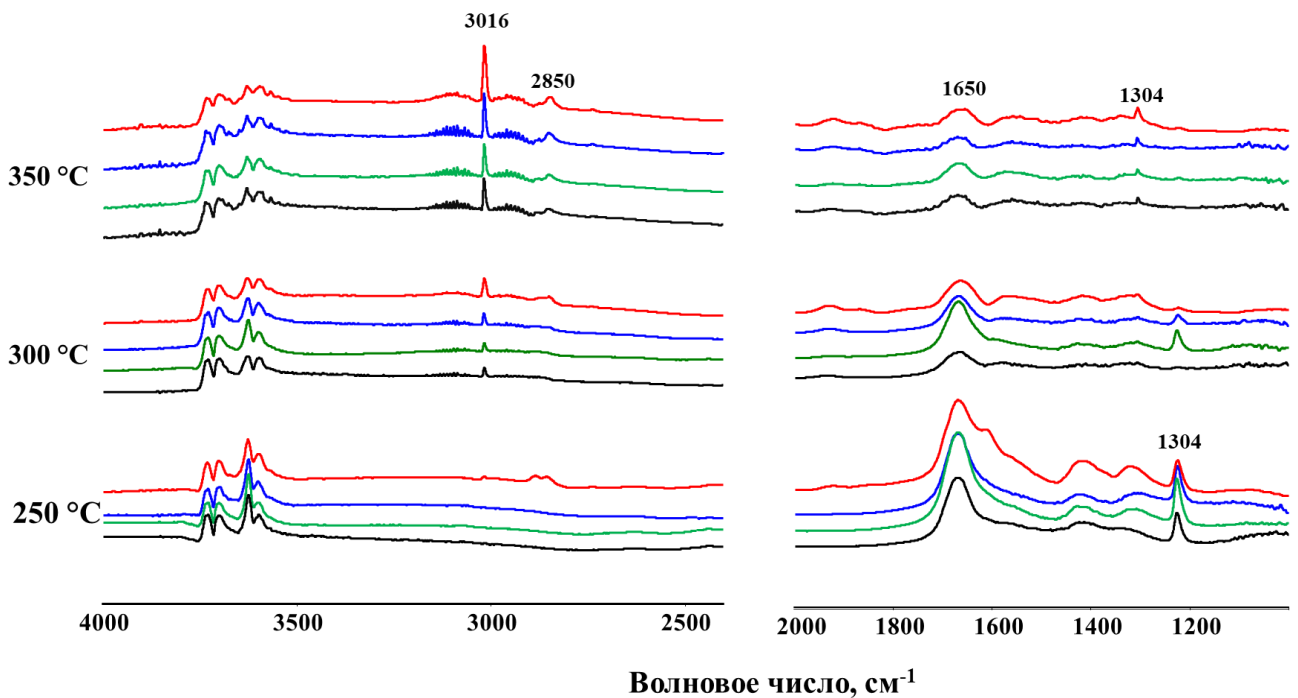


Рисунок 3.33 — ИК-спектры образцов Mg/AlNiX-с в процессе реакции метанирования при различных температурах: Mg/AlNi10- черный цвет линий, Mg/AlNi15-зеленый, Mg/AlNi20-синий, Mg/AlNi25- красный

3.2. Синтез и идентификация структуры кобальтжелезосодержащих слоистых гидроксидов

Кобальтжелезосодержащие СДГ (MgCo/AlFe-СДГ) - второй ряд образцов, синтезированных и изученных в данной работе. MgCo/AlFe-СДГ представляют собой соединения с одновременной заменой в гидротальките двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия на двухзарядный ион кобальта и трехзарядный ион железа, соответственно. Далее для краткости полученные образцы, содержащие 4 катиона, будем именовать мультикатионными.

Ранее различными научными группами были получены и исследованы физико-химические свойства материалов, относящихся к классу СДГ, в структуре которых удалось полностью заменить ионы магния на ионы кобальта (II) [38, 46-51], а также встречаются упоминания о синтезированных образцах СДГ с полным замещением ионов алюминия на ионы железа (III) [41, 56, 61, 61, 174]. Однако наибольший интерес вызывают представители слоистых двойных гидроксидов с совместным присутствием нескольких переходных металлов в структуре бруситоподобного слоя. Предполагается, что наличие двух и более металлов триады железа способствует развитию новых перспективных свойств. В литературе встречаются публикации, посвященные изучению NiCo-СДГ, Fe(II)/Fe(III)-СДГ, Ni/Fe-СДГ, также есть и упоминание о Co/Fe-СДГ [21 – 23, 26-27, 46-49, 51, 122, 123, 151, 174-175]. Первоначально нами были синтезированы и подробно охарактеризованы образцы состава MgCo/Fe-СДГ, Mg/AlFe-СДГ и Mg/AlCo-СДГ [262]. Отработанные методики легли в основу дальнейших исследований тетракатионных слоистых двойных гидроксидов состава MgCo/AlFe-СДГ. Одновременно с нашими исследованиями [126] была опубликована научная статья, описывающая возможность изоморфного замещения магния в структуре гидроталькита на катионы кобальта, а алюминия – на катионы железа. Li Q. С соавторами синтезировали соединения различного стехиометрического состава: Mg₆Al₂-СДГ, Mg₆AlFe-СДГ, Mg₆Fe₂- СДГ, Mg₃Co₃Al₂-СДГ, Mg₃Co₃Fe-СДГ и Co₆Fe₂-СДГ [126]. Авторы, данной публикации обнаружили, что совместное

присутствие ионов кобальта и железа в структуре СДГ генерирует магнитные свойства.

Образцы состава MgCo/AlFe-СДГ были синтезированы с использованием методов, описанных в разделе 2.2. Образцы, полученные методом соосаждения при переменном рН, далее обозначены как MgCoY/AlFeZ-с, образцы после гидротермальной обработки - MgCoY/AlFeZ-ht, а образцы после микроволново-гидротермальной обработки - MgCoY/AlFeZ-mw.

3.2.1 Состав и структура MgCo/AlFe-СДГ

В настоящей работе изучено влияние анионного состава, скорости осаждения и времени старения осадка на формирование структуры СДГ, получаемых методом соосаждения [263-266]. Также было изучено влияние времени микроволновой обработки на образование гидроталькитоподобных структур.

Идентификацию слоистой структуры и фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа. Методика подробно описана в пункте 2.3. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов MgCoY/AlFeZ-СДГ с различным катионным и анионным составами, полученные в различных условиях, представлены на рисунках 3.34-3.39.

На рисунке 3.34 изображены результаты РФА для образцов состава MgCo₂₀/AlFe₂₀ в карбонатной и нитратной формах. По представленным данным можно заключить, что образцы относятся к группе гидроталькита, так как их порошковые дифрактограммы имеют типичный вид, а именно включают в себя семь основных рефлексов, соответствующих базальным отражениям (003), (006), (009/012), (015), (018), (110) и (113). Также зафиксирован хорошо разрешенный дублет при 2θ порядка 60° . Однако для образцов, синтезированных в нитратной форме, отмечено появление сигналов, отвечающих посторонней фазе, при углах $2\theta = 18, 36, 45, 57^\circ$. Образец в карбонатной форме отличается однофазностью и более высокой степенью кристалличности, что, возможно, объясняется большей упорядоченностью карбонатов в межслоевом пространстве.

Интерпретацию дифрактограмм осуществляли при помощи базы данных для порошковых рентгеновских стандартов PDF2 (JCPDS ICDD). Для примесной фазы была определена структура кубической шпинели с базальными отражениями при (111), (220), (311) и (511), что позволило идентифицировать ее как феррит кобальта CoFe_2O_4 (PDF 00-001-1121) и/или оксид железа Fe_3O_4 .

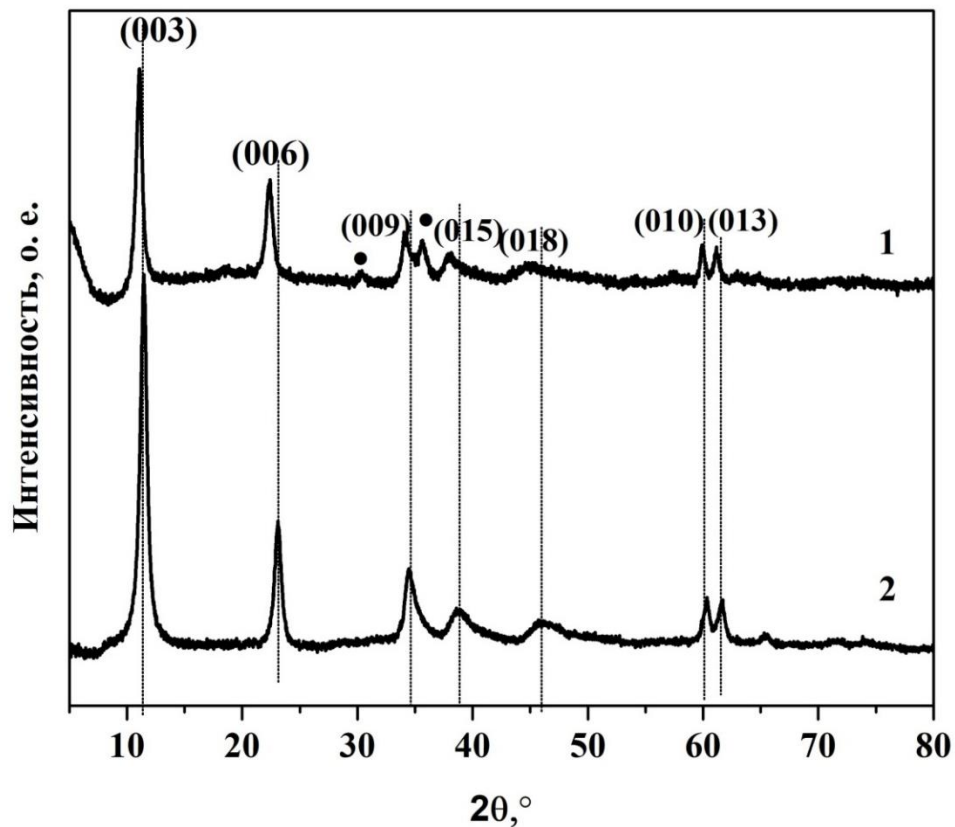


Рисунок 3.34 — Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов $\text{MgCo}_2/\text{AlFe}_{20}\text{-с}$, синтезированных в нитратной (1) и карбонатной (2) формах

Обычно наличие посторонних фаз расценивается как дефект структуры, который образуется в результате неправильно выбранных условий синтеза. Однако в данном случае именно наличие небольшого количества примесной шпинельной фазы способствовало развитию магнитных свойств у исследуемых образцов, что расширило область возможного применения синтезированных материалов. В связи с этим было принято решение о дальнейшем подробном изучении образцов состава $\text{MgCoY}/\text{AlFeZ}\text{-СДГ}$, синтезированных в нитратной форме [264, 266].

В отдельных экспериментах было изучено влияние скорости осаждения на формирование слоистой структуры и примесной фазы. Образцы состава

MgCoY/AlFeZ-СДГ в нитратной форме были получены методом соосаждения при переменном рН с варьированием скорости добавления раствора-осадителя. Осадительную смесь вводили со скоростью равной 2, 4 и 15 мл/мин [265]. На рисунке 3.35 представлены дифрактограммы полученных образцов. Видно, что они содержат классический набор рефлексов СДГ, уже перечислявшихся выше. Кроме того, для всех образцов отмечено наличие посторонней фазы, соответствующей шпинельной фазе феррита кобальта или магнетита. По результатам РФА был сделан вывод, что скорость осаждения оказывает несущественное влияние на формирование шпинельной фазы, но влияет на кристалличность образцов СДГ. Можно видеть, что дифрактограмма образца, полученного при более длительном осаждении, характеризуется наиболее узкими и интенсивными рефлексами, что свидетельствует о высокой степени кристалличности.

Далее было изучено влияние времени старения осадка под маточным раствором на формирование структуры гидроталькита и шпинельной фазы. На рисунке 3.36.а представлены порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных методом соосаждения при переменном рН с различным временем старения, а именно 24 и 48 часов. Вне зависимости от времени старения осадка, зафиксировано наличие основных рефлексов, отвечающих классу гидроталькита, а также отмечено присутствие сигналов, соответствующих примесной фазе. Вполне ожидаемо дифрактограммы большинства образцов с менее продолжительным временем старения отличаются очень широкими рефлексами и низкими значениями интенсивностей. Это свидетельствует о неудовлетворительной степени кристалличности образцов.

Таким образом, образцы MgCo/AlFe-СДГ, характеризующиеся магнитными свойствами и наиболее окристаллизованной структурой, получены в нитратной форме при низкой скорости осаждения (2,5 мл/мин) и длительном старении (48 часов). Данные условия приняты как наиболее благоприятные для синтеза соединений предложенного состава и использовались для получения СДГ с различным содержанием кобальта и железа. Степень замещения Mg^{2+} и Al^{3+} в бруситоподобном слое гидроталькита варьировали в пределах 10-50 атомных %.

На рисунке 3.36.б представлены дифрактограммы образцов MgCoY/AlFeZ-СДГ с различным содержанием кобальта и железа. Все представленные дифрактограммы имеют характерный для гидроталькитов вид. Узкие рефлексии и высокие значения интенсивностей, также как и наличие хорошо разрешенных пиков в дублете свидетельствуют о высокой степени кристалличности образцов.

С увеличением содержания кобальта и железа в структуре гидроталькита наблюдается уширение рефлексии и снижение их интенсивностей, а также дублет при 60° становится плохо разрешенным, что в совокупности указывает на снижение кристалличности образцов. Сигналы, соответствующие примесной фазе, со снижением содержания магния и алюминия становятся все более выраженными.

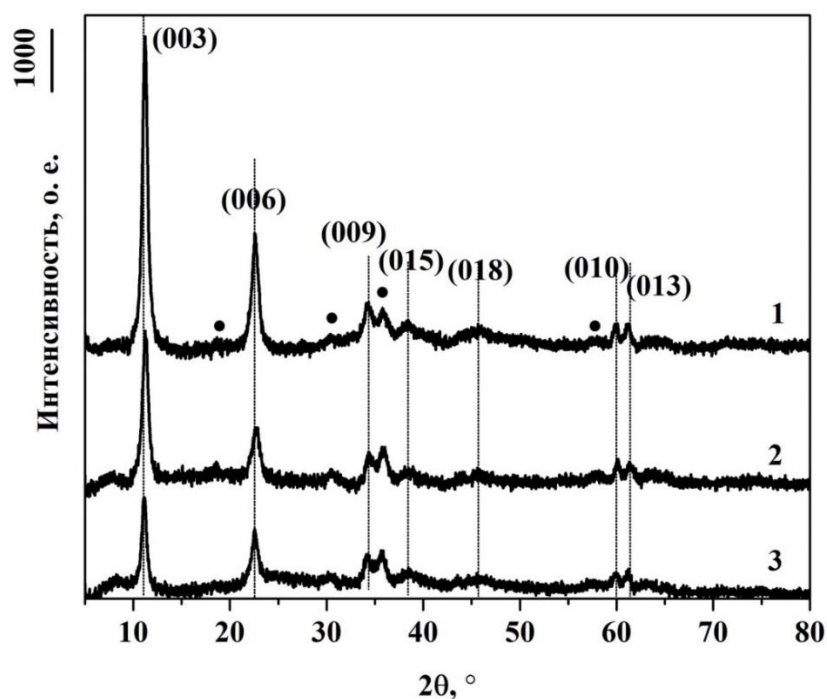


Рисунок 3. 35 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов MgCo30/AlFe30-с, синтезированных с разной скоростью осаждения: 1- 15 мл/мин, 2- 4 мл/мин, 3- 2,5 мл/мин

Образцы идентичного состава были синтезированы методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой [264, 266]. Их дифрактограммы имеют вид, сопоставимый с описанными выше, но при этом отличаются высокоинтенсивными и узкими рефлексиями (рисунок 3.37), что характеризует образцы, подвергшиеся гидротермальной обработке, как обладающие наиболее

высокой кристалличностью. Аналогично образцам MgCoY/AlFeZ-с в образцах после гидротермального синтеза с увеличением содержания кобальта и железа становятся наиболее выраженными сигналы, соответствующие шпинельной фазе феррита кобальта.

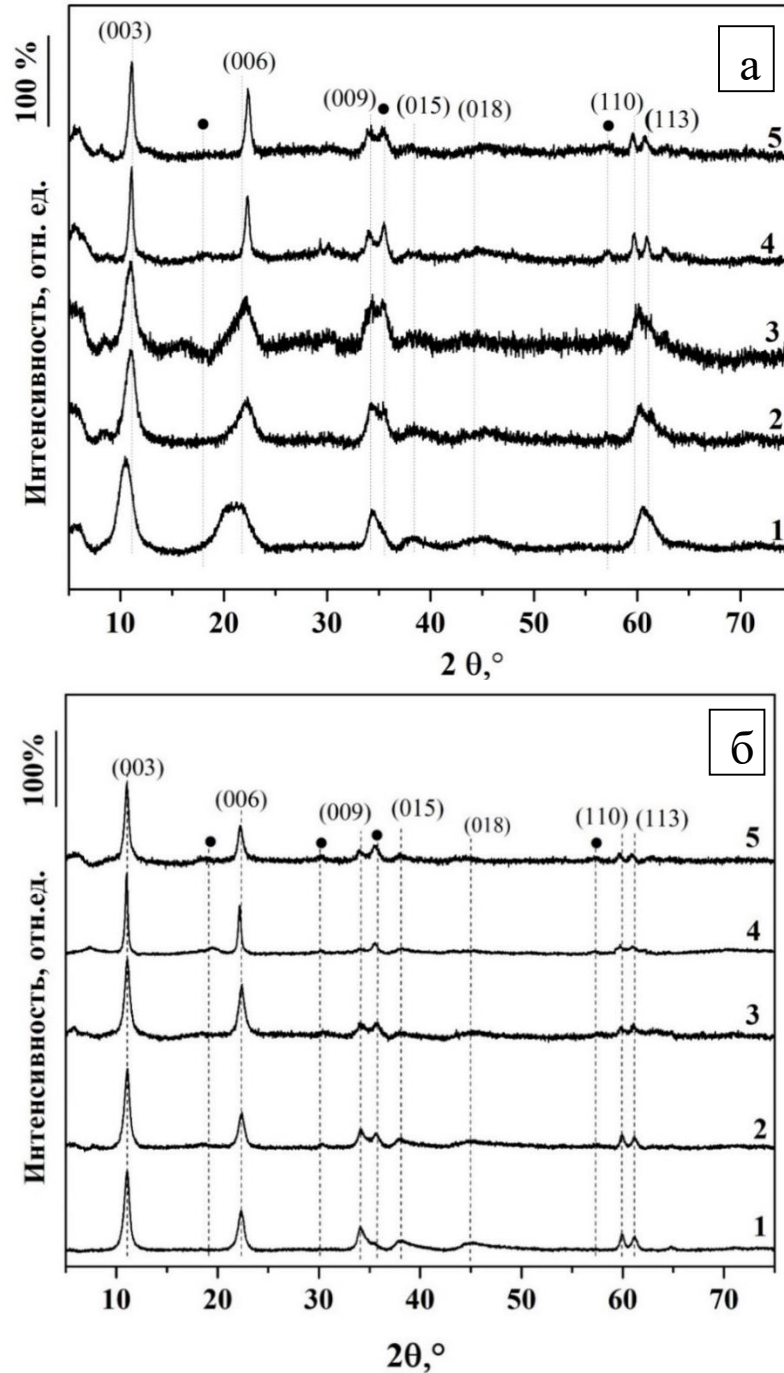


Рисунок 3.36 — Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов MgCoX/AlFeY-с с временем старения осадка: а- 24 часа, б – 48 часов 1- MgCo10/AlFe10, 2- MgCo20/AlFe20, 3- MgCo30/AlFe30, 4- MgCo40/AlFe40, 5- MgCo50/AlFe50

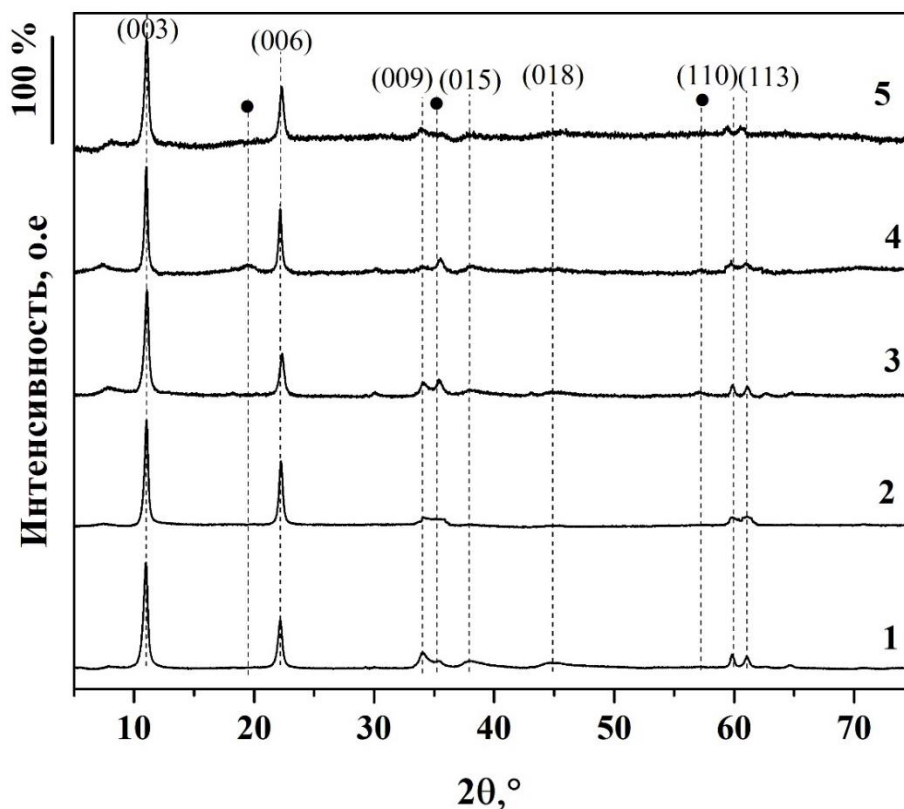


Рисунок 3.37 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы синтезированных образцов MgCoX/AlFeY-ht : 1- $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2- $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3- $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4- $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5- $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$ (●-фаза шпинели: CoFe_2O_4 и/или Fe_3O_4)

Третья серия образцов MgCoY/AlFeZ-СДГ была получена методом соосаждения с микроволново-гидротермальной обработкой. Время синтеза варьировали от 2 до 60 минут. По результатам РФА (рисунок 3.38) видно, что даже при краткосрочном воздействии в течение 2 минут происходит формирование структуры гидроталькита. Однако структура данного образца характеризуется низкой степенью кристалличности. Все дифрактограммы содержат слабые, едва различимые сигналы шпинельной фазы. Согласно полученным данным, оптимальным временем синтеза методом соосаждения с последующей микроволновой обработкой является 10 минут.

Образцы СДГ с различным содержанием кобальта и железа получали при постоянном микроволновом излучении в течение 10 минут (рисунок 3.39). В результате были синтезированы соединения, дифрактограммы, которых имеют

типичный вид для класса гидротальцитов. Следует отметить, что образцы, полученные в условиях микроволновой обработки, обладают самой низкой окристаллизованностью по сравнению с ранее описанными MgCoY/AlFeZ-c и MgCoY/AlFeZ-ht. Наименее интенсивные рефлексы шпинельной фазы зарегистрированы для образцов, синтезированных в микроволновых условиях, что может говорить о длительности процесса образования примесной фазы. Возможно, она кристаллизуется после формирования слоистой структуры СДГ и полного «насыщения» бруситоподобных слоев.

По данным РФА методом Ритвельда для образцов всех трех серий - MgCoX/AlFeY-mw, MgCoX/AlFeY-c, MgCoX/AlFeY-ht - были рассчитаны значения межплоскостного расстояния $d(003)$, средние размеры кристаллитов СДГ и параметры кристаллической решетки СДГ (a и c) (таблица 3.8).

Как уже отмечалось в разделе, посвященном никельсодержащим образцам, внедрение в структуру бруситоподобных слоев более крупных, чем магний и алюминий, ионов приводит к увеличению расстояния между соседними катионами, а, следовательно, и параметра a . Данная тенденция наблюдается для образцов СДГ, синтезированных методами соосаждения при переменном рН и соосаждения с последующей гидротермальной обработкой (таблица 3.8). Дополнительным подтверждением внедрения катионов в структуру СДГ служат смещение положения дублета в область меньших углов 2θ .

Значения параметра c для образцов всех серий изменяется, увеличиваясь относительно значений для гидроталькита, однако не прослеживается закономерность зависимости от катионного состава. На величину параметра c оказывают влияние не только радиусы катионов, но и количество воды в межслоевом пространстве, изменение отношения M^{2+}/M^{3+} , ориентация анионов и упорядоченность бруситоподобного слоя. Полученные значения межплоскостного расстояния можно сопоставить с параллельной ориентацией нитрат-анионов относительно металл-гидроксидного слоя.

В таблице 3.9 приведены $d(003)$, $2 \cdot d(006)$ и $3 \cdot d(009)$, рассчитанные по результатам РФА для всех исследуемых образцов СДГ. Отмечено небольшое

различие между полученными значениями, что косвенно указывает на дефекты упорядоченности упаковки относительно оси c .

О наличии дефектов упаковки у синтезированных мультикатионных образцов свидетельствуют асимметричные искажения и уширения рефлексов базальных отражений (009) и (015). С целью уточнения причин образования дефектов упаковки осуществляли сравнение порошковых рентгеновских дифрактограмм образцов состава $MgCoX/AlFeX$ с модельными дифрактограммами, представленными в работе [247]. В итоге было сделано предположение, что дефекты упаковки структуры исследуемых материалов объясняются сочетанием различных политипов, с преобладающим содержанием $2H_1$ политипа.

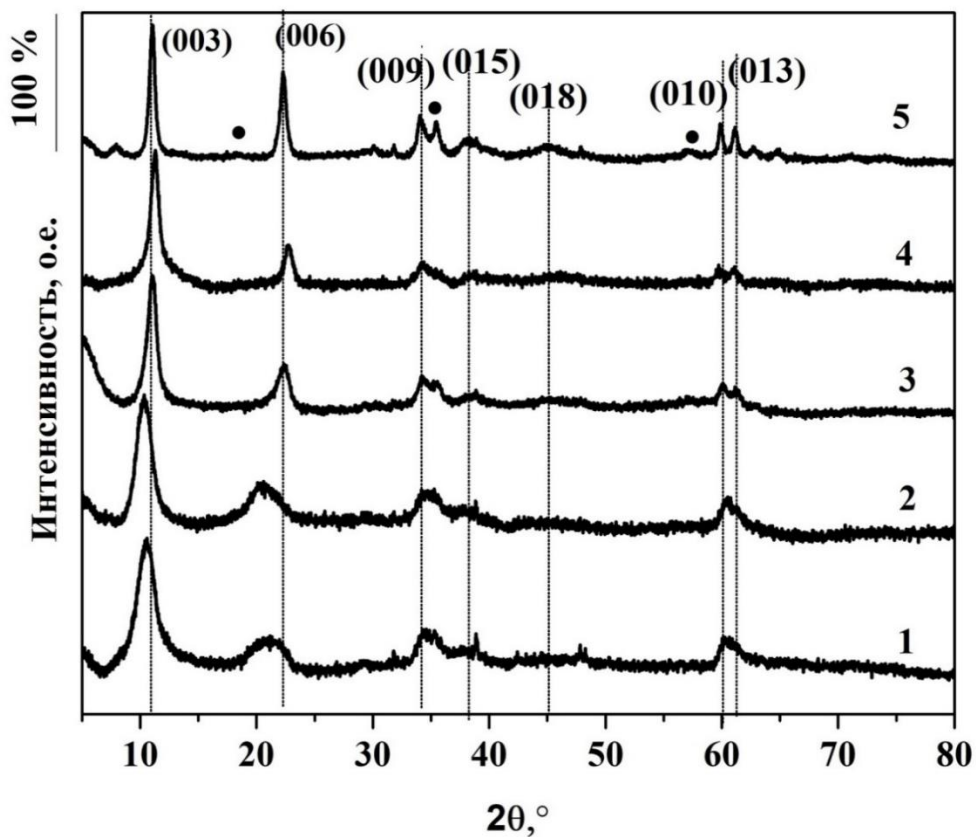


Рисунок. 3.38 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы синтезированных образцов $MgCo_{20}/AlFe_{20}\text{-mw}$, синтезированных в течение: 1- 2 минут, 2- 5 минут, 3- 10 минут, 4- 30 минут, 5- 60 минут (●-фаза шпинели: $CoFe_2O_4$ и/ или Fe_3O_4)

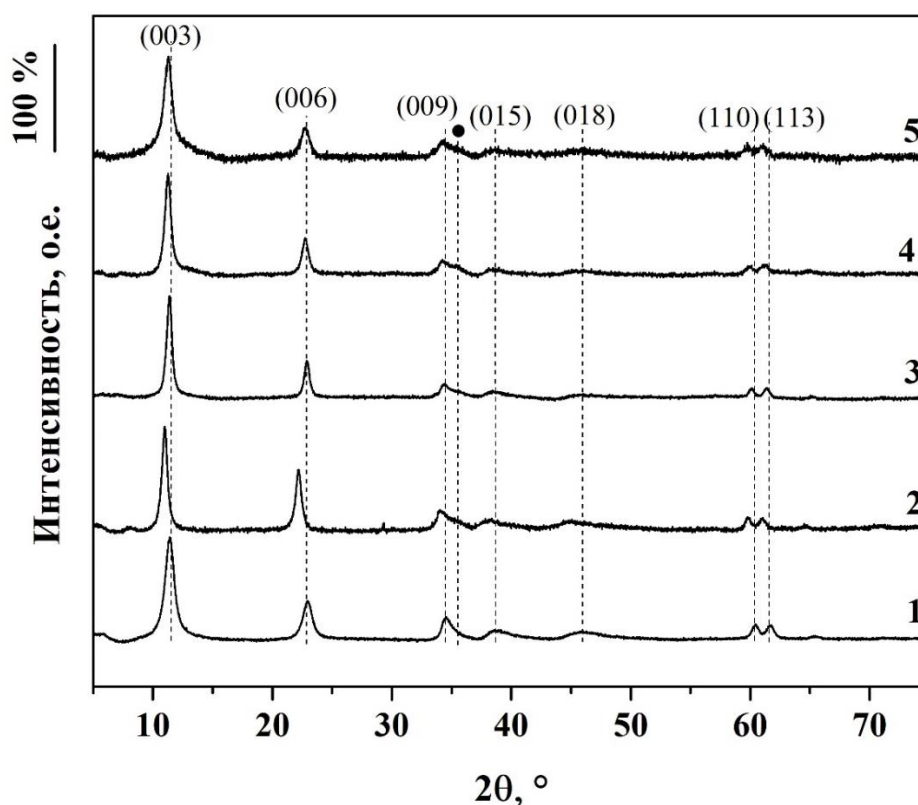


Рисунок. 3.39 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы синтезированных образцов MgCoX/AlFeY-mw : 1- $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2- $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3- $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4- $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5- $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$ (●-фаза шпинели: CoFe_2O_4 и/ или Fe_3O_4)

Морфологию синтезированных образцов оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунок 3.40 представлены микрофотографии ПЭМ для образцов состава $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, синтезированных при различных условиях. На микрофотографиях, всех исследуемых образцов видны чешуйки гексагональной формы, а также удлиненные агрегаты пластинчатых частиц, характерных классу слоистых двойных гидроксидов. Присутствие данных частиц служит дополнительным доказательством высокой кристалличности образцов. Наиболее правильными геометрическими гексагональными формами обладают чешуйки образца, синтезированного в гидротермальных условиях, что подтверждает результаты РФА. Однако наряду с частицами типичного для СДГ вида на микрофотографиях присутствуют кристаллы иной формы, которые, по-видимому, являются посторонней (шпинельной) фазой, детектируемой методом РФА. Можно отметить хаотичное

распределение шпинельной фазы для всех образцов. На микрофотографии ПЭМ образца MgCo₂₀/AlFe₂₀-mw зафиксировано низкое содержание частиц, соответствующих посторонней фазе, что хорошо коррелирует с результатами рентгенофазового анализа.

Для выделенной области посторонней фазы образца, синтезированного методом соосаждения с гидротермальной обработкой, была получена дифракционная картина (рисунок 3.40.4). Дифракционные кольца были проиндексированы как (220), (311), (400), (422), (511) и (440), отвечающие структуре кубической шпинели (ГЦК), что согласуется с данными РФА.

Таблица 3.8 – Параметры кристаллической решетки мультикатионных слоистых двойных гидроксидов, синтезированных различными методами

Образец	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>d</i> ₍₀₀₃₎ FWHM, °2Θ	Размер кристаллитов <i>d</i> , нм
MgCo ₁₀ /AlFe ₁₀ -c	23,88	3,09	0,6751	11,82
MgCo ₂₀ /AlFe ₂₀ -c	24,14	3,09	0,6677	11,95
MgCo ₃₀ /AlFe ₃₀ -c	23,84	3,09	0,7422	10,75
MgCo ₄₀ /AlFe ₄₀ -c	24,00	3,10	0,6948	11,48
MgCo ₅₀ /AlFe ₅₀ -c	23,93	3,12	0,6796	11,74
MgCo ₁₀ /AlFe ₁₀ -ht	23,88	3,03	0,4844	16,47
MgCo ₂₀ /AlFe ₂₀ -ht	23,97	3,09	0,4106	19,44
MgCo ₃₀ /AlFe ₃₀ -ht	23,93	3,09	0,4925	16,21
MgCo ₄₀ /AlFe ₄₀ -ht	24,02	3,10	0,4488	17,78
MgCo ₅₀ /AlFe ₅₀ -ht	23,94	3,12	0,4922	16,21
MgCo ₁₀ /AlFe ₁₀ -mw	23,30	3,07	1,0947	7,30
MgCo ₂₀ /AlFe ₂₀ -mw	24,53	3,10	1,0901	8,47
MgCo ₃₀ /AlFe ₃₀ -mw	23,83	3,08	1,0941	9,49
MgCo ₄₀ /AlFe ₄₀ -mw	23,49	3,10	1,0952	8,25
MgCo ₅₀ /AlFe ₅₀ -mw	23,48	3,07	1,1902	6,71

Таблица 3.9 – Расчетные величины для оценки степени упорядоченности упаковки вдоль оси c по результатам РФА

Образец	$d(003)$	$2 \cdot d(006)$	$3 \cdot d(009)$
MgCo10/AlFe10-c	7,701	7,736	7,712
MgCo20/AlFe20-c	7,746	7,782	7,826
MgCo30/AlFe30-c	7,892	7,846	7,868
MgCo40/AlFe40-c	7,821	7,859	7,845
MgCo50/AlFe50-c	7,928	7,903	7,883
MgCo10/AlFe10-ht	7,843	7,861	7,853
MgCo20/AlFe20-ht	7,895	7,902	7,863
MgCo30/AlFe30-ht	7,938	7,928	7,894
MgCo40/AlFe40-ht	7,851	7,907	7,887
MgCo50/AlFe50-ht	7,938	7,936	7,8933
MgCo10/AlFe10-mw	7,742	7,712	7,730
MgCo20/AlFe20-mw	7,766	7,775	7,838
MgCo30/AlFe30-mw	7,888	7,858	7,862
MgCo40/AlFe40-mw	7,706	7,738	7,827
MgCo50/AlFe50-mw	7,883	7,848	7,862

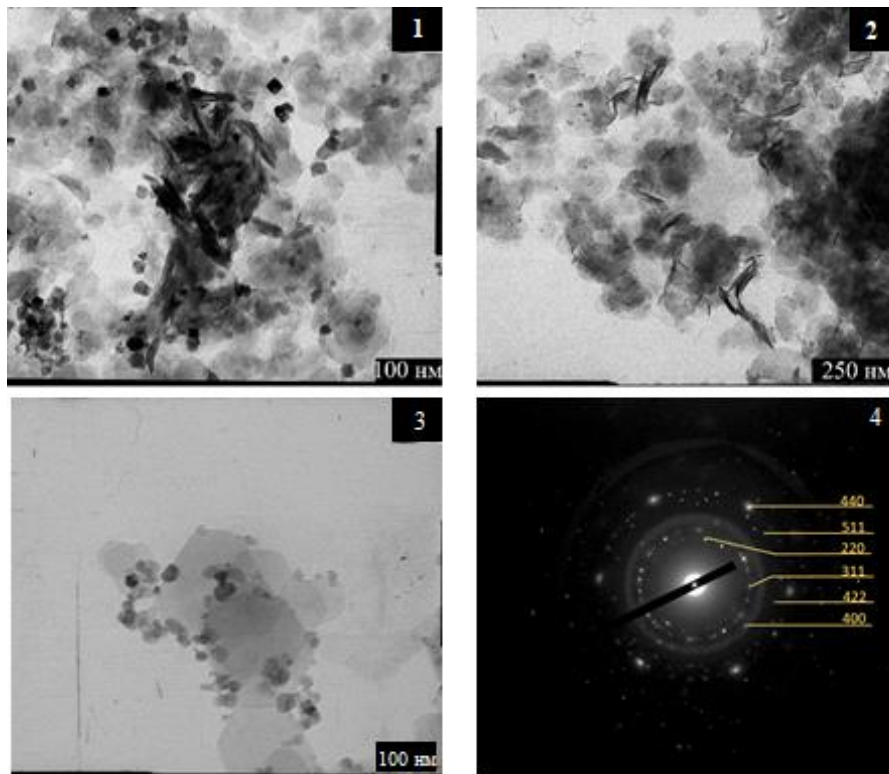


Рисунок 3.40 – Микрофотографии ПЭМ образца MgCo40/AlFe40: 1- MgCo40/AlFe40-c, 2- MgCo40/AlFe40-mw, 3- MgCo40/AlFe40-ht, 4- Дифракция выделенной области для частиц примесной фазы (CoFe_2O_4).

3.2.2 Изучение элементного состава мультикатионных СДГ

Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа изучали элементный состав синтезированных материалов. На рисунке 3.41 представлены типичные ЭДС-спектры на примере образцов $MgCo_{40}/AlFe_{40}$, синтезированных в различных условиях. Можно видеть, что в ходе анализа детектируются только элементы, введенные при синтезе, посторонние сигналы отсутствуют.

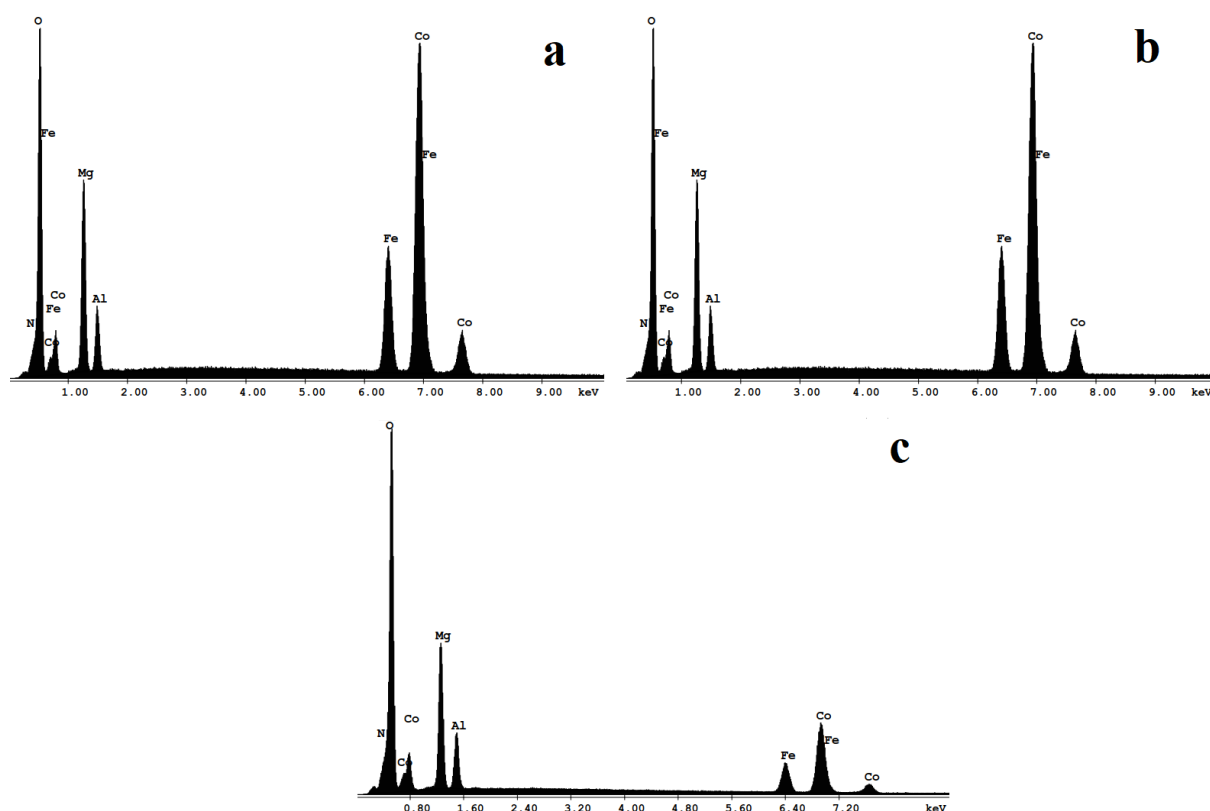


Рисунок 3.41– EDAX (ЭДС) спектры образцов $MgCo_{40}/AlFe_{40}$: а- $MgCo_{40}/AlFe_{40}$ -с, b- $MgCo_{40}/AlFe_{40}$ -ht, с- $MgCo_{40}/AlFe_{40}$ -mw

В таблице 3.10 представлены атомные доли катионов металлов, мольные отношения M^{2+}/M^{3+} , а также степени замещения катионов магния и алюминия на катионы кобальта и железа, которые были рассчитаны в соответствии с результатами, полученными при помощи системы ЭДС микроанализа.

Согласно полученным данным, все экспериментально определенные составы достаточно близки к задаваемым при синтезе. В случае образцов, полученных методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой, элементный

состав наиболее близок к соотношению компонентов исходной реакционной смеси.

Таблица 3.10 – Атомные доли катионов металлов, степени замещения и соотношения M^{2+}/M^{3+} , рассчитанные по результатам элементного состава

Образец	Атомные доли катионов ⁺				Экспериментальное значение степени замещения, %		M^{2+}/M^{3+}
	Mg ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	X*	Y**	
MgCo10/AlFe10-c	0,682	0,096	0,191	0,031	12,3	13,9	3,50
MgCo20/AlFe20-c	0,604	0,173	0,172	0,052	22,3	23,1	3,48
MgCo30/AlFe30-c	0,512	0,258	0,145	0,085	33,4	36,8	3,35
MgCo40/AlFe40-c	0,435	0,338	0,117	0,109	43,7	48,2	3,41
MgCo50/AlFe50-c	0,382	0,388	0,101	0,128	50,4	55,8	3,36
MgCo10/AlFe10-ht	0,672	0,091	0,203	0,035	11,8	14,6	3,22
MgCo20/AlFe20-ht	0,595	0,168	0,186	0,051	21,9	21,5	3,21
MgCo30/AlFe30-ht	0,524	0,225	0,172	0,079	30,0	31,7	2,97
MgCo40/AlFe40-ht	0,447	0,306	0,139	0,109	40,6	43,9	3,04
MgCo50/AlFe50-ht	0,366	0,382	0,126	0,127	51,0	50,2	2,97
MgCo10/AlFe10-mw	0,633	0,102	0,228	0,037	13,9	13,8	2,78
MgCo20/AlFe20-mw	0,572	0,187	0,179	0,062	24,6	25,8	3,14
MgCo30/AlFe30-mw	0,486	0,264	0,161	0,089	35,2	35,8	3,00
MgCo40/AlFe40-mw	0,449	0,295	0,147	0,108	39,6	42,4	2,92
MgCo50/AlFe50-mw	0,345	0,400	0,116	0,138	53,7	54,4	2,93

⁺ рассчитано по данным энергодисперсионного анализа

$$*X = \frac{n(Co)}{n(Co) + n(Mg)} * 100\%, \quad **Y = \frac{n(Fe)}{n(Fe) + n(Al)} * 100\%$$

3.2.3 Термическая стабильность мультикатионных СДГ

Изучение термической стабильности исследуемых образцов проводили методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и

термогравиметрическим (ТГ) методом. На рисунках 3.42-3.44 представлены кривые ТГ-ДСК для образцов, синтезированных методом соосаждения при переменном рН.

Как и в случае никельсодержащих образцов, на кривых ТГ мультикатионных СДГ можно выделить два основных этапа потери массы: первый – низкотемпературный в интервале 100-250 °С, второй высокотемпературный – 300-600°С. В свою очередь, на кривых ДСК также зафиксированы два сигнала, соответствующих эндотермическим эффектам и коррелирующих с изменением массы образцов. В температурной области до 260 °С протекает обратимый процесс удаления межслоевой и адсорбированной воды, а область выше 300 °С связана с необратимыми процессами дегидроксилирования бруситоподобных слоев и разложения межслоевых нитрат-анионов.

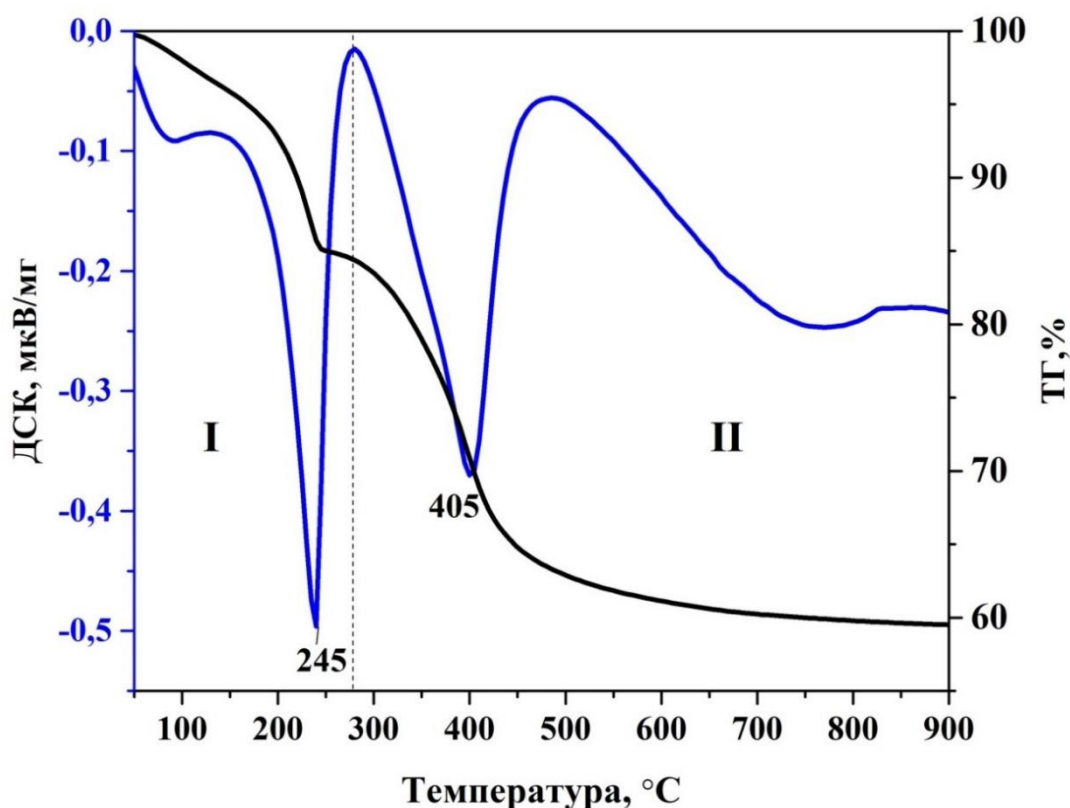
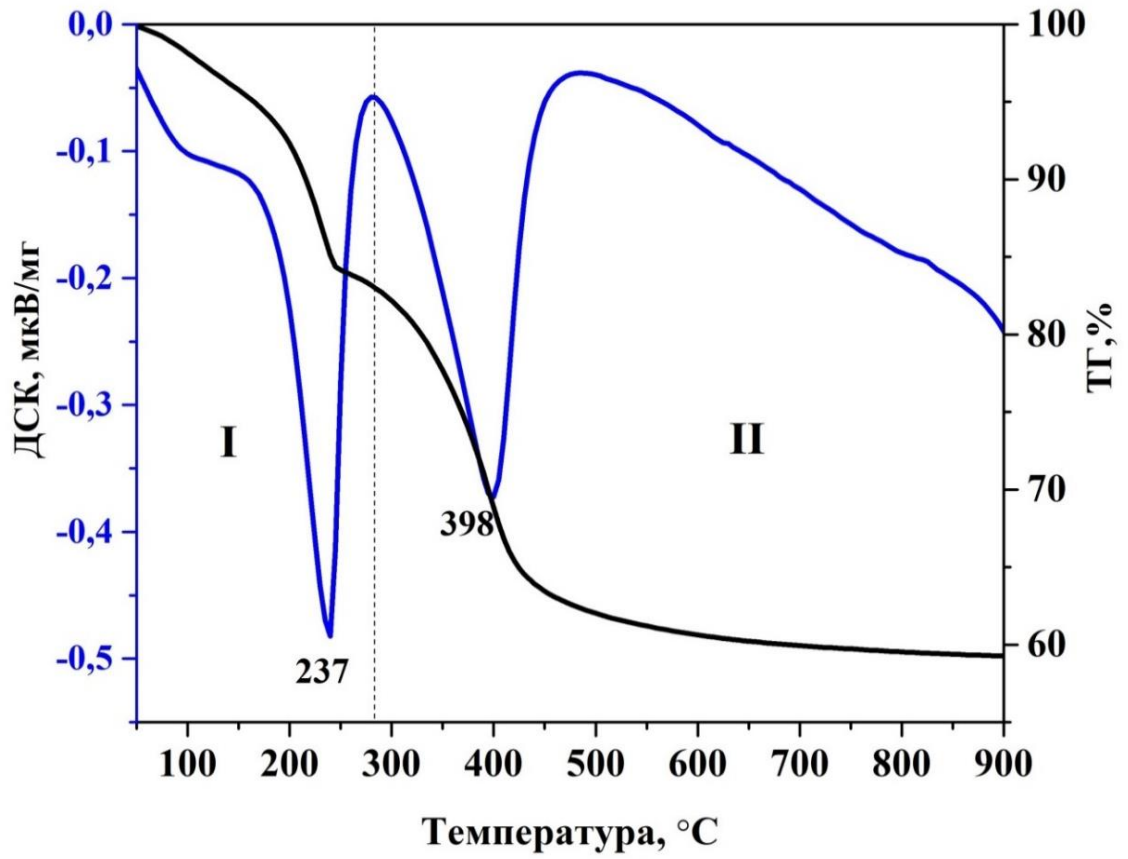
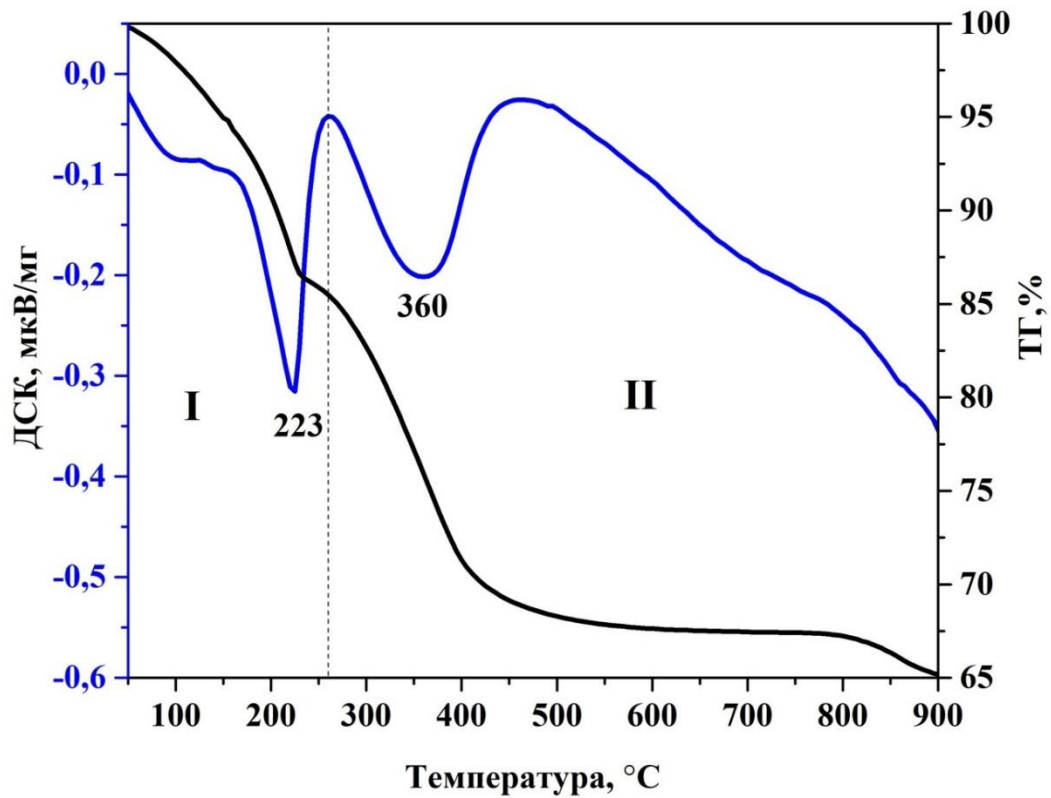


Рисунок 3.42 – Кривые ДТА-ТГ образца MgCo₁₀/AlFe₁₀

Рисунок 3.43 – Кривые ДТА-ТГ образца $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$ Рисунок 3.44 – Кривые ДТА-ТГ образца $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$

На кривых ТГ-ДСК видно, что при увеличении доли катионов кобальта и железа максимум, соответствующий удалению межслоевой воды, смещается в область более низких температур (таблица 3.11). Положение максимумов, находящихся в высокотемпературной области, с увеличением содержания катионов кобальта и железа также сдвигается в область более низких температур.

Таблица 3.11 – Положение эндотермических минимумов на кривых ДСК слоистых двойных гидроксидов и общая потеря массы

Образец	I минимум, °С *	II минимум, °С *	Потеря массы, %
MgCo10/AlFe10	245	405	42,11
MgCo20/AlFe20	237	398	40,81
MgCo40/AlFe40	223	360	35,78

* $\Delta t = \pm 0,5^\circ\text{C}$

По совокупным результатам элементного анализа и комбинированного метода ТГ-ДСК были получены полуэмпирические формулы синтезированных образцов (таблица 3.12). Содержание нитрат-анионов рассчитывали, исходя из значения избыточного заряда бруситоподобных слоев, который обусловлен изоморфным замещением Mg(II) на Co(II), Al(III) на Fe(III).

Поведение, фазовые переходы и изменения параметров кристаллической решетки образцов СДГ при повышении температуры также изучили методом *in situ* высокотемпературного рентгенофазового анализа. На рисунок 3.44 представлены соответствующие порошковые рентгеновские дифрактограммы образца MgCo10/AlFe10. Можно видеть, что структура СДГ сохраняется вплоть до температуры прокаливания 300 °С, хотя процесс и сопровождается снижением интенсивностей и смещением рефлексов базальных отражений (003) и (006) в сторону больших углов. Дублет при углах $2\theta \approx 60^\circ$ становится плохо расщепленным, что свидетельствует о снижении кристалличности образцов

(рисунок 3.45). По результатам РФА отмечено, что дегидратированная фаза образуется при 200°C и существует до 300 °C [266].

Таблица 3.12 – Полуэмпирические химические формулы образцов MgCoY/AlFeZ, синтезированных в различных условиях

Образец	Полуэмпирические химические формулы
MgCo10/AlFe10-c	$Mg_{0,682}Co_{0,096}Al_{0,191}Fe_{0,031}(OH)_2(NO_3)_{0,222} \cdot nH_2O$
MgCo20/AlFe20-c	$Mg_{0,604}Co_{0,173}Al_{0,172}Fe_{0,052}(OH)_2(NO_3)_{0,224} \cdot nH_2O$
MgCo30/AlFe30-c	$Mg_{0,512}Co_{0,258}Al_{0,145}Fe_{0,085}(OH)_2(NO_3)_{0,23} \cdot nH_2O$
MgCo40/AlFe40-c	$Mg_{0,435}Co_{0,338}Al_{0,117}Fe_{0,109}(OH)_2(NO_3)_{0,226} \cdot nH_2O$
MgCo50/AlFe50-c	$Mg_{0,382}Co_{0,388}Al_{0,101}Fe_{0,128}(OH)_2(NO_3)_{0,229} \cdot nH_2O$
MgCo10/AlFe10-ht	$Mg_{0,672}Co_{0,091}Al_{0,203}Fe_{0,035}(OH)_2(NO_3)_{0,238} \cdot nH_2O$
MgCo20/AlFe20-ht	$Mg_{0,595}Co_{0,168}Al_{0,186}Fe_{0,051}(OH)_2(NO_3)_{0,237} \cdot nH_2O$
MgCo30/AlFe30-ht	$Mg_{0,524}Co_{0,225}Al_{0,172}Fe_{0,079}(OH)_2(NO_3)_{0,251} \cdot nH_2O$
MgCo40/AlFe40-ht	$Mg_{0,447}Co_{0,306}Al_{0,139}Fe_{0,109}(OH)_2(NO_3)_{0,248} \cdot nH_2O$
MgCo50/AlFe50-ht	$Mg_{0,366}Co_{0,382}Al_{0,126}Fe_{0,127}(OH)_2(NO_3)_{0,253} \cdot nH_2O$
MgCo10/AlFe10-mw	$Mg_{0,633}Co_{0,102}Al_{0,228}Fe_{0,037}(OH)_2(NO_3)_{0,265} \cdot nH_2O$
MgCo20/AlFe20-mw	$Mg_{0,572}Co_{0,187}Al_{0,179}Fe_{0,062}(OH)_2(NO_3)_{0,241} \cdot nH_2O$
MgCo30/AlFe30-mw	$Mg_{0,486}Co_{0,264}Al_{0,161}Fe_{0,089}(OH)_2(NO_3)_{0,25}nH_2O$
MgCo40/AlFe40-mw	$Mg_{0,449}Co_{0,295}Al_{0,147}Fe_{0,108}(OH)_2(NO_3)_{0,255} \cdot nH_2O$
MgCo50/AlFe50-mw	$Mg_{0,345}Co_{0,400}Al_{0,116}Fe_{0,138}(OH)_2(NO_3)_{0,254} \cdot nH_2O$

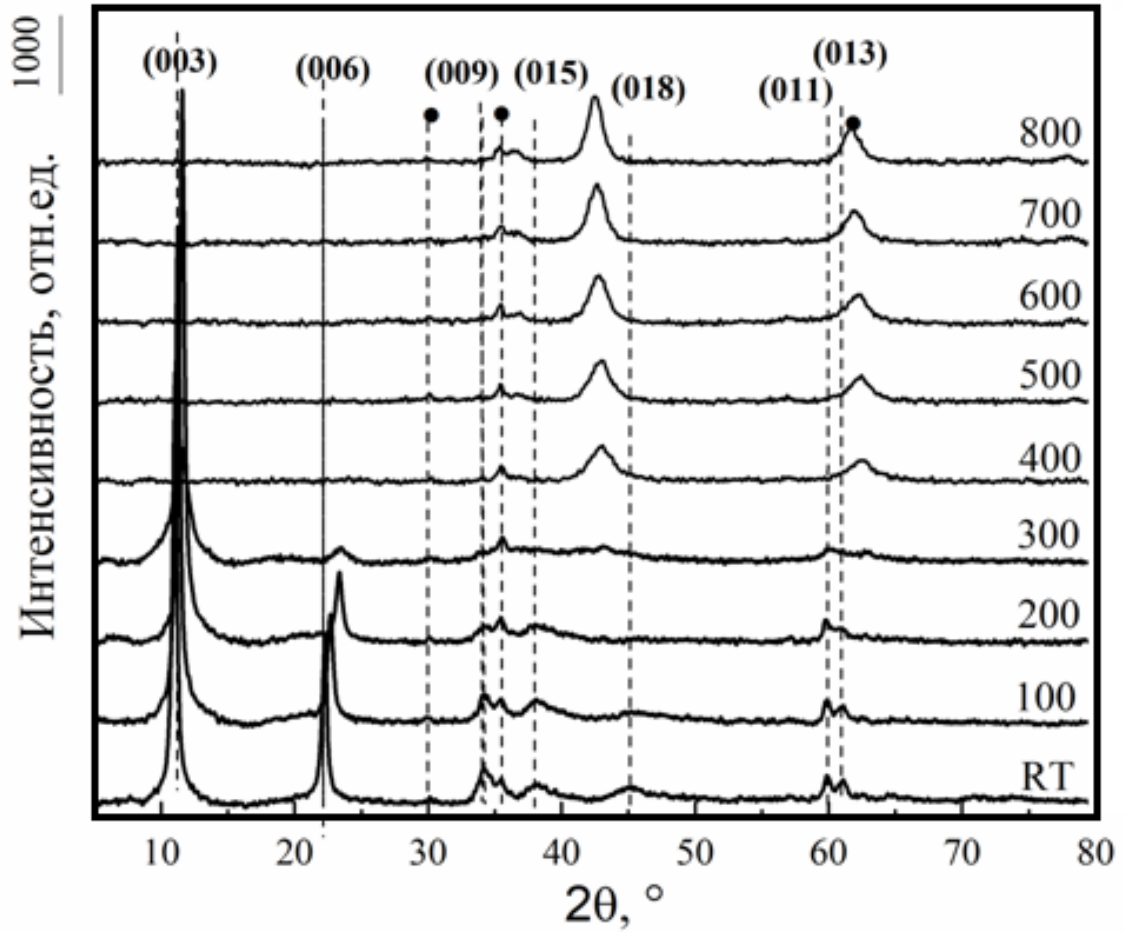


Рисунок 3.45 – Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$ во время термической обработки (●-фаза шпинели: CoFe_2O_4 и/или Fe_3O_4)

При температуре 300 °С на дифрактограммах присутствуют только 2 рефлекса, соответствующие плоскостям (003) и (006), а дублет полностью отсутствует (рисунок 3.46).

Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению нитрат-анионов из бруситоподобных слоев и образованию смешанной оксидной фазы (350-600 °С), что сопровождается существенным изменением дифрактограммы. Наблюдается появление рефлексов при $2\theta = 37^\circ, 42^\circ$ и 62° , отвечающих смешанным оксидным фазам $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Последующее нагревание образца не приводит к появлению новых рефлексов, заметно лишь (рисунок 3.46), что с увеличением температуры рефлексы становятся более узкими, и их интенсивности возрастают,

что свидетельствует об увеличении степени кристалличности образцов. Продолжение формирования шпинельных фаз $(\text{Mg}/\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Mg},\text{Co})(\text{Al}/\text{Fe})_2\text{O}_4$ весьма вероятно.

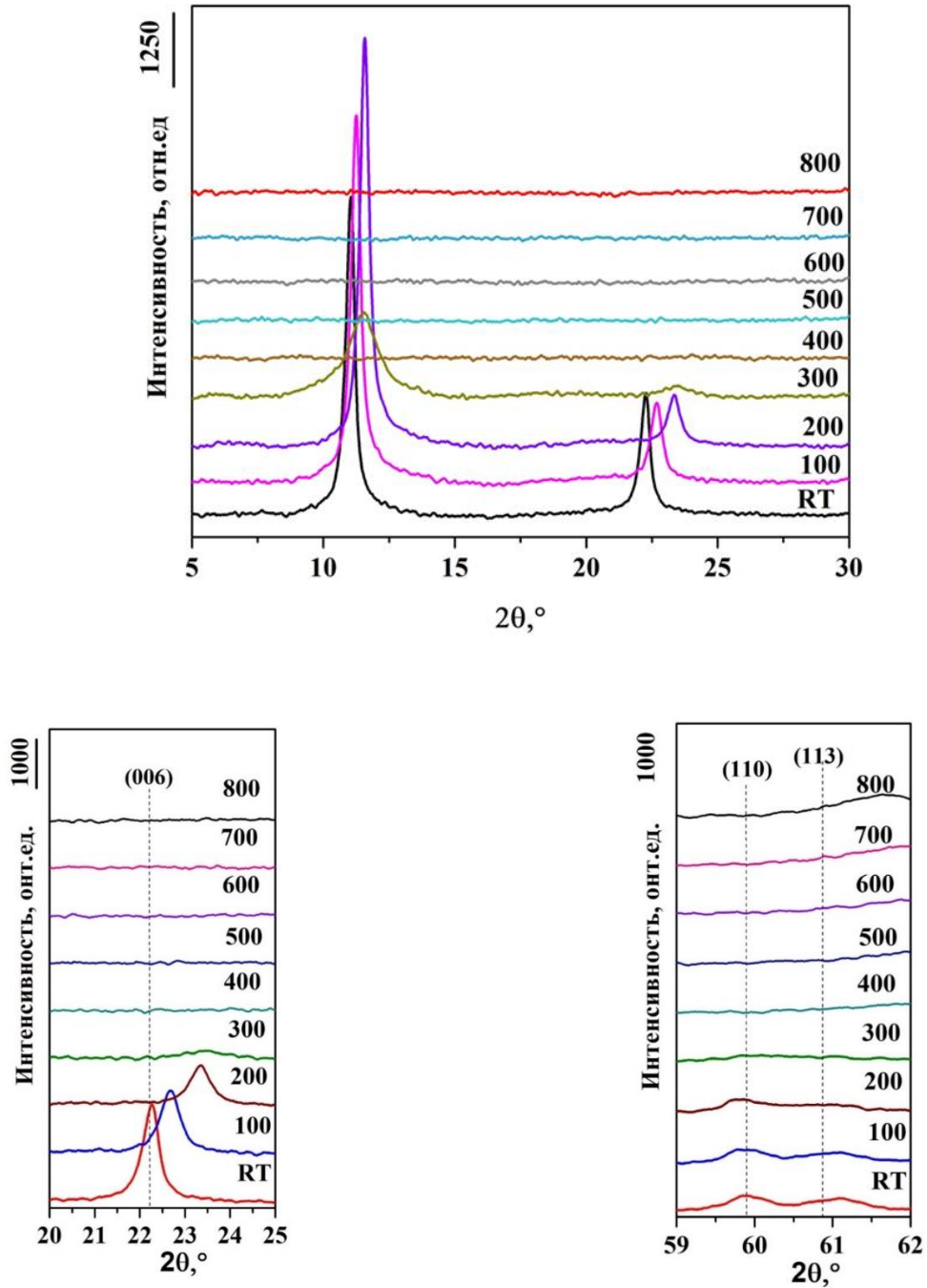


Рисунок 3.46 – Увеличенные участки порошковых рентгеновских дифрактограмм образца MgCo₁₀/AlFe₁₀ в процессе термической обработки

Следует отметить, что примесная фаза, которая была обнаружена для исходных СДГ, после термической обработки не исчезает. Известно, что CoFe_2O_4 обладает высокой термической стабильностью. Полученные результаты хорошо сопоставимы с описанными выше результатами ТГ-ДСК.

В таблице 3.13 представлены изменения параметров кристаллической ячейки СДГ в ходе термических обработок. С ростом температуры в процессе термической обработки закономерно уменьшается параметр кристаллической решетки c , отвечающий расстоянию между соседними металлогидроксидными слоями, что связано с удалением межслоевой воды.

Таблица 3.13 – Параметры кристаллической решетки слоистых двойных гидроксидов во время термической обработки

Температура	c , Å	a , Å
Комнатная температура	23,88	3,09
100 °С	23.46	3,09
200 °С	22.84	3,09

Изменение структуры образцов после термической обработки дополнительно изучали методом ИК-спектроскопии. ИК- спектры исходных образцов имеют типичный вид для данного класса соединений (рисунок 3.47). Их интерпретация совпадает с результатами интерпретации ИК-спектров никельсодержащих образцов, выполненных в предыдущем разделе [264].

Отличия проявляются только в полосах колебаний, принадлежащих анионам. При 1384 см^{-1} выделяется интенсивный пик, который зачастую относят антисимметричным валентным колебаниям NO_3^- в межслоевом пространстве, а плечо при $1470\text{-}1515 \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о снижении симметрии некоторых нитрат-анионов от D_{3h} до C_{2v} , то есть говорить о переходе от «свободных» до монодентатных и /или бидентатных NO_3^- [267]. Согласно литературным данным, в области ниже 1000 см^{-1} также проявляются полосы, отвечающие деформационным колебаниям нитрат-анионов [268].

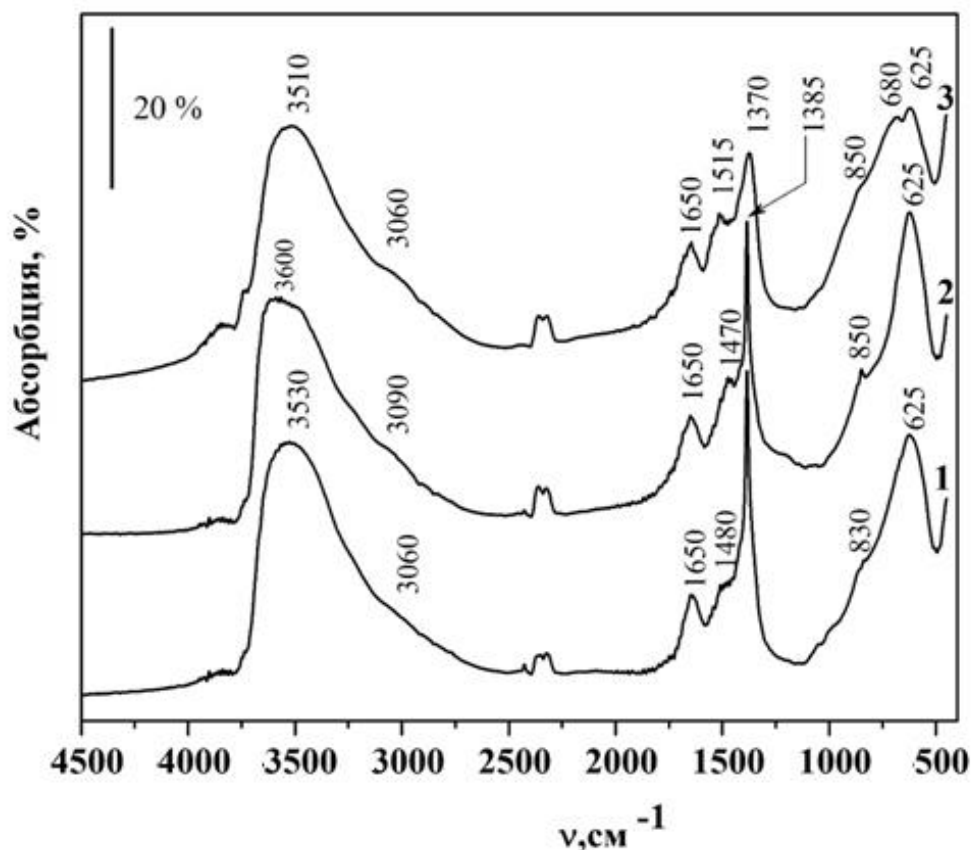


Рисунок 3.47 – ИК – спектры образца $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, синтезированного в разных условиях: 1- $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$ -с, 2- $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$ -ht, 3- $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$ -mw

На рисунке 3.48 представлены ИК- спектры образцов мультислойных СДГ после термической обработки при 100, 250 и 450 °С. В спектрах наблюдается постепенное исчезновение полос, отвечающих OH^- группам, что означает удаление адсорбированной и поверхностной воды при 100 °С и межслоевой воды при более высоких температурах. Уже при 100 °С зафиксировано уменьшение полос в интервалах 3070-3100 cm^{-1} , отвечающих колебаниям OH^- групп металлгидроксидных слоев, а также полос при 1610-1620 cm^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям межслоевой H_2O . После обработки при 450 °С наблюдается практически полное исчезновение данных полос. Можно, однако, заметить, что интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям OH^- групп в бруситоподобных слоях хотя и значительно уменьшаются, но полностью не исчезают. Аналогично сигналам OH^- групп, пропадают и сигналы, отвечающие асимметричным и симметричным валентным колебаниям NO_3^- в межслоевом

пространстве. Уже после термической обработки при 250 °С сигналы плохо различимы, а после прокаливания при 450 °С фактически отсутствуют. Интенсивность полос с волновыми числами ниже 1100 см⁻¹, отвечающих колебаниям металл-кислород в бруситоподобном слое и деформационным колебаниям нитрат-анионов, падает за счет удаления нитратов из структуры СДГ при прокаливании.

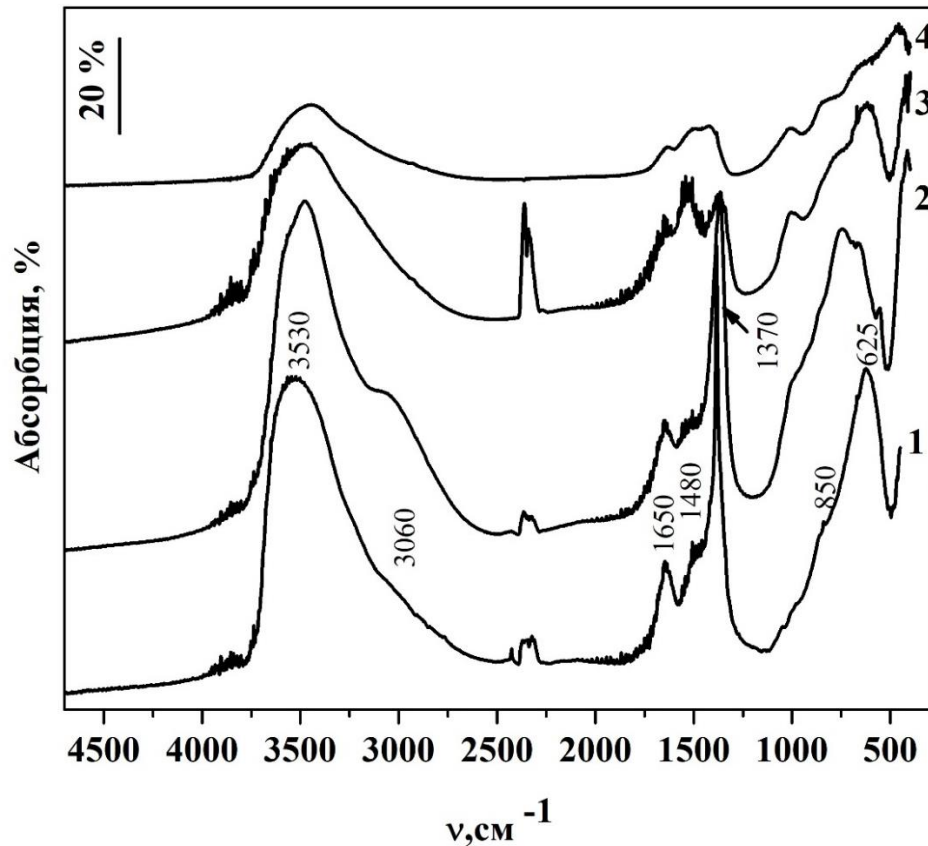
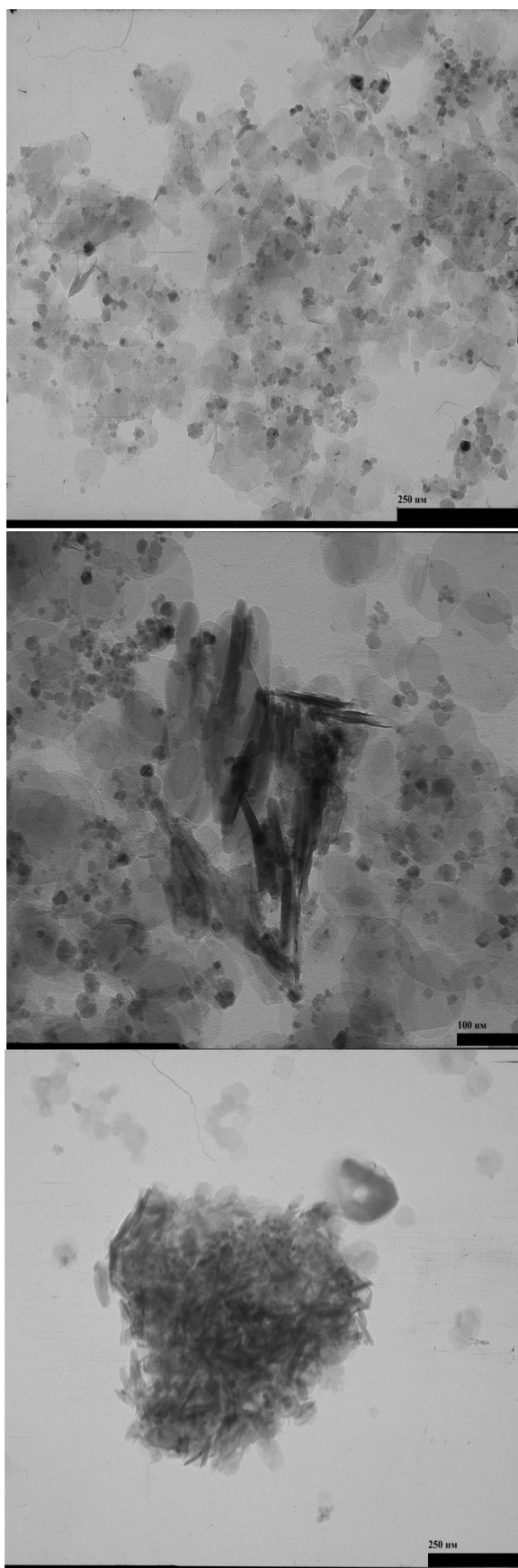


Рисунок 3.48 — ИК – спектры мультикатионного образца MgCo₁₀/AlFe₁₀ прокаленного при разных температурах: 1- комнатная температура, 2-100 °С, 3- 250°С, 4-450 °С

Изменение морфологии образцов после термической обработки изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3.49 представлены микрофотографии ПЭМ для образцов после термической обработки при 100, 250 и 600°С.



а

б

в

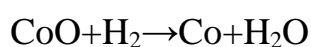
Рисунок 3.49 — Микрофотографии ПЭМ образца MgCo₁₀/AlFe₁₀ после термической обработки : а – 100 °С, б -250 °С, в- 600 °С

Отмечено, что характерные гексагональные чешуйки сохраняются для образцов вплоть до 250 °С, дальнейшее нагревание приводит к спеканию частиц и образованию шпинельных фаз. Напротив, частицы, отвечающие ферриту кобальта, хорошо различимы и после нагревания при 600 °С.

3.2.4 Изучение температурно-программированного восстановления мультикатионных СДГ

Способность исследуемых материалов к восстановлению в потоке водорода изучали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) [269]. На рисунке 3.50 представлены ТПВ профили мультикатионных образцов с различным содержанием кобальта и железа, синтезированных методом соосаждения при переменном рН. Для всех образцов зафиксирован широкий сигнал поглощения водорода, который с увеличением содержания катионов кобальта и железа становится еще шире и смещается в область более высоких температур. Параллельно с восстановлением катионов из исследуемых объектов при высоких температурах происходит деформация структуры СДГ и образование смешанных оксидов, а, следовательно, протекают диффузионные процессы, что осложняет процесс идентификации сигналов.

В ТПВ профилях мультикатионных образцов можно выделить две основные области поглощения водорода. Первая область – среднетемпературная в интервале от 250 до 600°С, а вторая -высокотемпературная область выше 600 °С, отчетливо выраженная у некоторых образцов. Можно предположить, что сигналы в температурном интервале от 250 до 600°С представляют собой наложение сигналов восстановления Co(II) и Fe(III). Так, восстановление двухвалентного кобальта до металлического является одностадийным процессом и происходит при температуре 340-370 °С:



В свою очередь, восстановление ионов железа из оксида Fe₂O₃ до металлического железа Fe⁰ протекает ступенчато:



II ступень из магнетита в вюстит: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$

III ступень из вюстита в $\alpha\text{-Fe}$ или $\gamma\text{-Fe}$: $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Железо начинает восстанавливаться при температуре около 310-340 °С, а полное восстановление происходит при температуре порядка 500 °С. Однако в случае синтезированных нами материалов восстановление металлов затрудняется за счет сложной слоистой структуры и образования во время анализа смешанных оксидов и/или шпинельных фаз. Как было показано выше методом высокотемпературного РФА, при температуре более 300°С происходит полная деструкция слоистой структуры, после чего начинают образовываться смешанные оксиды и шпинели типа $(\text{Mg}/\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Mg},\text{Co})(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$, $(\text{Mg},\text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, CoAl_2O_4 .

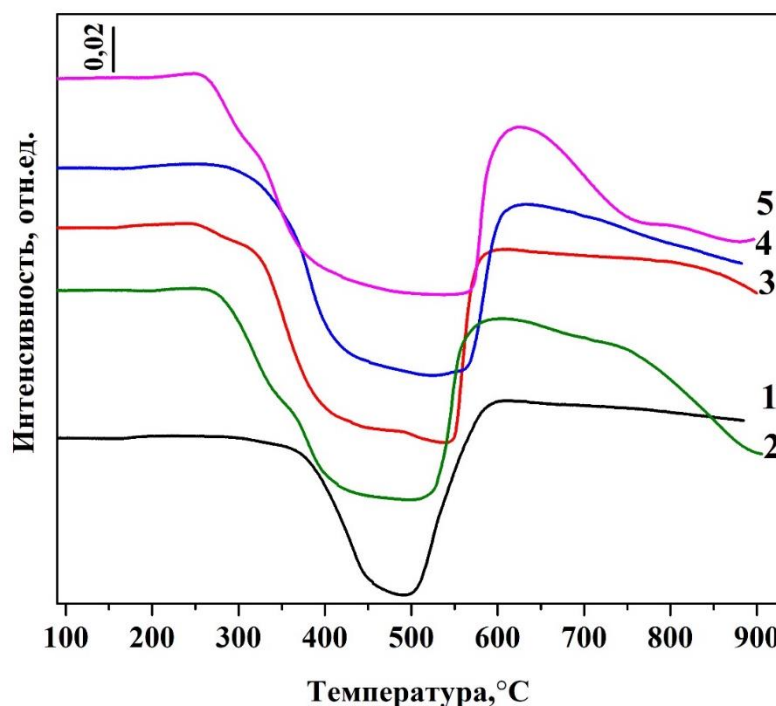


Рисунок 3.50 – ТТВ-профили мультикатионных СДГ:

1- MgCo10/AlFe10-с, 2- MgCo20/AlFe20-с, 3- MgCo30/AlFe30-с , 4-
MgCo40/AlFe40-с, 5- MgCo50/AlFe50-с

Из литературных источников известно, что температура восстановления металлов из шпинельных фаз значительно выше, чем из обычных оксидов. Например, на примере оксидов кобальта авторы [270] показали, что в ТТВ профилях CoO присутствует один сигнал при ~ 337 °С, а для шпинельной фазы

CoAl_2O_4 характерен сигнал при 887 °С. Данный факт объясняют поляризацией ионов алюминия на связи Co-O , в результате чего происходит увеличение энергии решетки. Примерно такая же ситуация происходит и с восстановлением железа.

При анализе профилей ТПВ становится понятно, что восстановление металлов не заканчивается в среднетемпературной области, так как при температуре выше 600°С наблюдается появление нового сигнала поглощения водорода. Вероятнее всего, это может быть связано с присутствием магния и алюминия в составе шпинельных фаз, что может увеличивать температуру восстановления.

3.2.5 Изучение магнитных свойств мультикатионных СДГ

Все полученные образцы при комнатной температуре агломерируют под воздействием магнитного поля и притягиваются к магниту. Согласно литературным данным возможны два объяснения проявления магнитных свойств у синтезированных материалов. Во-первых, ферромагнетизм у образцов состава MgCoY/AlFeZ -СДГ можно объяснить сосуществованием ферромагнитных взаимодействий $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ и антиферромагнитных взаимодействий $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ [125]. Во-вторых, магнетизм может быть обусловлен присутствием примесей аморфных фаз, таких как ферригидрит (FeOOH), наночастицы оксидов железа (маггемита и магнетита) и/или шпинельной фазы феррита кобальта [271]. В случае синтезированных нами материалов, есть основание полагать, что магнитные свойства определяются наличием шпинельной фазы, аргументы в пользу которой приводились выше по ходу обсуждения свойств мультикатионных гидроксидов. Было показано, что в структуре образцов состава MgCoY/AlFeZ -СДГ зафиксирована посторонняя фаза, отвечающая ферриту кобальта CoFe_2O_4 . Известно, что феррит кобальта является традиционным магнитотвердым материалом, обладающим относительно высокой намагниченностью насыщения, большой магнитокристаллической анизотропией и химической стабильностью.

Магнитные свойства всех синтезированных образцов изучали с помощью вибрационного метода. На рисунках 3.51-3.53 представлены кривые зависимости удельной намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля для исследуемых образцов СДГ [266].

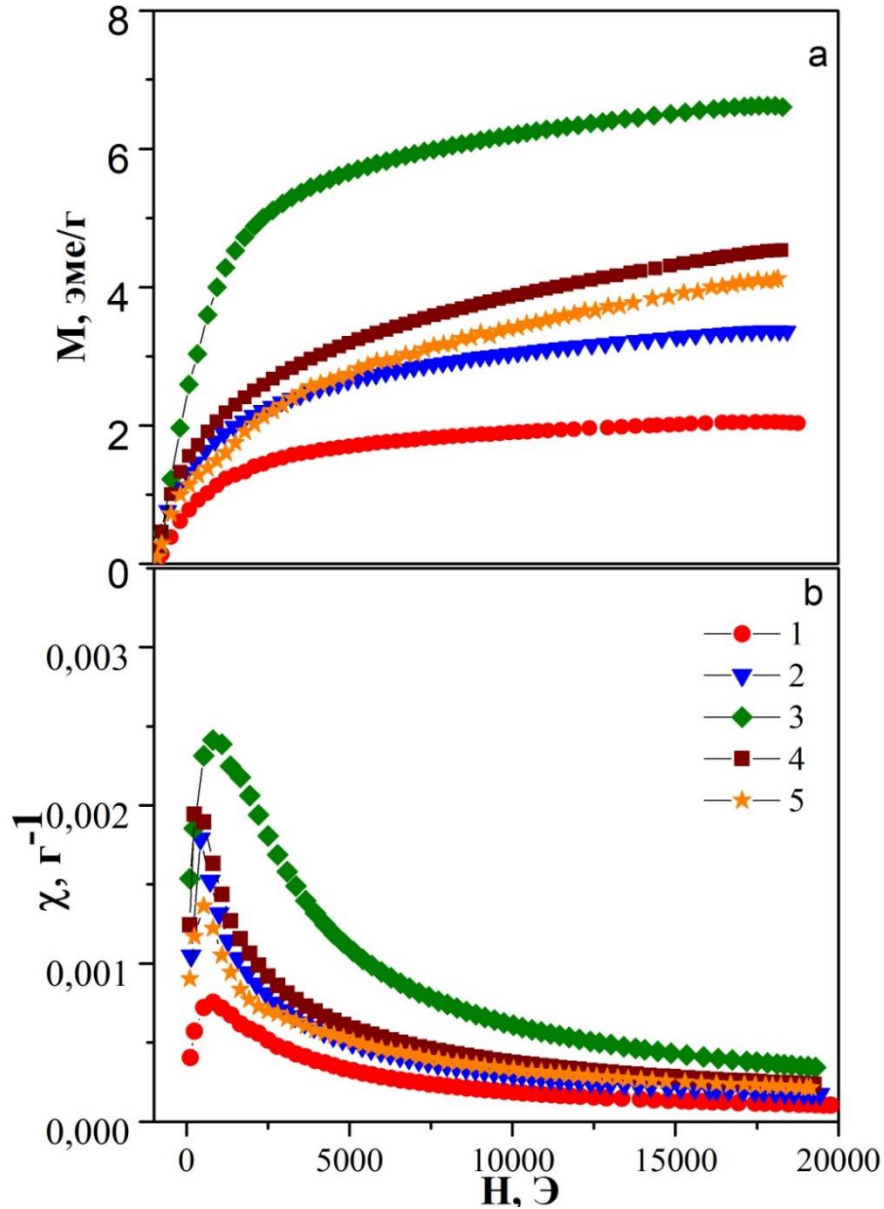


Рисунок 3.51 – Зависимость удельной намагниченности (а) и магнитной восприимчивости (b) от напряженности внешнего магнитного поля образцов слоистых двойных гидроксидов полученных методом гидротермального синтеза

Представленные кривые обладают одинаковым видом и для всех образцов, за исключением $MgCo_{30}/AlFe_{30}$ -ht и $MgCo_{40}/AlFe_{40}$ -mw, наблюдается тенденция к

росту удельной намагниченности с увеличением содержания ионов кобальта и железа в структуре СДГ. Значения M в насыщенном магнитном поле изменяются в пределах от 0 до 7,5 эме/г. Наиболее низкие значения намагниченности были зафиксированы для образцов, синтезированных методом соосаждения с микроволново-гидротермальной обработкой. Данные результаты хорошо сопоставимы с полученными ранее данными РФА и микрофотографиями ПЭМ, на которых следы примесной фазы для образцов, синтезированных этим методом, малозаметны.

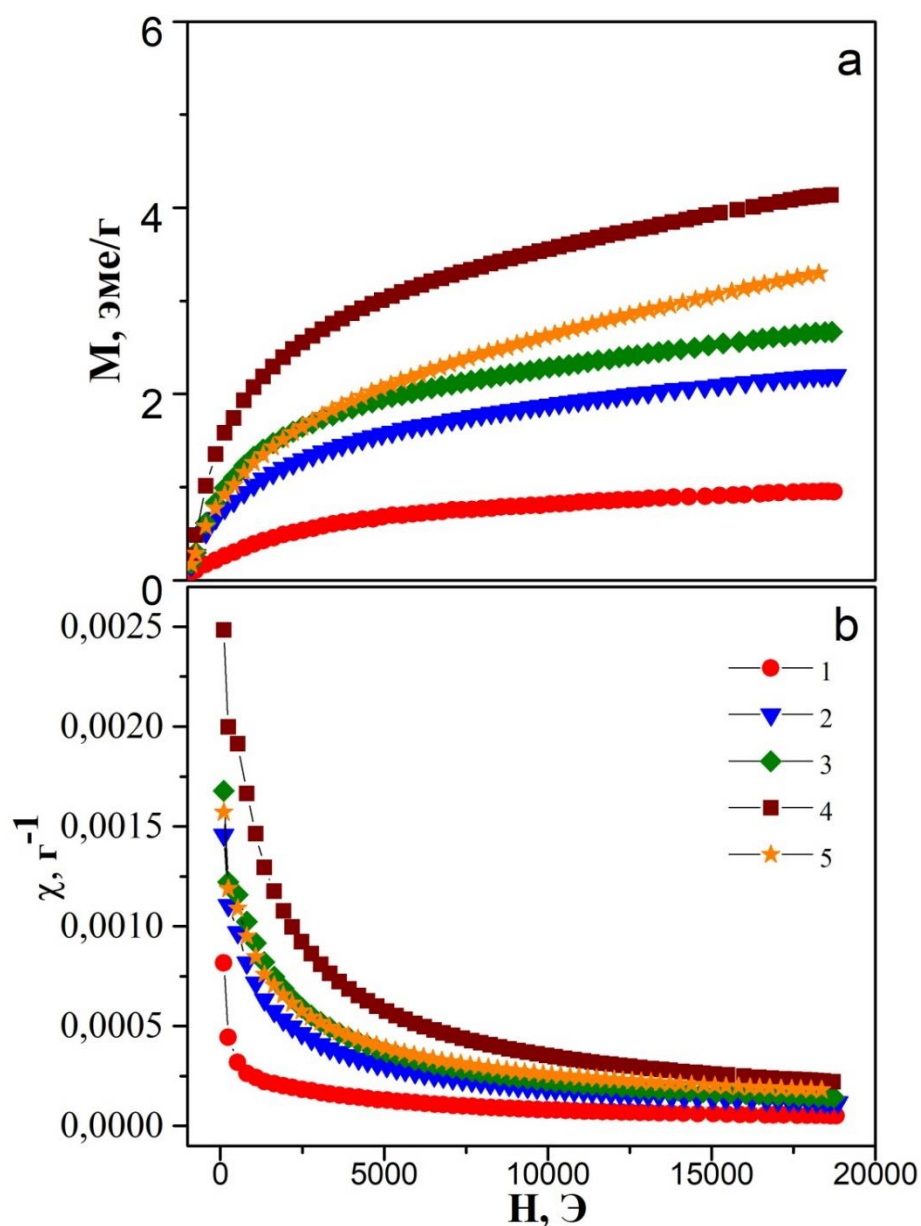


Рисунок 3.52 – Зависимость удельной намагниченности (а) и магнитной восприимчивости (б) от напряженности внешнего магнитного поля образцов слоистых двойных гидроксидов полученных методом микроволнового синтеза

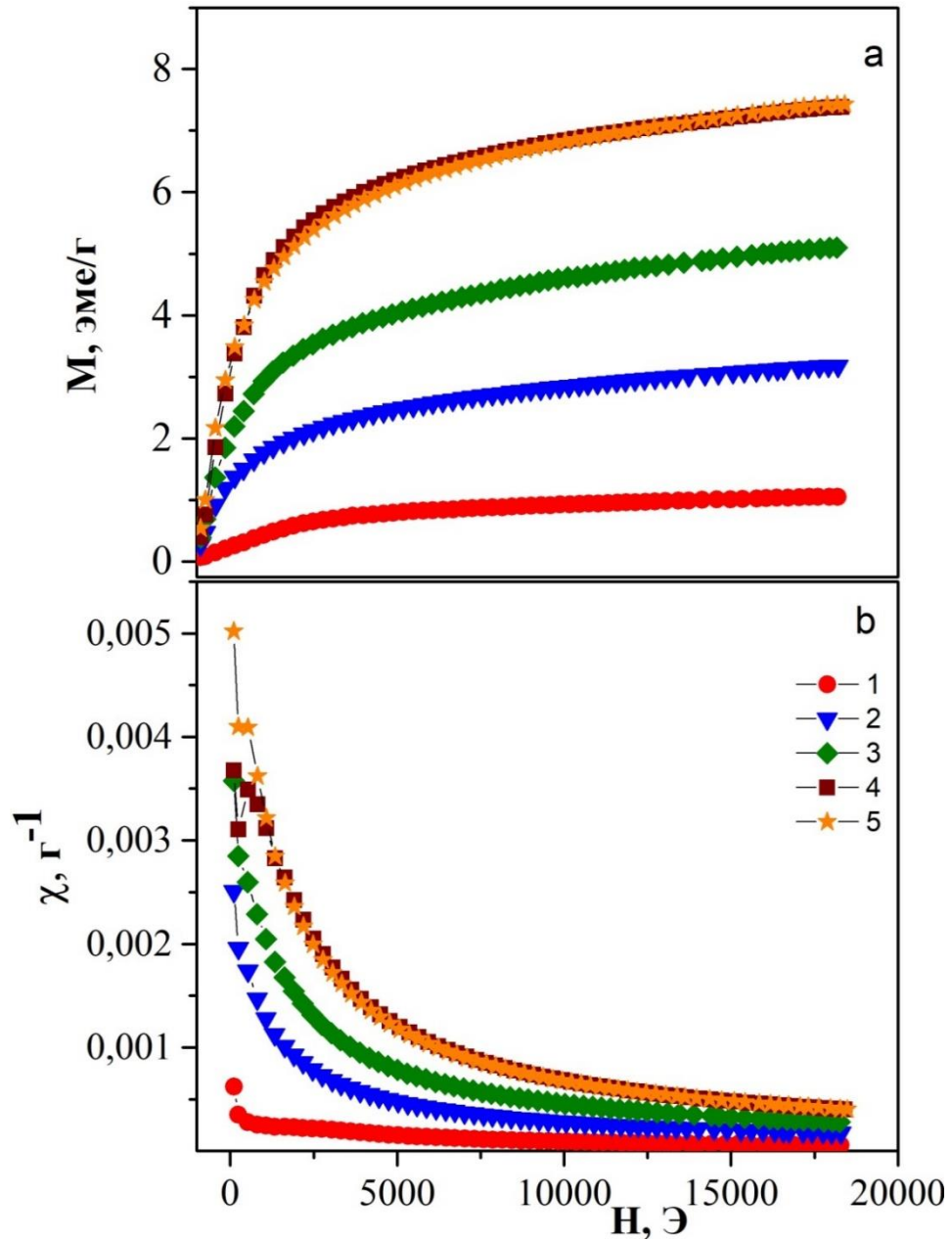


Рисунок 3.53 – Зависимость удельной намагниченности (а) и магнитной восприимчивости (б) от напряженности внешнего магнитного поля образцов слоистых двойных гидроксидов, полученных методом соосаждения

Как известно, все ферромагнетики характеризуются наличием магнитного гистерезиса. На рисунке 3.54 представлена петля гистерезиса для образца $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}\text{-ht}$, полученная при комнатной температуре. Основными магнитными параметрами, определяемыми по петле гистерезиса, являются коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и максимальная намагниченность. Образец $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}\text{-ht}$ достигает максимальной

намагниченности при 1,68 эме/г, а значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы равняются 0,65 эме/г и 712 Э, соответственно.

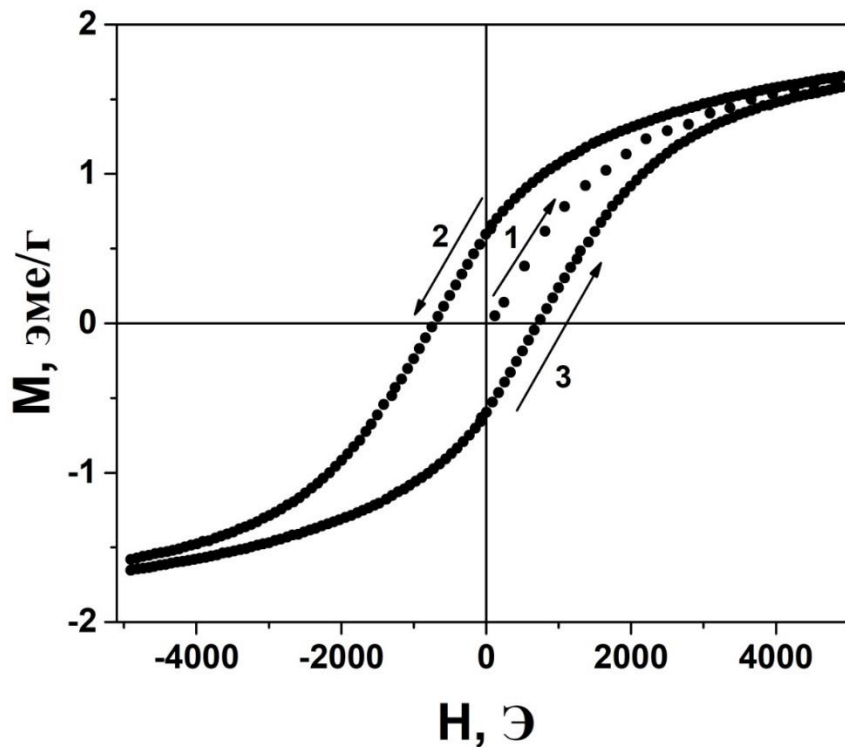


Рисунок 3.54 – Гистерезис удельной намагниченности образца СДГ
MgCo10/AlFe10-ht

Полученные результаты позволяют заключить, что синтезированные образцы обладают слабыми магнитными свойствами.

3.2.6 Изучение сорбционных свойств мультикатионных СДГ

Слоистые двойные гидроксиды рассматривают как перспективные сорбенты из-за большой удельной площади поверхности и способности к анионному обмену. Однако одной из принципиальных проблем использования порошковых сорбентов, в частности СДГ, является сложность их удаления из очищенной воды. В последнее время особый интерес вызывает получение магнитных сорбентов [272].

Наличие посторонней шпинельной фазы феррита кобальта в синтезированных материалах может способствовать использованию образцов в качестве магнитных регенерируемых сорбентов.

Сорбционную способность синтезированных материалов изучали по отношению к анионному красителю Конго красном (Кк) [265, 273]. Кк часто используют в качестве модельного сорбата в исследованиях сорбционных свойств СДГ [274] и продуктов их термической деструкции [84]. Конго красный относится к красителям анионного типа, что способствует как адсорбции его на поверхности СДГ, так и интеркаляции в межслоевое пространство. Немаловажным является тот факт, что Кк относится к кислотно-основным индикаторам, но изменение его окраски на основной поверхности СДГ не происходит, поскольку переход окраски приходится на кислотную область [50].

Процесс сорбции анионов слоистыми двойными гидроксидами может проходить в несколько стадий: сорбция на поверхности образцов и ионный обмен межслоевых анионов на анионы из раствора (рисунок 3.55). Данные процессы могут идти, как одновременно, так и последовательно, что объясняется конкурентным характером сорбции из раствора.

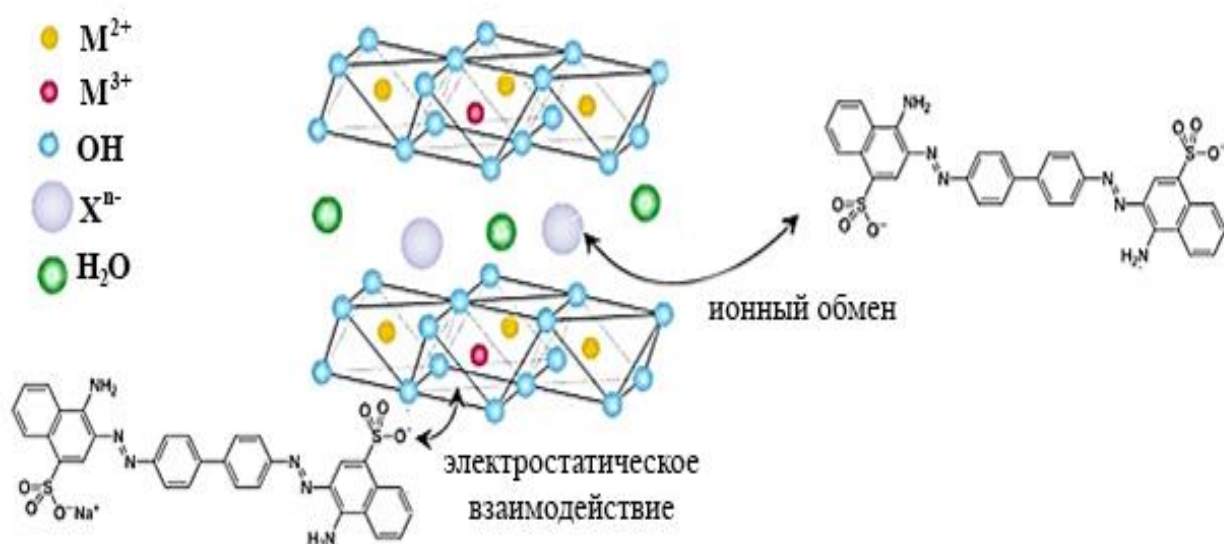


Рисунок 3.55 — Модель предполагаемого взаимодействия между Конго красным и гидроталькитоподобными соединениями

Изучение сорбционных характеристик образцов MgCoY/AlFeZ-СДГ проводили в статических условиях из водных растворов Конго красного при постоянном термостатировании.

Для сравнения сорбционных характеристик использовали образцы с различным содержанием катионов кобальта и железа, синтезированные методом соосаждения при переменном рН. На примере образца состава MgCo30/AlFe30 изучали влияние метода синтеза на сорбционную способность образцов.

Для исследуемых образцов методом БЭТ были получены текстурные характеристики (таблица 3.14).

Таблица 3.14 — Текстурные характеристики образцов MgCoY/AlFeZ

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, Å
MgCo30/AlFe30-c	28	0.084	118
MgCo30/AlFe30-mw	47	0.159	130
MgCo30/AlFe30-hd	49	0.268	296
MgCo10/AlFe10-c	27	0.175	123

На рисунке 3.56 представлены кинетические кривые сорбции красителя на мультикатионных СДГ. Максимальной скоростью сорбции при 25°C обладает образец MgCo30/AlFe30-hd. Сорбционное равновесие достигается для него в течение 60 минут, тогда как для других образцов необходимо от 200 до 600 минут. Минимальной скоростью сорбции характеризуется образец с наименьшим содержанием катионов кобальта и железа. С увеличением температуры скорость сорбции растет. Так, для образца MgCo30/AlFe30-c при 25 °С сорбционное равновесие достигается в течение 500 мин, а при 35 °С - за 240 минут.

На кинетических кривых всех образцов отмечен резкий подъем скорости сорбции на начальном этапе, который может свидетельствовать как о быстром массопереносе Кк к сорбционным центрам на поверхности СДГ, так и о

химическом связывании Кк с активными центрами поверхности мультикатионных материалов.

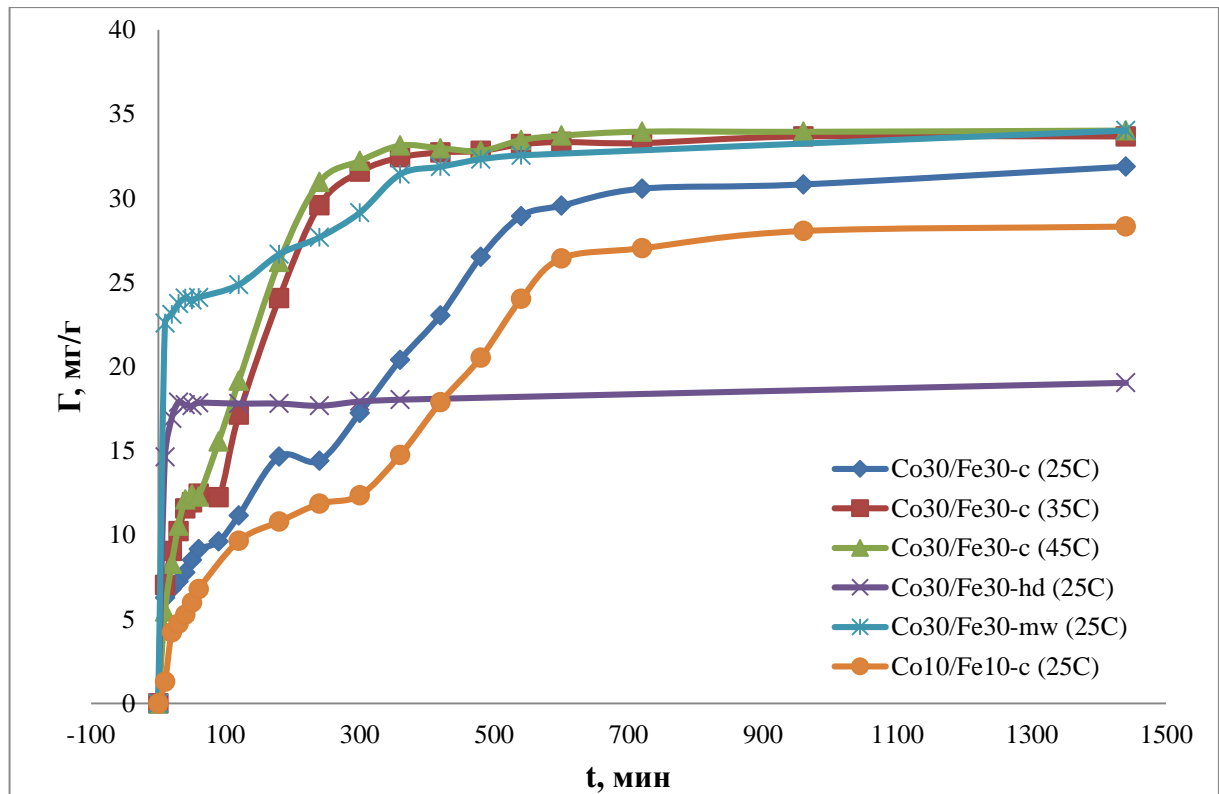


Рисунок 3.56 – Кинетические кривые сорбции Конго красного из растворов

Важным этапом в описании механизма кинетики сорбции СДГ является обработка кинетических кривых с использованием моделей, выявляющих вклад химической стадии в процесс сорбции. Широко используемыми моделями для описания процесса сорбции в системе «раствор – твердое тело» являются модели псевдо-первого порядка Лагергрена (3.2) и псевдо-второго порядка Хо и Маккея (3.3). Уравнения линеаризованной формы моделей представлены в следующем виде:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t \quad (3.2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e} \quad (3.3)$$

В таблице 3.15 и на рисунках 3.57-3.58 представлены расчетные параметры процесса сорбции конго красного на синтезированных материалах. Параметры обработки уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлены в таблице 3.15. Из приведенных результатов следует, что сорбция красителя на образцах во всем интервале времени адекватно описывается кинетическим

уравнением псевдо-второго порядка. Это может говорить о хорошо упорядоченной структуре этих образцов [275].

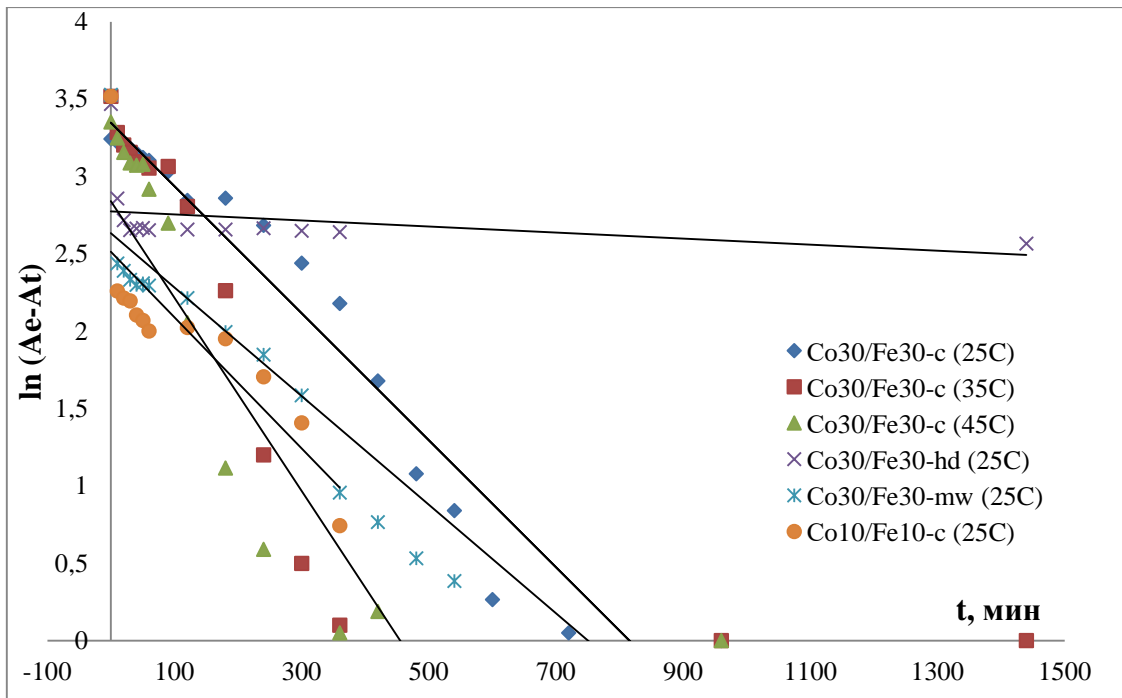


Рисунок 3.57 – Зависимость $\ln(A_e - A_t) - t$ для сорбции Конго красного на мультикатионных СДГ. Модель псевдо-первого порядка.

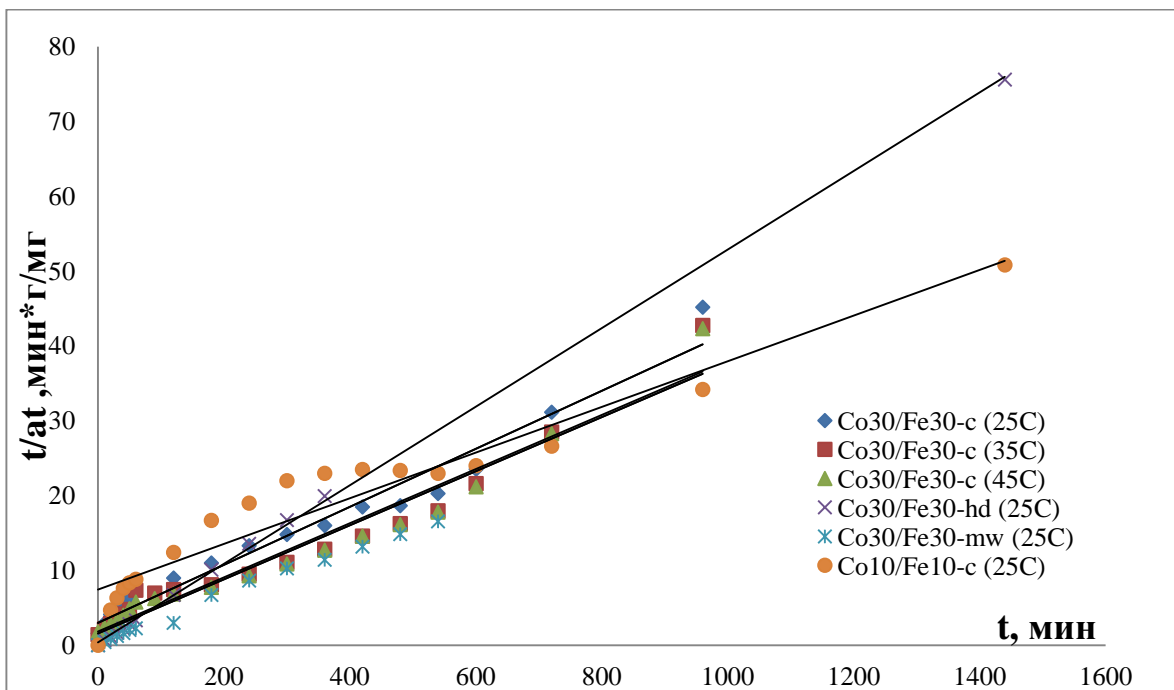


Рисунок. 3.58 – Зависимость $t/A_t - t$ для сорбции Конго красного на мультикатионных СДГ. Модель псевдо-второго порядка.

Таблица 3.15 — Параметры кинетических моделей сорбции красителя Конго красного на СДГ

Образец	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдвторого порядка		
	Уравнение	k	R ²	Уравнение	k	R ²
MgCo10/AlFe10-с (25 C)	$y = -0,0029x + 3,6796$	0,0029	0,8881	$y = 0,0293x + 8,3825$	0,0295	0,9427
MgCo30/AlFe30-с (25 C)	$y = -0,0046x + 3,426$	0,0046	0,9571	$y = 0,0388x + 3,0043$	0,0388	0,9673
MgCo30/AlFe30-с (35 C)	$y = -0,0073x + 3,3543$	0,0073	0,9522	$y = 0,0361x + 1,6163$	0,0361	0,9668
MgCo30/AlFe30-с (45 C)	$y = -0,0062x + 2,8419$	0,0062	0,7427	$y = 0,0361x + 1,6163$	0,0361	0,9568
MgCo30/AlFe30-hd (25 C)	$y = -0,0002x + 2,7744$	0,0002	0,1056	$y = 0,0525x + 0,388$	0,0525	0,9996
MgCo30/AlFe30- mw (25C)	$y = -0,0044x + 2,6861$	0,0044	0,897	$y = 0,0342x + 1,028$	0,0342	0,9807

Процесс сорбции контролируется как внешней диффузией, так и диффузией внутри пор. С целью получения более обширной информации о механизме и лимитирующих стадиях сорбции, кинетические кривые описывали при помощи уравнений для внешнедиффузионных и внутридиффузионных процессов.

В рамках указанных моделей диффузионной кинетики были построены зависимости $-\ln(1-A)=f(t)$ (рисунок 3.59) и $A=f(t^{1/2})$ (рисунок 3.60). Для всех образцов наблюдается линейная корреляция для внешнедиффузионной модели. Для внутридиффузионной модели наблюдается мультилинейная зависимость. На основании полученных результатов можно заключить, что процесс сорбции на образцах протекает по смешанно-диффузионному типу [273].

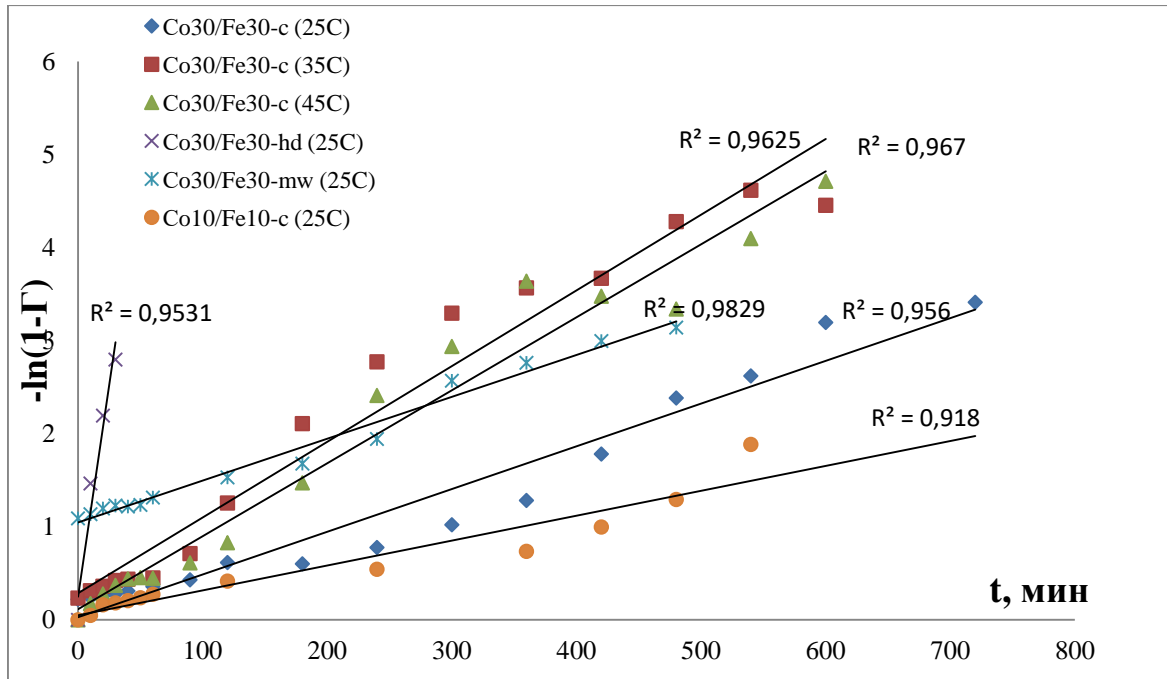


Рисунок 3.59 — Зависимость $-\ln(1-\Gamma)$ - (t) Модель внешней диффузии для сорбции красителя Конго красного на мультикатионных СДГ

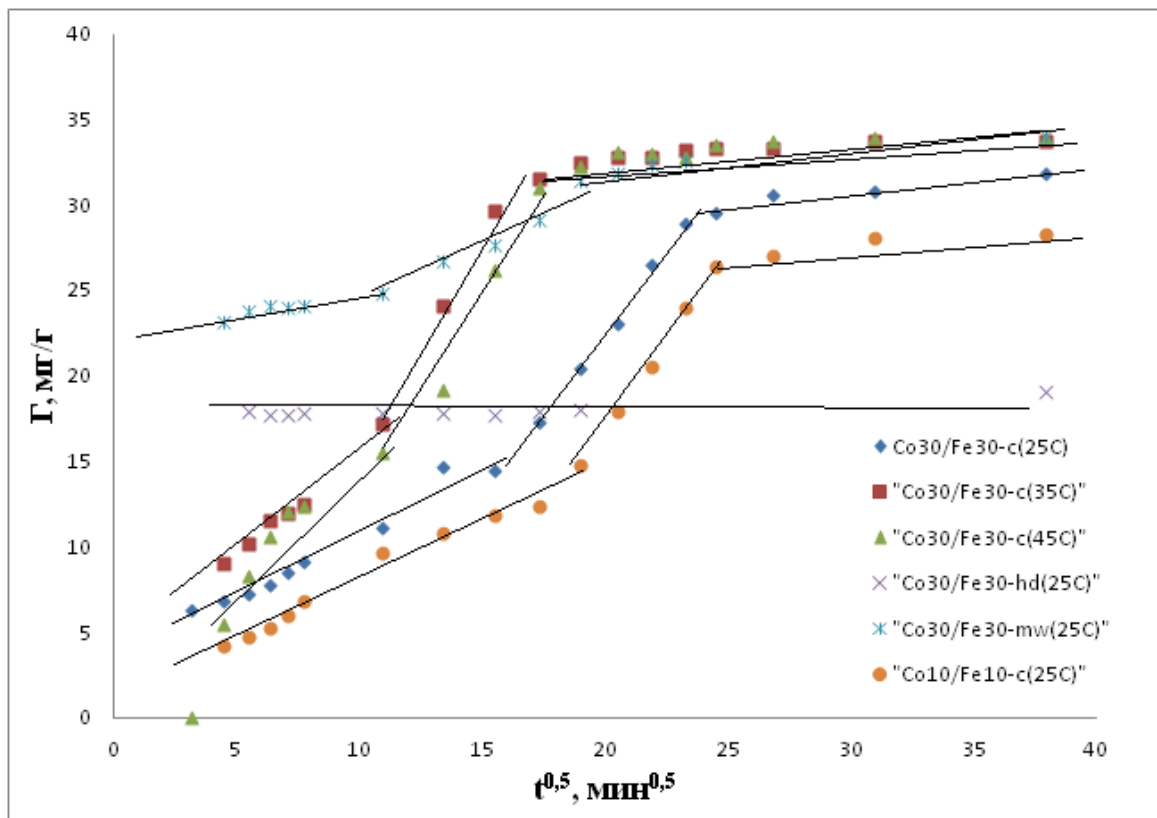


Рисунок 3.60 — Зависимость $\Gamma-t^{1/2}$. Модель внутренней диффузии для сорбции красителя Конго красного на мультикатионных СДГ

Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость СДГ, были получены изотермы сорбции. На рисунке 3.61 приведены изотермы сорбции Конго красного на мультиматричных СДГ. Изотермы обладают сходным видом и согласно классификации изотерм адсорбции из растворов по Гильсу могут быть отнесены к классу L, к первому (монослойное заполнение), либо 4 классу (полимолекулярная адсорбция или переориентация адсорбата) [276].

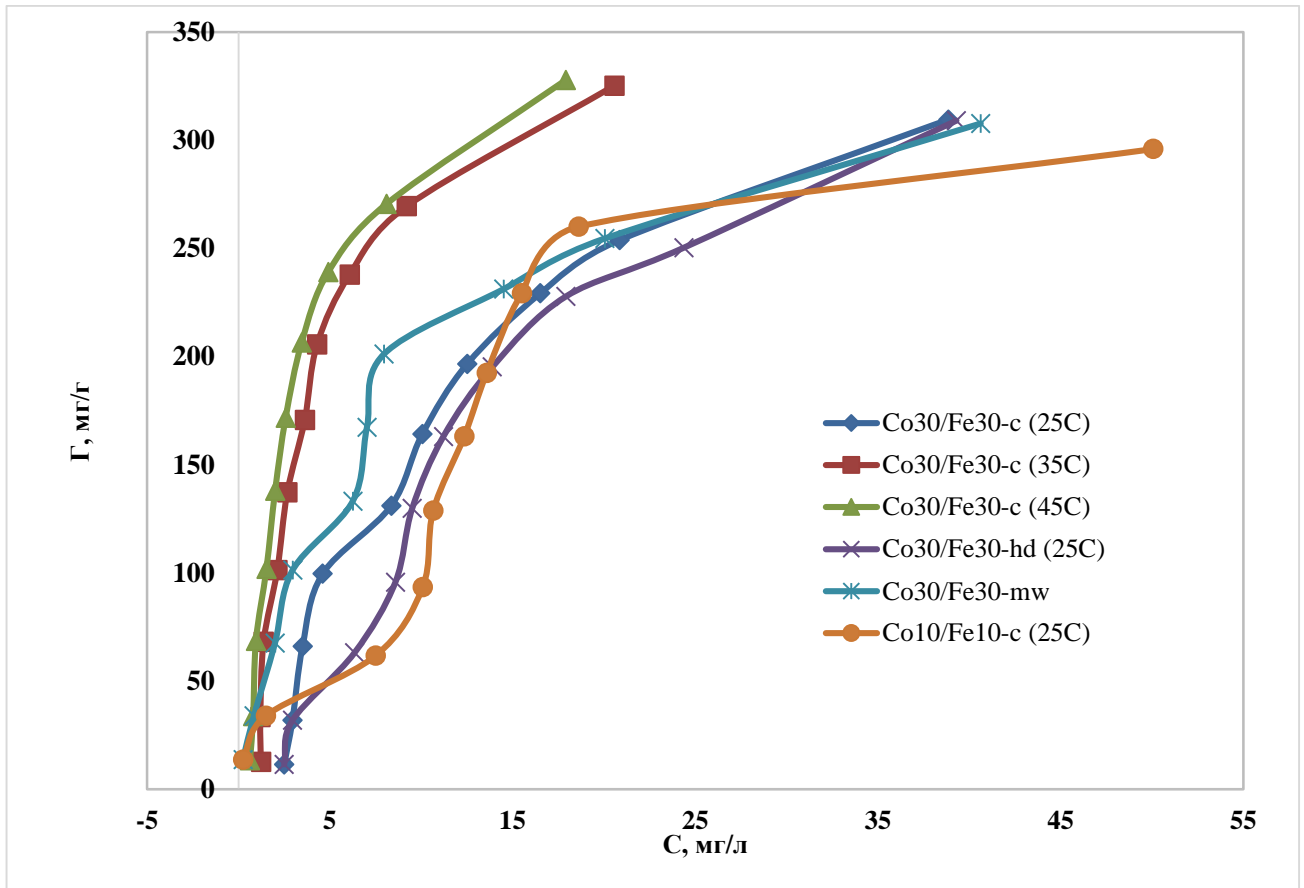


Рисунок 3.61 — Изотермы сорбции красителя Конго красного на мультиматричных СДГ

Для описания процесса сорбции на исследуемых образцах применяли уравнения адсорбции Ленгмюра (3.4) и Фрейндлиха (3.5), линейная форма, которых выражаются следующими формулами (рисунок 3.62 и 3.63):

$$\frac{C_e}{A_t} = \frac{1}{K_1 A_{max}} + \frac{C_e}{A_{max}} \quad (3.4)$$

$$\lg A_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (3.5)$$

где C_e и A_e – концентрация красителя в растворе (мг/дм^3) и количество сорбированного вещества (мг/г) в момент достижения сорбционного равновесия, соответственно; A_{max} – максимальная сорбционная емкость (мг/г); K_l – константа Ленгмюра; K_f и $1/n$ – константы изотермы Фрейндлиха.

В таблицах 3.16 и 3.17 представлены параметры изотерм, рассчитанные в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Согласно результатам, для всех анализируемых образцов сорбция красителя хорошо описывается уравнением Ленгмюра, поэтому предельную адсорбцию Конго красного рассчитывали с его использованием. Сорбционные емкости образцов между собой различаются незначительно (таблица 3.16). Максимальным значением при комнатной температуре обладает образец MgCo30/AlFe30-hd . Сорбционная емкость образцов неплохо коррелирует с текстурными свойствами материалов.

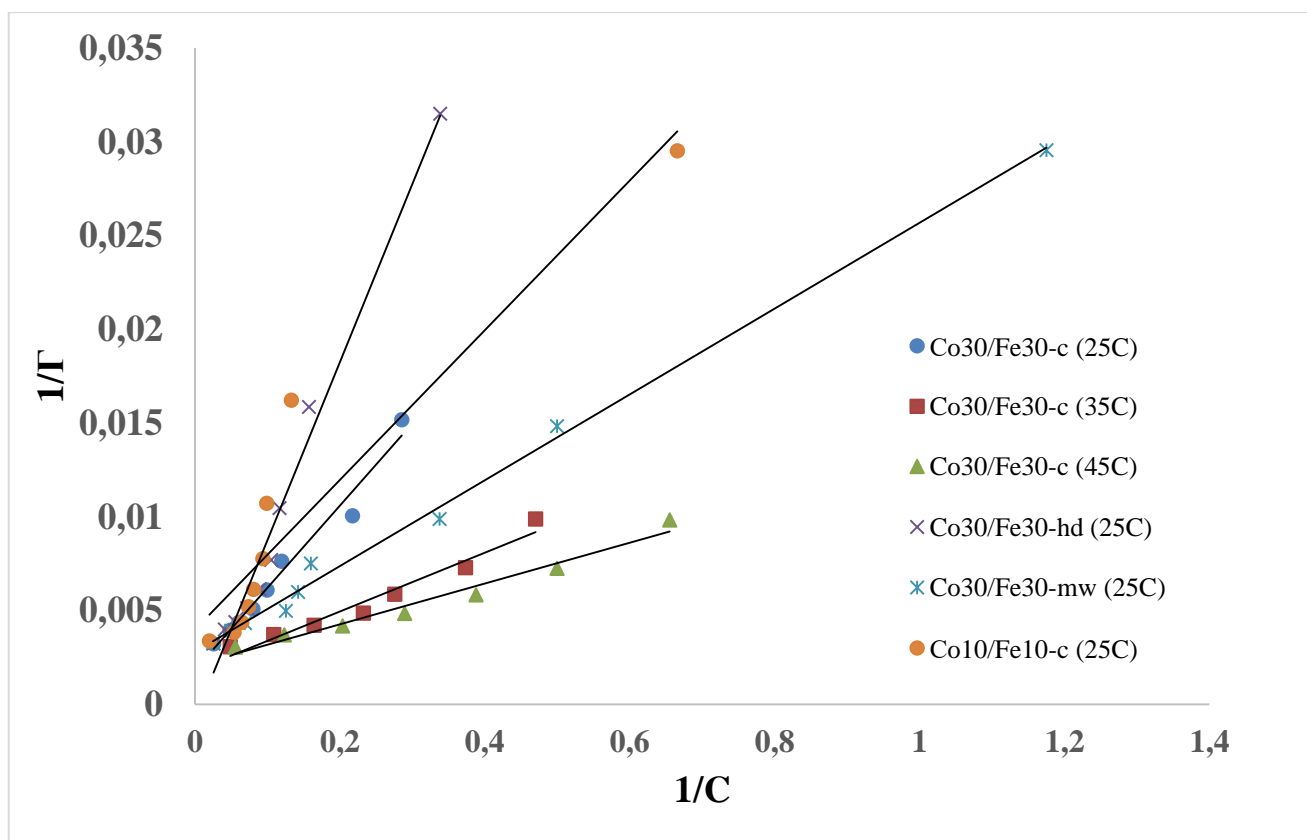


Рисунок 3.62 — Линейная форма уравнения Ленгмюра сорбции красителя Конго красного на мультикатионных СДГ

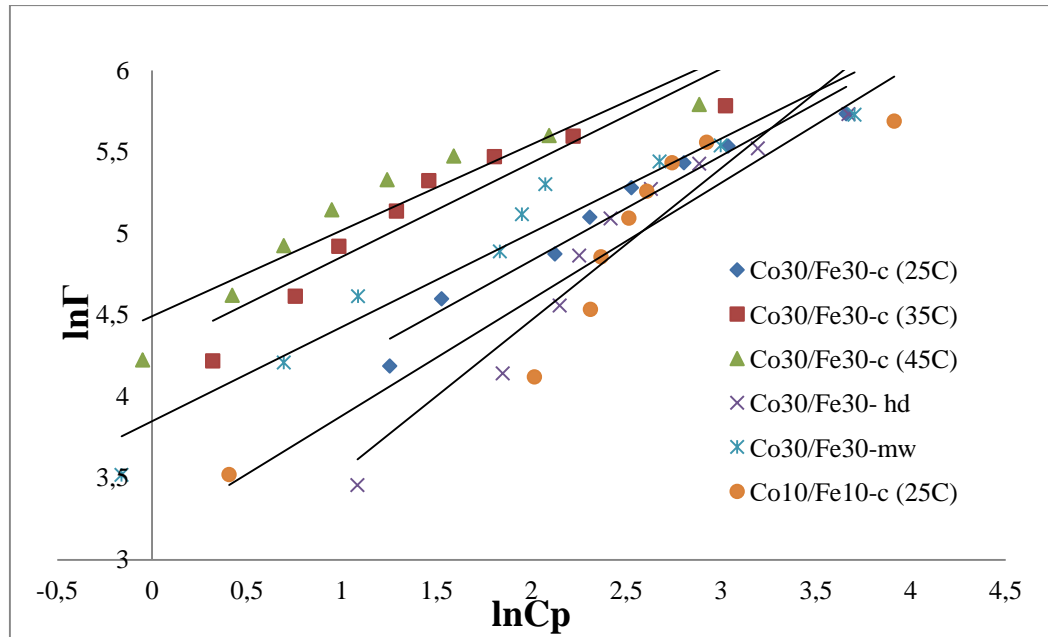


Рисунок 3.63 — Линейная форма уравнения Фрейндлиха сорбции красителя Конго красного на мультикатионных СДГ

С ростом температуры отмечается изменение типа изотермы с 4 на 2 (по классификации Джайлса), что возможно свидетельствует о достижении предела адсорбции Конго красного на поверхности СДГ [276]. Изотермы адсорбции Кк при различных температурах адекватно описываются моделью Ленгмюра.

Таблица 3.16 – Параметры изотерм адсорбции Конго красного по Ленгмюру

Образец	Уравнение регрессии	Kl	R ²	A _{max} (мг/г)	ΔG ⁰ , кДж/моль
Модель Ленгмюра					
MgCo10/AlFe10-c (25 C)	y = 0,0171x + 0,007	0,48	0,9429	295,91	-25,25
MgCo30/AlFe30-c (25 C)	y = 0,0439x + 0,0018	1,80	0,9744	308,49	-28,52
MgCo30/AlFe30-c (35 C)	y = 0,0157x + 0,0018	1,71	0,959	325,15	-29,35
MgCo30/AlFe30-c (45 C)	y = 0,0109x + 0,0021	1,45	0,9686	327,79	-29,86
MgCo30/AlFe30-hd (25 C)	y = 0,0949x - 0,0007	4,62	0,9819	309,03	-30,86
MgCo30/AlFe30-mw (25 C)	y = 0,0229x + 0,0028	1,16	0,9957	307,708	-27,43

Таблица 3.17– Параметры изотерм адсорбции Конго красного Фрейндлиху

Образец	Уравнение регрессии	K_f	$1/n$	R^2
Модель Фрейндлиха				
MgCo30/AlFe30-c (25 C)	$y = 0,714x + 3,1675$	23,74	0,714	0,8431
MgCo30/AlFe30-c (25 C)	$y = 0,6417x + 3,5504$	34,83	0,6417	0,9540
MgCo30/AlFe30-c (35 C)	$y = 0,5764x + 4,28$	72,24	0,5764	0,8910
MgCo30/AlFe30-c (45 C)	$y = 0,5262x + 4,4937$	89,12	0,5262	0,8975
MgCo30/AlFe30-hd (25 C)	$y = 0,931x + 2,608$	13,57	0,931	0,9311
MgCo30/AlFe30-mw (25 C)	$y = 0,577x + 3,8497$	46,97	0,577	0,9423

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы.

1. Впервые синтезированы трехкатионные магний-никель-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита, в которых, по меньшей мере, часть катионов никеля имеет заряд $3+$. Показано, что до 25% катионов алюминия в структуре гидроталькита могут быть заменены на трехзарядные катионы никеля с сохранением кристалличности образцов. При помощи метода элементного картирования подтверждено равномерное распределение никеля (Ni^{3+}) в образцах. Стабилизация никеля с зарядом $3+$ в структуре СДГ подтверждена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определены параметры кристаллической ячейки никельсодержащих СДГ.

2. Термическая деструкция гидроксидов протекает по типичной для СДГ схеме в два этапа – дегидратации и дегидроксилирования металл-гидроксидных слоев одновременно с удалением карбонат- или нитрат- анионов из межслоевого пространства. При нагревании никель восстанавливается до состояния $2+$. При проведении циклов дегидратации- регидратации установлено, что после прокаливания на воздухе до $500^{\circ}C$ слоистая структура восстанавливается после регидратации, однако никель при этом приобретает и сохраняет заряд $2+$.

3. Оценка перспективности использования никельсодержащих СДГ в качестве прекурсоров катализаторов гидрирования диоксида углерода водородом с образованием метана показала, что катализатор, полученный восстановлением водородом образца $Mg/AlNi-25$ при $800^{\circ}C$, проявляет максимальную селективность по метану, равную 99,5%, при конверсии CO_2 70%.

4. При сравнении результатов использования трех методов синтеза для обеих серий образцов установлено, что наиболее окристаллизованные СДГ получены путем гидротермального синтеза ($120^{\circ}C$). Данный метод обеспечивает оптимальные скорость процесса и время кристаллизации для образования кристаллов с низкой дефектностью. Отмечено влияние анионного состава тетракатионных СДГ на кристалличность и фазовый состав образцов. Синтез

материалов состава $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)\cdot m\text{H}_2\text{O}$ в нитратной форме вне зависимости от метода синтеза приводит к снижению кристалличности образцов и образованию шпинельной фазы CoFe_2O_4 , обладающей магнитными свойствами.

5. Тремя различными методами синтезированы тетракаationные слоистые гидроксиды состава MgCo/AlFe , определены параметры кристаллической решетки. Методами высокотемпературного рентгенофазового анализа и ТГ-ДТА изучены термические переходы образцов. Методом термопрограммированного восстановления в потоке H_2/Ar (5:95) с температурным интервалом $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ показано, что при температуре более $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит полная деструкция слоистой структуры, после чего начинают образовываться смешанные оксиды и шпинели типа, а полное восстановление кобальта и железа, входящих в структуру СДГ, происходит при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$.

6. Предложено использовать композитные образцы на основе $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)\cdot m\text{H}_2\text{O}$ -СДГ в качестве магнитных сорбентов. Охарактеризованы их сорбционные свойства по отношению к анионному красителю Конго красный. Максимальным значением скорости адсорбции обладает образец СДГ с наибольшим содержанием катионов кобальта и железа, синтезированный гидротермальным методом, что, вероятно, связано с высокой кристалличностью образцов СДГ, получаемых данным методом.

Рекомендации по использованию результатов работы. Разработанные методики синтеза могут быть рекомендованы для получения новых представителей класса СДГ, содержащих катионы триады железа. Синтезированные материалы могут быть рекомендованы к использованию в качестве катализаторов и магнитных сорбентов.

Перспективы разработки темы исследования связаны с получением образцов слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре элементы триады железа в других сочетаниях (никель-железо, кобальт-никель и др.), с целью поиска оптимальных условий для получения высокоселективных катализаторов и адсорбентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari // *Catalysis Today*. –1991. –V. 11. – P. 173-301.
2. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides / C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého // *Developments in Clay Science*. – 2006. – Vol. 1. – № C. – P. 1021-1095.
3. Evans D. G. Structural aspects of layered double hydroxides / D. G. Evans, R. C. T. Slade // *Structure and Bonding*. – 2005. – V. 119. – P. 1-87.
4. Mills S. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides / S. Mills, A. Christy, J.-M. Génin [et al.] // *Mineralogical Magazine*. – 2012. – V. 76. (05). – P. 1289–1336.
5. Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Елисеев, А. В. Лукашин // *Успехи химии*. – 2004. – Т.73. – № 9. – С. 974-998.
6. Bookin A., Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals, I, Possible polytypes and their diffraction features / A. Bookin, V. Drits // *Clays Clay Miner.* – 1993. – V.41. – P. 551-557.
7. Lin J. K. Direct growth of oriented Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) on pure Mg substrates and in vitro corrosion and cell adhesion testing of LDH-coated Mg samples / J. K. Lin, J. Y. Uan, C. P. Wu, H. H. Huang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21 (13). – P. 5011-5020.
8. Mohammad S. M. Hexagonal Mg-Fe LDH and graphene oxide nanocomposite for efficient 2 removal of Cd(II) from aqueous solutions/ S. M. Mohammad, U. States // *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research (JETIR)*. – 2020. – V. 11 (4). – P. 204-217.
9. Kameda T. Regeneration of carbonate-intercalated Mg–Al layered double hydroxides ($\text{CO}_3 \cdot \text{Mg–Al}$ LDHs) by CO_2 -induced desorption of anions (X) from $\text{X} \cdot \text{Mg–Al}$ LDH (X = Cl, SO_4 , or NO_3): A kinetic study / T. Kameda, H. Uchida, S. Kumagai [et

al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2021. – V. 165. – P. 207–213.

10. Rahman S. High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar / S. Rahman, C. M. Navarathna, N. Krishna Das [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – V. 597. – P. 182–195.

11. Hudcová B. Antimonate adsorption onto Mg-Fe layered double hydroxides in aqueous solutions at different pH values: Coupling surface complexation modeling with solid-state analyses / B. Hudcová, M. Erben, M. Vítková [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – V. 229. – P.236-246.

12. Dib M. Preparation of Mg/Al-LDH nanomaterials and its application in the condensation of 3-amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one with aromatic aldehyde / M. Dib, H. Ouchetto, S. Akhramez [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 22. – P.104-107.

13. Liu T. Effect of MgO, Mg-Al-NO₃ LDH and calcined LDH-CO₃ on chloride resistance of alkali activated fly ash and slag blends / T. Liu, Y. Chen, Q. Yu [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 250. – P. 118865.

14. Nayak S. MgCr-LDH Nanoplatelets as Effective Oxidation Catalysts for Visible Light-Triggered Rhodamine B Degradation. / S. Nayak, K. Parida // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 1072. Nayak S. Superlative photoelectrochemical properties of 3D MgCr-LDH nanoparticles influencing towards photoinduced water splitting reactions / S. Nayak, K. Parida // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. – P. 9264.

15. Chang P. Mg-Fe Layered Double Hydroxides Enhance / P. Chang, S. Li, T. Juang // *Crystals*. – 2019. – V.9. – P. 1-11.

16. Cao Y. Sb(III) and Sb(V) removal from water by a hydroxyl-intercalated, mechanochemically synthesized Mg-Fe-LDH / Y. Cao, Q. Guo, M. Liang [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2020. –V. 196. – P. 105766.

17. Shah M. Y. Synthesis of Mg-Co-LDH material and its applications for analyze the adsorption and desorption behavior of 4-nitrophenol / M. Y. Shah, S. Mahmood, G. Mustafa [et al.] // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2022. – V. 19. – P. 513 – 520.

18. Zhang Y. Multifunctional Mg/Al layered double hydroxides intercalated by sorbate anion via low-cost co-precipitation / Y. Zhang, L. Li, D. Shi [et al.] // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2021. – V. 42. – P. 100396.
19. Yang X. Investigation of the mechanism of Cu(II) removal using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate: Equilibrium and pH studies and solid-state analyses / X. Yang, T. Kameda, Y. Saito [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2021. – V. 132. – P. 108839.
20. Kikhtyanin O. Physico-chemical properties of MgGa mixed oxides and reconstructed layered double hydroxides and their performance in aldol condensation of furfural and acetone / O. Kikhtyanin, L. Čapek, Z. Tišler [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. – V. 6. – P. 1-17.
21. Sangtam A. Green synthesis of mesoporous Ni-Co layered double hydroxide and its application for removal of 2,4-dinitrophenol from water: A theoretical study complemented by the first principle density functional theory-Monte-Carlo approach / A. Sangtam, P. Saikia, R. Goswamee [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10. – P. 108378.
22. Iranzo A. Nickel-Iron layered double hydroxides for improved Ni/Fe hybrid battery-electrolyser / A. Iranzo, F. M. Mulder // *Materials Advances*. – 2021. – V. 2. – P. 5076–5088. DOI:10.1039/D1MA00024A
23. Wilhelm M. Ni-Fe Layered Double Hydroxides For Oxygen Evolution Reaction: Impact Of Ni/Fe Ratio And Crystallinity / M. Wilhelm, A. Bastos, C. Neves [et al.] // *Materials and Design*. – 2021. – V. 212. – P. 110188.
24. Ruan X. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 297. – P. 295-303.
25. Fu Y. Chloride intercalated Ni-Al layered double hydroxide for effective adsorption removal of Sb(V) / Y. Fu, Y. Li, J. Zhang [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – V. 142. – P. 109651.
26. Elmoubarki R. Ni-Fe-SDS and Ni-Fe-SO₄ layered double hydroxides:

Preparation, characterization and application in dyes removal / R. Elmoubarki, W. Boumya, F. Z. Mahjoubi [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – V. 37. – P. 3871-3875.

27. Huang S. Synthesis of nickel–iron layered double hydroxide via topochemical approach: Enhanced surface charge density for rapid hexavalent chromium removal / S. Huang, T. Ouyang, J. Chen [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – V. 605. – P. 602-612.

28. Mobley J. K. Oxidation of benzylic alcohols and lignin model compounds with layered double hydroxide catalysts / J. K. Mobley, J. A. Jennings, T. Morgan [et al.] // *Inorganics*. – 2018. – V. 6 (3). – P. 1-18.

29. Ruan X. Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides / X. Ruan, Y. Chen, H. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 297. – P. 295-303.

30. Zhou M. J. Ni-Al layered double hydroxide films offering corrosion protection under dark or illuminated conditions / M. J. Zhou, T. Xu, J. M. Hu // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – V. 421. – P. 127416.

31. Wang W. Preparation of Ni-Al layered double hydroxide hollow microspheres for supercapacitor electrode / W. Wang, N. Zhang, Z. Shi [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 338. – P. 55–61.

32. Zhang L. Ni-Al layered double hydroxides (LDHs) coated superhydrophobic mesh with flower-like hierarchical structure for oil/water separation / L. Zhang, Z. Gong, B. Jiang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 490. – P. 145-156.

33. Yu G. Probing local structure of paramagnetic Ni-Al layered double hydroxides with solid-state ^2H NMR spectroscopy / G. Yu, F. Hu, H. Huo [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2018. – V. 706. – P. 47-52.

34. Ye W. A three-dimensional nickel-chromium layered double hydroxide micro/nanosheet array as an efficient and stable bifunctional electrocatalyst for overall water splitting / W. Ye, X. Fang, X. Chen, D. Yan // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10. – P. 19484-19491.

35. Lebedeva O. Influence of the compensating anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides on the activation under oxidising and reducing atmospheres / O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 183. – P. 61-71.
36. Chen, Z One-step facile synthesis of nickel-chromium layered double hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors / Z. Chen, H. Deng, M. Zhang [et al.] // *Nanoscale Advances*. – 2020. – V. 2. – P. 2099-2105.
37. Cai X. Solvothermal synthesis of NiCo-layered double hydroxide nanosheets decorated on RGO sheets for high performance supercapacitor / X. Cai, X. Shen, L. Ma [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 268. – P. 251-259.
38. Teodorescu F. A comparative study on the catalytic activity of ZnAl, NiAl, and CoAl mixed oxides derived from LDH obtained by mechanochemical method in the synthesis of 2-methylpyrazine / F. Teodorescu, A. Slabu, I. Pavel [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2019. – V.133. – P. 105-125.
39. Tabti H.A Facile synthesis of Cu-LDH with different Cu/Al molar ratios: application as antibacterial inhibitors / H.A. Tabti, M. Adjdir, A. Ammam [et al.] // *Res Chem Intermed*. – 2020. – V. 46. – P.5377-5390.
40. Peng X. Multipath fabrication of hierarchical CuAl layered double hydroxide/carbon fiber composites for the degradation of ammonia nitrogen / X. Peng, M. Wang, F. Hu [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – V. 220. – P. 173-182.
41. Ma F. Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered double hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate / Y. Ma, F. Chen, Q. Yang [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – V. 227. – P. 406-414.
42. Berner S. Cu/Al and Cu/Cr based layered double hydroxide nanoparticles as adsorption materials for water treatment / S. Berner, P. Araya, J. Govan, H. Palza // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 59. – P. 134-140.
43. Tian L. Immobilized Cu-Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants / L. Tian, Y. Zhao, S. He [et al.] //

Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 184. – P. 261-267.

44. Бухтиярова М. В. N-метилирование пара -анизидина на катализаторах на основе Cu-содержащих слоистых двойных гидроксидов / М. В. Бухтиярова, А. Л. Нуждин, Т. Ю. Кардаш [и др.] // Кинетика И Катализ. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 364-376.

45. Ansari A. Synthesis of Cu-Al LDH nanofluid and effectiveness as a promoter for CO₂ hydrate formation / A. Ansari, S. Chakraborty, R. Ravesh [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 435. – P. 134786.

46. Dipali S. CoFe layered double hydroxide for enhanced electrochemical performance / S. Dipali, A. Pawar, H. Seong [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 862. – P. 11-40

47. Wang Sh. In situ construction of CoFe-LDH by regulating the Co/Fe molar ratio for promoting oxygen evolution reaction / Sh. Wang, F. Yuan, G. Yang [et al.] // Molecular Catalysis. – 2022. – V. 525. – P. 112339.

48. Yang R. Synergistic coupling of CoFe-LDH arrays with NiFe-LDH nanosheet for highly efficient overall water splitting in alkaline media / R. Yang, Y. Zhou, Y. Xing [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – V. 253. – P. 131-139.

49. Feng L. A Highly Active CoFe Layered Double Hydroxide for Water Splitting / L. Feng, A. Li, Y. Li [et al.] // ChemPlusChem. – 2017. – V. 82(3). – P. 483-488.

50. Song F. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis / F. Song, X. Hu // Nature Communications. – 2014. – V. 5.

51. Zhang Y. Precious metal-free CoFe layered double hydroxide as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction / Y. Zhang, Ch. Gan, Q. Jiang [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – V. 282. – P. 115800.

52. Marques B. Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol / B. Marques, K. Dalmagro, K. Moreira [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 838. – P.155628.

53. Timóteo T. R. R. Layered double hydroxides of CaAl: A promising drug delivery system for increased dissolution rate and thermal stability of praziquantel / T. R.

R. Timóteo, C. G. de Melo, L. J. de A. Danda [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 180. – P. 105197.

54. Chen Y. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste / Y. Chen, Z. Shui, W. Chen, G. Chen // *Construction and Building Materials*. – 2015. – V. 93(3). – P. 1051-1058.

55. Bernardo M. P. Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications / M. P. Bernardo, F. K. V. Moreira, C. Ribeiro // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 137. – P. 143-150.

56. Wu Y. Effective removal of pyrophosphate by Ca-Fe-LDH and its mechanism / Y. Wu, Y. Yu, J. Z. Zhou [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 179. – P. 72-79.

57. Cao Y. Ca-La layered double hydroxide (LDH) for selective and efficient removal of phosphate from wastewater / Y. Cao, X. Wu, B. Li [et al.] // *Chemosphere*. – 2023. – V. 325. – P. 138378.

58. Wang X. Ca-Al LDH hybrid self-healing microcapsules for corrosion protection / X. Wang, J. Zhu, F. Zou [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 447(16). – P. 37125

59. Агафонов А.В. Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn-Al / А.В. Агафонов, Н.А. Сироткин, В.А. Титов [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2022. – Т. 58, № 11. – С. 1177-1183

60. Chai J. Assembled Fe₃O₄ nanoparticles on ZnAl LDH nanosheets as a biocompatible drug delivery vehicle for pH-responsive drug release and enhanced anticancer activity / J. Chai, Y. Ma, T. Guo [et al.] // *Applied Clay Science Volume*. – 2022. – V. 228. – P. 106630

61. Moaty S. A. A. Preparation, characterization and antimicrobial applications of Zn-Fe LDH against MRSA / S. A. A. Moaty, A. A. Farghali, R. Khaled // *Materials Science and Engineering C*. – 2016. – V. 68 (3). – P. 184-193.

62. Gu, N. *Microcystis aeruginosa* inhibition by Zn-Fe-LDHs as photocatalyst under visible light / N. Gu, J. Gao, K. Wang [et al.] // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2016. – V. 64. – P. 189-195.

63. Wu F. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) films on magnesium alloy / F. Wu, J. Liang, Z. Peng, B. Liu // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 313. – P. 834-840.
64. Saikia P. Mesoporous oxidic holey nanosheets from Zn-Cr LDH synthesized by soft chemical etching of Cr^{3+} and its application as CO_2 hydrogenation catalyst / P. Saikia, J. Saikia, S. Sarmah [et al.] // *Journal of CO_2 Utilization*. – 2017. – V. 21. – P. 40-51.
65. Zou Zh. Mechanochemically prepared Zn–Al LDH precursor for rare earth elements recovery / Zh. Zou, J. Wang, J. Qu [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 238. – P. 126022.
66. Shinde R. B. Polyoxotungstate intercalated self-assembled nanohybrids of Zn-Cr-LDH for room temperature Cl_2 sensing / R. B. Shinde, A. S. Patil, Sh. V. Sadavar [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – V. 352. – P. 131046.
67. Abd-Ellatif W. R. Efficient photodegradation of E124 dye using two-dimensional Zn-Co LDH: Kinetic and thermodynamic studies / W. R. Abd-Ellatif, N. G. Mahmoud, A. A. Hashem [et al.] // *Environmental Technology & Innovation*. – 2022. – V. 27. – P. 102393.
68. Jiehu C. 2D to 3D controllable synthesis of three Zn-Co-LDHs for rapid adsorption of MO by TEA-assisted hydrothermal method / C. Jiehu, W. Chunlei, Zh. Ming [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2022. – V. 534. – P. 147564.
69. Razzaq A. Layered double hydroxide (LDH) based photocatalysts: An outstanding strategy for efficient photocatalytic CO_2 conversion / A. Razzaq, S. Ali, M. Asif, S. Il In // *Catalysts*. – 2020. – V. 10 (10). – P. 1-42.
70. Kiani M. Successive cytotoxicity control by evolutionary surface decorated electronic push-pull green ZnCr-LDH nanostructures: Drug delivery enlargement for targeted breast cancer chemotherapy / M. Kiani, M. Bagherzadeh, Y. Fatahi [et al.] // *OpenNano*. – 2022. – V. 8. – P. 100093
71. Ouyang Y. Preparation of diethylenetriamine-functionalized thiosulfate intercalated ZnNiAl-LDHs and its removal behavior and mechanism of U(VI) / Y. Ouyang, L. Zhao, M. Deng [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 452. –

P. 139486.

72. Nazir M. A. Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): Adsorption of Rhodamine-B and methyl orange from water / M. A. Nazir, T. Najam, Sh. Jabeen [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. . – 2022. – V. 145. – P. 110008.

73. Yusuf S. Facial synthesis of V-containing CuMgAl-LDHs as a new catalyst for the phenol hydroxylation / S. Yusuf, M. Dinari, A. Moheb // *Chemical Physics*. – 2021. – V. 546. – P. 111183.

74. Xia S. The photocatalytic property for water splitting and the structural stability of CuMgM layered double hydroxides (M=Al, Cr, Fe, Ce) / S. Xia, L. Zhang, X. Zhou [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2015. – V. 114. – P. 577-585.

75. Zhang Y. Mg-Co-Al-LDH nanoparticles with attractive electrochemical performance for supercapacitor / Y. Zhang, S. Wei // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2019. – V. 21. –P. 1-11.

76. Thao N. T. Conversion of styrene into benzaldehyde and styrene epoxide over MgCoAl-LDH catalysts / N. T. Thao, D. V. Long, D. M. Hoan // *Vietnam Journal of Science and Technology*. – 2017. – V. 55 (4). –P. 403-410.

77. Pacuła A. Nitrogen-doped carbon materials derived from acetonitrile and Mg-Co-Al layered double hydroxides as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / A. Pacuła, K. Uosaki, R. P. Socha [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 212. – P. 47-58.

78. Zhou W. Effect of Mg²⁺ on the catalytic activities of CoMgAl hydrotalcites in the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde / W. Zhou, J. Liu, J. Pan [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2015. – V. 69. – P. 1-4.

79. Zhu Y. X. A protective superhydrophobic Mg–Zn–Al LDH film on Surface-Alloyed Magnesium / Y. X. Zhu, G. L. Song, P. P. Wu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 855. – P. 157550.

80. Sakr A. A. E. Mg-Zn-Al LDH: Influence of intercalated anions on CO₂ removal from natural gas / A. A. E. Sakr, T. Zaki, O. Elgabry [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 160. – P. 263-269.

81. Karami Z. Development of Mg-Zn-Al- CO_3 ternary LDH and its curability in epoxy/amine system / Z. Karami, M. Jouyandeh, J. A. Ali [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – V. 136. – P. 105264.
82. Yang Y. Inhibition of spontaneous combustion for different metamorphic degrees of coal using Zn/Mg/Al- CO_3 layered double hydroxides / Y. Yang, Y. T. Tsai, Y. Zhang [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2018. – V. 113. – P. 401-412.
83. Dedov A. Catalytic Materials Based on Hydrotalcite-Like Aluminum, Magnesium, Nickel, and Cobalt Hydroxides: Effect of the Nickel/Cobalt Ratio on the Results of Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas / A. G. Dedov, A. S. Loktev, V. P. Danilov, O. N. Krasnobaeva, T. A. Nosova, I. E. Mukhin, A. E. Baranchikov, Kh E. Yorov, M. A. Bykov, I. I. Moiseev // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – P. 194-203.
84. Mahmoudi S. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by new layered double hydroxides adsorbent MgCuCaAl-LDH: Free Gibbs energy, entropy and internal energy studies / S. Mahmoudi, Z. Chemat-Djenni, A. Bouguettoucha [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – V. 144. – P. 109910.
85. Jin L. Superb adsorption capacity of hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo red and Cr(VI) ions / L. Jin, B. Ma, S. Zhao [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 321. – P. 801–811.
86. Elhachemi M. Synthesis and physicochemical characterization of new calcined layered double hydroxide Mg Zn Co Al- CO_3 ; classical modeling and statistical physics of nitrate adsorption / M. Elhachemi, Z. Chemat-Djenni, D. Chebli [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2022. – V. 145. – P. 109549
87. Yang C. Three-dimensional independent CoZnAl-LDH nanosheets via asymmetric etching of Zn/Al dual ions for high-performance supercapacitors / C. Yang, B. Zhang, X. Xie [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 861. – P. 157933.

88. Chakraborty S. Effect of surfactant on thermo-physical properties and spray cooling heat transfer performance of Cu-Zn-Al LDH nanofluid / S. Chakraborty, I. Sengupta, I. Sarkar [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 168. – P. 43-55.
89. Chakraborty S. Thermo-physical properties of Cu-Zn-Al LDH nanofluid and its application in spray cooling / S. Chakraborty, I. Sarkar, A. Ashok [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – V. 141. – P. 339-351.
90. Mrózek O. Mg-Al-La LDH-MnFe₂O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions / O. Mrózek, P. Ecorchard, P. Vomáčka [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 169. – P. 1-9.
91. Wang P. High-density defects in ordered macroporous-mesoporous CoNiFe-LDHs for efficient and robust oxygen evolution reaction / P. Wang, Sh. Song, M. He [et al.] // *Chem Catalysis*. – 2023. – V. 3(2). – P. 100497.
92. Lartey-Young G. Optimization, equilibrium, adsorption behaviour of Cu/Zn/Fe LDH and LDHBC composites towards atrazine reclamation in an aqueous environment / G. Lartey-Young, L. Ma // *Chemosphere*. – 2022. – V. 293. – P. 133526.
93. Costa-Serge N. de M. Effect of the interlamellar anion on CuMgFe-LDH in solar photo-Fenton and Fenton-like degradation of the anticancer drug 5-fluorouracil / N. de M. Costa-Serge, R. G. L. Gonçalves, M. A. Ramirez-Ubillus [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – V.315. – P.121537.
94. 1. Shafigh M. Zinc release from Zn-Mg-Fe(III)-LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: The effects of low molecular weight organic acids / M. Shafigh, M. Hamidpour, G. Furrer // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 170. – P. 135-142.
95. Xue Ch. Investigation of CuCoFe-LDH as an efficient and stable catalyst for the degradation of acetaminophen in heterogeneous electro-Fenton system: Key operating parameters, mechanisms and pathways / Ch. Xue, Zh. Cao, X. Tong [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – V. 327. – P. 116787.
96. Wu Y. Thermal and chemical stability of Cu-Zn-Cr-LDHs prepared by accelerated carbonation / Y. Wu, H. Bai, J. Zhou [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2009. – V. 42. – № 3-4. – P. 591-596.

97. Fragoso J. Insight into the role of copper in the promoted photocatalytic removal of NO using Zn_{2-x}Cu_xCr-CO₃ layered double hydroxide / J. Fragoso, M. A. Oliva, L. Camacho [et al.] // *Chemosphere*. – 2021. – V. 275. – P130030.
98. Elgendy A. Mesoporous Ni-Zn-Fe layered double hydroxide as an efficient binder-free electrode active material for high-performance supercapacitors / A. Elgendy, N. M. El Basiony, F. El-Taib Heakal, A. E. Elkholy // *Journal of Power Sources*. – 2020. – V. 466. – P. 228294.
99. Hadj-Abdelkader El Houda N. NiTiFe and NiTiZn LDHs with affinity for hydrogen – Role of the surface basicity / N. El Houda Hadj-Abdelkader, B. Abdellah, Z. Ghandour [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 4. – P. 7934-7942.
100. Wang R. Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydroxalite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries / R. Wang, Z. Yang, B. Yang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 251. – P. 344-350.
101. Zăvoianu R. Effet de la température d'hydratation sur la reconstruction de la structure des matériaux stratifiés Mg-Al-Y / R. Zăvoianu, R. Bîrjega, E. Angelescu, O. D. Pavel // *Comptes Rendus Chimie*. – 2018. – V. 21. – P. 318-326.
102. Do Nascimento L. A. NiAlCe mixed oxides obtained from layered double hydroxides applied to anisole hydrodeoxygenation / L. A. do Nascimento, Isabel Barroso-Martín, S. R. S. Peçanha [et al.] // *Catalysis Today*. – 2022. – V. 394. – P. 282-294.
103. Zhang F. Insight into the H₂S selective catalytic oxidation performance on well-mixed Ce-containing rare earth catalysts derived from MgAlCe layered double hydroxides / F. Zhang, X. Zhang, Z. Hao [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 342. – P. 749-757.
104. Wang L. Synthesis of reusable and anti-fouling Co-Al-Ce LDHs coated stainless steel mesh for ultrafast oil/water separation and photocatalytic degradation / L. Wang, Z. Yang, Y. Liao [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2023. – V. 232. –P. 106769.
105. Li M.-H. Singlet oxygen-oriented degradation of sulfamethoxazole by Li-Al LDH activated peroxymonosulfate / M.-H. Li, L.-X. Zhao, M. Xie [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – V.290. – P.120898.

106. Ma J. Corrosion Resistance of Li-Al LDHs Film Modified by Methionine for 6063 Al Alloy in 3.5 wt.% NaCl Solution / J. Ma, M. Chang, H. He [et al.] // *Coatings*. – 2022. – V. 12(4). – P. 1-17.
107. Li, J., Lin, K., Luo, X., Zhang, H., Cheng, Y. F., Li, X., & Liu, Y. Enhanced corrosion protection property of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) film modified by 2-guanidinosuccinic acid with excellent self-repairing and self-antibacterial properties // *Applied Surface Science*. 2019. V.438. P.384-394.
108. Zhang J. Zn-Zr-Al oxides derived from hydrotalcite precursors for ethanol conversion to diethyl carbonate / J. Zhang, T. Yan, Y. Yang [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 40 (4). – P. 515-522.
109. Bezerra D. M. Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} and Zr^{4+} cations / D. M. Bezerra, J. E. F. S. Rodrigues, E. M. Assaf // *Materials Characterization*. – 2017. – V. 125. – P. 29-36.
110. Wang H. Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol / H. Wang, Z. Zhang, M. Jing [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 186. – P. 105433.
111. Khireche S. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3wt.% NaCl solution / S. Khireche, D. Boughrara, A. Kadri [et al.] // *Corrosion Science*. – 2014. – V. 87. – P. 504-516.
112. Zhang Y. Advanced treatment of phosphorus-containing tail water by Fe–Mg–Zr layered double hydroxide beads: Performance and mechanism / Y. Zhang, J. Qin, X. Wang [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – V. 296. – P. 113203.
113. Saber O. Preparation and intercalation reactions of nano-structural materials, Zn-Al-Ti LDH / O. Saber, H. Tagaya // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 108 (2). – P. 449-455.
114. Wang X. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides / X. Wang, P. Wu, Z. Huang [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2014. – V. 95. – P. 95-103.

115. Shao M. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis / M. Shao, J. Han, M. Wei [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 168 (2). – P. 519-524.
116. Saber O. Preparation and characterization of a new layered double hydroxide, Co-Zr-Si / O. Saber // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 297 (1). – P. 182-189.
117. Valeikiene L. Transition metal substitution effects in sol-gel derived $Mg_{3-x}Mx/Al$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) layered double hydroxides / L. Valeikiene, R. Paitian, I. Grigoraviciute-Puroniene [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 237. – P. 121863.
118. Das S. Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Study for Ultrafast Adsorption of Azo Dye by an Efficient Sorbent: Ternary Mg/(Al + Fe) Layered Double Hydroxides / S. Das, S. K. Dash, K. M. Parida // *ACS Omega*. – 2018. – V. 3(3). – P. 2532-2545.
119. Vigna L. Layered double hydroxide-based gas sensors for voc detection at room temperature / L. Vigna, A. Nigro, A. Verna [et al.] // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6 (31). – P. 20205-20217.
120. Wang Y. G. Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution / Y. G. Wang, L. Cheng, Y. Y. Xia // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 153 (1). – P. 191-196.
121. Ruby C. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides / C. Ruby, M. Usman, S. Naille [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2010. – V. 48 (1-2). – P. 195-202.
122. Li N. Self-assembly of NiFe-LDH with birnessite via electrostatic attraction towards high-performance OER catalyst / N. Li, Z. Hu, M. Li [et al.] // *Materials Letters*. – 2020. – V. 281. – P. 1-4.
123. Li R. Large scale synthesis of NiCo layered double hydroxides for superior asymmetric electrochemical capacitor / R. Li, Z. Hu, X. Shao [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 1-9.

124. Воронцова О.А. Физико-химические и каталитические свойства железо- и скандийсодержащих слоистых гидроксидов: автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.15 / Воронцова Ольга Александровна. – М., 2008. –23 с.
125. Рыльцова И.Г. Термическое разложение и обратная реструктуризация кобальтсодержащих слоистых гидроксидов / И.Г. Рыльцова, О.Е. Лебедева // Перспективные материалы. – 2011. – №5. – С. 62-66.
126. Li Q. Magnetic properties of Mg/Co(II)-Al/Fe(III) layered double hydroxides / Q. Li, L. Xing, X. Lu [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2015. – V. 52(3). – P. 46-49.
127. Wei Su L. Novel dental resin composites containing LiAl-F layered double hydroxide (LDH) filler: Fluoride release/recharge, mechanical properties, color change, and cytotoxicity / L. Wei Su, D. J. Lin, J. Yen Uan // Dental Materials. – 2019. – V. 35 (5). – P. 663-672.
128. Li S. Development of carboxyl-layered double hydroxides of enhanced CO₂ capture capacity by K₂CO₃ promotion / S. Li, Y. Shi, H. Zeng [et al.] // Adsorption. – 2017. – V. 23. – P. 239–248.
129. Nakayama H. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method / H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuchioka // International Journal of Pharmaceutics. – 2004. – V. 269 (2). – P. 469-478.
130. Dong M. Lithium adsorption properties of porous LiAl-layered double hydroxides synthesized using surfactants / M. Dong, Q. Luo, J. Li [et al.] // Journal of Saudi Chemical Society. – 2022. –V. 26. – P. 101535.
131. Leung S. W. Differential effects of anionic surfactants on activities of GDH, LDH, and MDH / S. W. Leung, J. C. K. Lai. – 2005. – V. 25. – P. 79-88.
132. Sertsova A. A. Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al / A. A. Sertsova, E. N. Subcheva, E. V. Yurtov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60 (1). – P. 23-32.
133. Zhao Y. Selectivity of crystal growth direction in layered double hydroxides / Y. Zhao, J. Liang, F. Li, X. Duan // Tsinghua Science and Technology. – 2004. – V. 9 (6). – P. 672-675.

134. Guo Y. The effect of aging time on the properties of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides and its application as a catalyst support for TiO₂ / Y. Guo, X. Cui, Y. Li [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – V. 16 (6). – P. 5653-5661.
135. Chang Z. Synthesis of [Zn-Al-CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions / Z. Chang, D. G. Evans, X. Duan [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2005. – V. 178 (9).– P. 2766-2777.
136. Haraketi M. Intercalation behavior of salicylic acid into calcined Cu-Al-layered double hydroxides for a controlled release formulation / M. Haraketi, K. Hosni, E. Srasra // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2017. – V. 53 (4). – P. 360-370.
137. Zhao Y. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps / Y. Zhao, F. Li, R. Zhang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14 (10). – P. 4286-4291.
138. Bai S. Scale-up synthesis of monolayer layered double hydroxide nanosheets via separate nucleation and aging steps method for efficient CO₂ photoreduction / S. Bai, T. Li, H. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – V. 419. – P. 129390.
139. Abelló S. Tuning nanomaterials' characteristics by a miniaturized in-line dispersion-precipitation method: Application to hydrotalcite synthesis / S. Abelló, J. Pérez-Ramírez // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18 (18). – P. 2436-2439.
140. Adachi-Pagano M. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction - Control of size and morphology / M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13 (8). – P. 1988-1993.
141. Rao M. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis / M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V. 40 (2). – P. 347-359.

142. Yu M. Understanding Li-Al-CO₃ layered double hydroxides. (I) Urea-supported hydrothermal synthesis / M. Yu, H. Li, N. Du, W. Hou // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 547. – P. 183-189.
143. Jamil S. Morphologically controlled synthesis, characterization and application of zinc-aluminum layered double hydroxide nano needles / S. Jamil, S. R. Khan, A. R. Alvi [et al.] // *Chemical Physics*. – 2020. – V. 528. – P. 110530.
144. Chagas L. H. MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition / L. H. Chagas, G. S. G. De Carvalho, W. R. Do Carmo [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 64. – P. 207-215.
145. Wei C. Morphological Control of Layered Double Hydroxides Prepared by Co-Precipitation Method / C. Wei, X. Yan, Y. Zhou [et al.] // *Crystals*. – 2022. – V. 12. – P. 3-13.
146. Teixeira A. C. Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via the memory effect / A. C. Teixeira, A. F. Morais, I. G. N. Silva [et al.] // *Crystals*. – 2019. – V. 9 (3). – P. 1-11.
147. Pandey B. Facile synthesis of Zn/Cu and PANI modified layered double hydroxides with insights into structural memory effect property / B. Pandey, P. Singh, V. Kumar // *Bulletin of Materials Science*. – 2022. – V. 45 (3). – P. 2-9.
148. Fang P. Enhanced photocatalytic performance of ZnTi-LDHs with morphology control / P. Fang, Z. Wang, W. Wang // *CrystEngComm*. – 2019. – V. 21 (45). – P. 7025-7031.
149. Gholami P. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium / P. Gholami, L. Dinpazhoh, A. Khataee [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – V. 381. – P. 120742.
150. Li R. One-Step Synthesis of NiMn-Layered Double Hydroxide Nanosheets Efficient for Water Oxidation / R. Li, Y. Liu, H. Li [et al.] // *Small Methods*. – 2019. – V. 3 (1). – P. 1-5.
151. Zhou J. Defective and ultrathin NiFe LDH nanosheets decorated on V-doped

Ni₃S₂ nanorod arrays: A 3D core-shell electrocatalyst for efficient water oxidation / J. Zhou, L. Yu, Q. Zhu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7 (30). – P. 18118-18125.

152. Clark I. Continuous hydrothermal synthesis of Ca₂Al-NO₃ layered double hydroxides: The impact of reactor temperature, pressure and NaOH concentration on crystal characteristics / I. Clark, P. W. Dunne, R. L. Gomes, E. Lester // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 504 (3). – P. 492-499.

153. Li Z. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn–Al LDH with excellent photocatalytic activity / Z. Li, Q. Zhang, X. Liu [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V. 53 (18). – P. 12795-12806.

154. Szabados M. Ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions / M. Szabados, R. Mészáros, S. Erdei [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2016. – V. 31. – P. 409-416.

155. Хуснутдинов В. Р. Мягкий Механохимический Синтез Нанодисперсных Композитов Магнетит@M(II)-Fe Слоистые Двойные Гидроксиды (M - Mg, Ni) / В. Р. Хуснутдинов, В. П. Исупов // *Журнал Прикладной Химии*. – 2020. – Т. 93. – № 5. – P. 627-632.

156. Benito P. Co-Containing LDHs Synthesized by the Microwave-Hydrothermal Method / P. Benito, M. Herrero, F. M. Labajos, V. Rives // *Materials Science Forum*. – 2006. – V. 514-516. – P. 1241–1245.

157. Lonkar S. P. One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Graphene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanohybrids / S. P. Lonkar, J. M. Raquez, P. Dubois // *Nano-Micro Letters*. – 2015. – V. 7 (4). – P. 332-340.

158. Qiu H. Microwave synthesis of histidine-functionalized graphene quantum dots/Ni-Co LDH with flower ball structure for supercapacitor / H. Qiu, X. Sun, S. An [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – V. 567. – P. 264-273.

159. Qian T. Construction of three-dimensional nickel-vanadium hydrotalcite with ball-flower architecture for screen-printed asymmetric supercapacitor / T. Qian, Z. Qiang, S. Xinyu // *Applied Surface Science*. – 2023 – V. 615. – P. 156347.

160. Yan H. Phosphorus and humic acid extraction from fermentation liquor of ferric phosphate sludge via layered double hydroxides: Efficiency and interaction mechanism / H. Yan, Y. Fu, X. Liao [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – V. 319. – P. 128664.

161. Santosa S. J. Composite of magnetite and Zn/Al layered double hydroxide as a magnetically separable adsorbent for effective removal of humic acid / S. J. Santosa, P. A. Krisbiantoro, T. T. Minh Ha [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – V. 614. – P. 126159.

162. Vreysen S. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides / S. Vreysen, A. Maes // *Applied Clay Science*. – 2008. – V. 38 (3-4). – P. 237-249.

163. Lei X. Highly Crystalline Activated Layered Double Hydroxides as Solid Acid-Base Catalysts / X. Lei, F. Zhang, L. Yang [et. al.] // *AIChE Journal*. 2007. – V. 53 (4) – P. 932-940.

164. Constantino V. R. L. Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a $Mg^{2+}/Al^{3+}/CO_3^-$ layered double hydroxide / V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia // *Catalysis Letters*. – 1994. – V. 23 (3-4). – P. 361-367.

165. Pavel O. D. Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides / O. D. Pavel, D. Tichit, I. C. Marcu // *Applied Clay Science*. – 2012. – V. 61. – P. 52-58.

166. Tichit, D. Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides / D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14 (4). – P. 1530-1538.

167. Rousselot I. Synthesis and characterization of mixed Ga/Al-containing layered double hydroxides: Study of their basic properties through the Knoevenagel condensation of benzaldehyde and ethyl cyanoacetate, and comparison to other LDHs / I. Rousselot, C. Taviot-Guého, J. P. Besse // *International Journal of Inorganic Materials*. – 1999. – V. 1 (2). – P. 165-174.

168. Tichit D. Comparison of the structural and acid-base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and

conventional ageing of synthesis gels / D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12 (12). – P. 3832-3838.

169. Velu S., Effect of substitution of $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcite / S. Velu, C.S. Swamy // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – V. 162. – P. 81-91.

170. Ye H. Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect / H. Ye, Sh. Liu, D. Yu [et. al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – V. 450. – P. 214253.

171. Zhang H. Replacement of interlayer anion via memory effect of layered double hydroxide: A promising strategy for fabricating nanostructures with better flame-retardant performance / H. Zhang, K. Li, Z. Liang [et. al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 170. – P. 110932

172. Guo X., A comparison of Ni-Co layered double oxides with memory effect on recovering U(VI) from wastewater to hydroxides / X. Guo, Y. Shang, X. Liang [et. al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 446. – P. 137220.

173. Lebedeva O. Influence of the compensating anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides on their activation under oxidising and reducing atmospheres / O. Lebedeva, D. Tichit, B. Coq // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 183 (1). – P. 61–71.

174. Effect of MgFe-LDH with Reduction Pretreatment on the Catalytic Performance in Syngas to Light Olefins / J. Li, C. Li, Q. Tang [et al.] // *Catalysts*. – 2023. – V. 13 (632). –P. 1-14.

175. Gao Y. Partially reduced Ni^{2+} , Fe^{3+} -layered double hydroxide for ethanol electrocatalysis / Y. Gao, Z. Zhao, H. Jia [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54 (23). – P. 14515-14523.

176. Su Q. Fe-based catalyst derived from MgFe-LDH: Very efficient yet simply obtainable for hydrogen production via ammonia decomposition / Q. Su, H. Wang, L. Gu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (61). – P. 31122-31132.

177. Jayaprakash S. LDH-derived Ni–MgO– Al_2O_3 catalysts for hydrogen-rich

syngas production via steam reforming of biomass tar model: Effect of catalyst synthesis methods / S. Jayaprakash, N. Dewangan, A. Jangam [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (35). – P. 18338-18352.

178. Zhang Q. In situ Ce-doped catalyst derived from NiCeAl-LDHs with enhanced low-temperature performance for CO₂ methanation / Q. Zhang, R. Xu, N. Liu [et. al.] // *Applied Surface Science*. – 2022. – V. 579. – P. 152204.

179. Zhang Y. Synthesis, characterization and activity evaluation of Cu-based catalysts derived from layered double hydroxides (LDHs) for DeNO_x reaction / Y. sheng Zhang, C. Li, C. Yu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 330. – P. 1082-1090.

180. He L. Co-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming / L. He, H. Berntsen, E. Ochoa-Fernández [et al.] // *Topics in Catalysis*. – 2009. – V. 52 (3). – P. 206-217.

181. Tang Z. Functionalized layered double hydroxide applied to heavy metal ions absorption: A review / Z. Tang, Z. Qiu, S. Lu, X. Shi // *Nanotechnology Reviews*. – 2020. – V. 9 (1). – P. 800-819.

182. Guan X. Adsorption behaviors and mechanisms of Fe/Mg layered double hydroxide loaded on bentonite on Cd (II) and Pb (II) removal / X. Guan, X. Yuan, Y. Zhao [et. al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2022. – V. 612. – P. 572-583

183. Guo X. Environmental-friendly preparation of Ni–Co layered double hydroxide (LDH) hierarchical nanoarrays for efficient removing uranium (VI) / X. Guo, Y. Ruan, Z. Diao [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – V. 308. – P. 127384.

184. Goswamee R. L. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides / R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharya [et. al.]// *Applied. Clay Science*. – 1998. – V.13. – P. 21–34.

185. Deveci H. Adsorption of As (V) from water using Mg – Fe-based hydrotalcite (FeHT) / H. Deveci, T. Türk. – 2009. – V. 171. – P. 665-670.

186. El Mersly L.. ZnCr-LDHs with dual adsorption and photocatalysis capability for the removal of acid orange 7 dye in aqueous solution / L. El Mersly, E. M. El. Mouchtari [et al.] // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2021. – V. 6

(1). – P. 118-126.

187. Pavlovic I. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2, 4-DB and met amitron pesticides from aqueous solution / I. Pavlovic, M. A. González, M. A. Ulibarri, C. Barriga // *Applied Clay Science*. – 2013. – V. 80. – P. 76-84.

188. Fang T.-B. Magnetic ternary layered double hydroxides for efficient removal of 1-naphthalene acetic acid from waters: Adsorption behavior and mechanism / T.-B. Fang, H. Xiao, L.-X. Zhao [et. al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023 – V. 11 (20). – P. 109490.

189. Li F. Study on adsorption of glyphosate (N -phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution / F. Li, Y. Wang, Q. Yang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials B*. – 2005. – V. 125. – P. 89-95.

190. Kameda T. Preparation of Mg – Al layered double hydroxides intercalated with alkyl sulfates and investigation of their capacity to take up N , N -dimethylaniline from aqueous solutions / T. Kameda, Y. Tsuchiya, T. Yamazaki, T. Yoshioka // *Solid State Sciences*. – 2009. – V. 11 (12). – P. 2060-2064.

191. Chuang Y. H. Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution by Mg / Al Layered Double Hydroxide (LDH) and Modified LDH / Y. H. Chuang, Y. M. Tzou, M. K. Wang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47 (11). – P. 3813-3819.

192. Chaara D. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products / D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2010. – V. 50 (3). – P. 292-298.

193. Sellaoui L. Origin of the outstanding performance of Zn Al and Mg Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment / L. Sellaoui, Z. Li, M. Badawi, G. Luiz [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – P. 113572.

194. Sun Y. Hierarchically porous NiAl-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for p-nitrophenol from water / Y. Sun, J. Zhou, W. Cai [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 349. – P. 897-903.

195. Chai J. Assembled Fe₃O₄ nanoparticles on Zn single bond Al LDH nanosheets as a biocompatible drug delivery vehicle for pH-responsive drug release and enhanced anticancer activity / J. Chai, Y. Ma, T. Guo [et.al.] // *Applied Clay Science*. – 2022. – V. 228. – P. 106630.
196. Shirin V. K. A. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide / V. K. A. Shirin, R. Sankar, A. P. Johnson [et al.] // *Journal of Controlled Release*. – 2021. – V. 330. – P. 398-426.
197. 1. Sohrabnezhad S. Synthesis of novel core @ shell of MgAl layered double hydroxide @ porous magnetic shell (MgAl-LDH @ PMN) as carrier for ciprofloxacin drug / S. Sohrabnezhad, Z. Poursafar, A. Asadollahi // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 190. – P. 105586.
198. Xu C. Multifunctional nanocomposite eye drops of cyclodextrin complex @ layered double hydroxides for relay drug delivery to the posterior segment of the eye / C. Xu, J. Lu, L. Zhou [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2021. – V. 260. – P. 117800.
199. Ribeiro L. N. M. Pectin-coated chitosan – LDH bionanocomposite beads as potential systems for colon-targeted drug delivery / L. N. M. Ribeiro, A. C. S. Alcântara, M. Darder [et al.] // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2014. – V. 463 (1). – P. 1-9.
200. Choy J. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives / J. Choy, J. Jung, J. Oh [et al.] // *Biomaterials*. – 2004. – V. 25. – P. 3059-3064.
201. Rives V. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review / V. Rives, M. Arco, C. Martín // *Journal of Controlled Release*. – 2013. – V. 169. – P. 28–39.
202. Ng'etich W. K. A critical review on layered double hydroxides: Their synthesis and application in sunscreen formulations / W. K. Ng'etich, B.S. Martincigh // *Applied Clay Science*. – 2021. – V. 208. – P. 106095.
203. Gao X. In vitro controlled release of vitamin C from Ca / Al layered double hydroxide drug delivery system / X. Gao, L. Chen, J. Xie [et al.] // *Materials Science & Engineering C*. – 2014. – V. 39 (3). – P. 56-60.

204. Mi, J. Quaternized polymer decorated MgAl-LDH nanosheet supported Ag nanoparticle composite and its antibacterial properties / J. Mi, Sh. Liu, Zh. Duan [et. al.] // *Materials Letters*. – 2023. – V. 336. –P. 133845
205. Mishra G. Effect of molecular dimension on gallery height, release kinetics and antibacterial activity of Zn–Al layered double hydroxide (LDH) encapsulated with benzoate and its derivatives / G. Mishra, B. Dash, S. Pandey // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 181. – P. 105230.
206. Yang Y. Waterborne polyurethane composites with antibacterial activity by incorporating p-BzOH intercalated MgAl-LDH / Y. Yang, L. Xiong, X. Huang [et al.] // *Composites Communications*. – 2019. – V. 13. – P. 112-118.
207. Mi J. Mussel-inspired route to polyethyleneimine decorated MgAl-LDH supported nanosilver hybrid for antimicrobial and catalytic applications / J. Mi, W. Zhang, J. Han [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 270. – P. 124819.
208. Zhao Y. Synthesis and antimicrobial activity of ZnTi-layered double hydroxide nanosheets / Y. Zhao, C. J. Wang, W. Gao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2013. – V. 1 (43). – P. 5988-5994.
209. Jo. K. W. Hierarchical flower-like NiAl-layered double hydroxide microspheres encapsulated with black Cu-doped TiO₂ nanoparticles: Highly efficient visible-light-driven composite photocatalysts for environmental remediation / W.K. Jo, Y.G. Kim, S. Tonda // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 257. – P. 19–29.
210. Fu S. Visible light promoted degradation of gaseous volatile organic compounds catalyzed by Au supported layered double hydroxides: Influencing factors, kinetics and mechanism / S. Fu, Y. Zheng, X. Zhou [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – V. 363. – P. 41-54.
211. Xia S. Theoretical and experimental investigation into the photocatalytic degradation of hexachlorobenzene by ZnCr layered double hydroxides with different anions / S. Xia, M. Qian, X. Zhou [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2017. – V. 435. – P. 118-127.
212. Chowdhury P.R. Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue

/ P.R. Chowdhury, K.G. Bhattacharyya // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44. – P. 6809-6824.

213. Chowdhury R. P. Synthesis and characterization of Co/Ti layered double hydroxide and its application as a photocatalyst for degradation of aqueous Congo Red / P. Roy Chowdhury, K. G. Bhattacharyya // RSC Advances. – 2015. – V. 5 (112). – P. 92189-92206.

214. Nayak S. Visible light-driven novel g-C₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction / S. Nayak, L. Mohapatra, K. Parida // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3 (36). – P. 18622-18635.

215. Li S.S. Novel photocatalyst incorporating Ni-Co layered double hydroxides with P-doped CdS for enhancing photocatalytic activity towards hydrogen evolution / S. Li, L. Wang, Y. D. Li [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – V. 254. – P. 145-155.

216. Sahoo D. P. Construction of a Z-Scheme Dictated WO₃- X/Ag/ZnCr LDH Synergistically Visible Light-Induced Photocatalyst towards Tetracycline Degradation and H₂ Evolution / D. P. Sahoo, S. Patnaik, K. Parida // ACS Omega. – 2019. – V. 4 (12). – P. 14721-14741.

217. Kumar S. P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO₂ photocatalytic reduction / S. Kumar, M. A. Isaacs, R. Trofimovaite [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – V. 209. – P. 394-404.

218. Kuljiraseth J. Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid–basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol / J. Kuljiraseth, A. Wangriya, J. M. C. Malones [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – V. 243. – P. 415-427.

219. Mondal, S. Highly active Cu-Zn-Mg-Al-O catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) precursor for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol / S. Mondal, R. Janardhan, M. Meena [et. al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – V. 5. – P. 5695–5706.

220. Dedov A. G. Catalytic Materials Based on Hydrotalcite-Like Aluminum, Magnesium, Nickel, and Cobalt Hydroxides for Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas / A. G. Dedov, A. S. Loktev, V. P. Danilov, O. N. Krasnobaeva, T. A. Nosova, I. E. Mukhin, A. E. Baranchikov [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – № 5. – P. 418-426.

221. Toderășc A.-T. Transition metal-containing MgFe ex-LDH mixed oxides, effective catalysts in the hydrodeoxygenation of benzyl alcohol / A.-T. Toderășc, I. Atkinson, D. C. Culiță [et. al] // *Applied Catalysis A: General*. – 2023. – V. 653. – P. 119063.

222. Gao D. A highly efficient iron phthalocyanine-intercalated CuFe-LDH catalyst for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 5-formyl-2-furancarboxylic acid / D. Gao, F. Han, G. Waterhouse [et. al] // *Catalysis Communications*. – 2023. – V. 173. – P. 106561

223. Wan Ch. Inducing the SnO₂-based electron transport layer into NiFe LDH/NF as efficient catalyst for OER and methanol oxidation reaction / Ch. Wan, J. Jin, X. Wei [et. al] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – V. 124. – P. 102-108.

224. Rives V. Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites / V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan // *Journal of Catalysis*. – 2003. – V. 220 (1). – P. 161-171.

225. Wang Q. Regulating the supercapacitor properties of hollow NiCo-LDHs via morphology engineering / Q. Wang, X. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 937. – P. 168396.

226. Zhang M. Construction of NiCo-LDH vertical standing arrays on carbon fibers for highly effective supercapacitors and catalytic oxygen evolution applications / M. Zhang, Y. Li, X. Yan [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 934. – P. 167955.

227. Tang W. Polymethylene blue nanospheres supported honeycomb-like NiCo-LDH for high-performance supercapacitors / W. Tang, J. Bai, P. Zhou [et. al.] // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V. 439. – P. 141683

228. Liao F. Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor / F. Liao, G. Yang, Q. Cheng [et. al.] // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 428. – P. 140939.
229. Li Zh. g-C₃N₄ promoted NiFe-LDH self-assemble high performance supercapacitor composites / Zh. Li, M. Yao, Zh. Hu [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 919. – P. 165805.
230. Ouyang L. Fabrication of Ni-Mn LDH/Co₃O₄ on carbon paper for the application in supercapacitors / L. Ouyang, Ch. Hsiao, Y. Chen [et. al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – V. 28. – P. 101574.
231. Yue X. Synthesis of CNT@CoS/NiCo Layered Double Hydroxides with Hollow Nanocages to Enhance Supercapacitors Performance / X. Yue, Z. Chen, C. Xiao [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12 (19). – P. 1-14.
232. Xiao Q. Carbonate doped nickel-cobalt layered double hydroxide for high performance asymmetric supercapacitors / Q. Xiao, Y. Yuan, J. Zhu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 916. – P. 165391.
233. Shi Z. Sulfur-doped nickel–cobalt double hydroxide electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors / Z. Shi, J. Zhu, Z. Li [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – V. 3 (11). – P. 11082-11090.
234. Polat S Enhanced cycling stability performance for supercapacitor application of NiCoAl-LDH nanofoam on modified graphite substrate / S. Polat, G. Atun // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* – 2021. – V. 99. – P. 107-116.
235. Xu Z. Flower-like nickel-cobalt-layered double hydroxide nanosheets deposited on hierarchically porous graphitic carbon nitride for enhanced electrochemical energy storage / Z. Xu, L. Kong, H. Wang [et al.] // *Journal of Energy Storage*. – 2022. – V. 51. – P. 1-10.
236. Hu W. Slight Zinc Doping by an Ultrafast Electrodeposition Process Boosts the Cycling Performance of Layered Double Hydroxides for Ultralong-Life-Span Supercapacitors / W. Hu, L. Chen, X. Wu [et. al.] // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2021. – V.13 (32). –P. 38346–38357

237. Zhang S. Oxygen vacancies engineering in TiO₂ homojunction/ZnFe-LDH for enhanced photoelectrochemical water oxidation / S. Zhang, Z. Liu, D. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 395. – P. 125101.
238. Chen W.J. Cobalt-nickel layered double hydroxides modified on TiO₂ nanotube arrays for highly efficient and stable PEC water splitting / W.J. Chen, T.T. Wang, J.W. Xue [et. al.] // *Small*. – 2017. – V. 13. – P. 1602420.
239. Belskaya O.B. Catalysts Derived from Nickel-Containing Layered Double Hydroxides for Aqueous-Phase Furfural Hydrogenation / O.B. Belskaya, R.M. Mironenko, T.I. Gulyaeva [et. al.] // *Catalysts*. – 2022. – V. 12. – P. 598.
240. Gamil S. Nanohybrid layered double hydroxide materials as efficient catalysts for methanol electrooxidation / S. Gamil, W. M. A. El Roubi, M. Antuch, I. T. Zedan // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9 (24). – P. 13503-13514.
241. Tajuddin N. A. Alkali-Free Hydrothermally Reconstructed NiAl Layered Double Hydroxides for Catalytic Transesterification / N.A. Tajuddin, J.C. Manayil, A. F. Lee [et. al.] // *Catalysts*. – 2022. – V. 12 (286). – P. 1-12.
242. Wang H. Facile synthesis and novel electrocatalytic performance of nanostructured Ni-Al layered double hydroxide/carbon nanotube composites / H. Wang, X. Xiang, F. Li, // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20. – P.3944-3952.
243. Monti D. A. M. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters / D. A. M. Monti, A. Baiker // *Journal of Catalysis*. – 1983. – V. 83 (2). – P. 323-335.
244. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / Рабинович В.А., Хавин З.Я. – 2-е изд., испр. Ленинград: Химия, 1978. – 392 с.
245. Ryltsova I. Synthesis and characterization of layered double hydroxides containing Nickel in unstable oxidation state + 3 in cationic sites / I. G. Ryltsova, O. V. Nestroinaia, O. E. Lebedeva [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 265. – P. 332-338.
246. Nestroinaia O. V. Effect of synthesis method on properties of layered double hydroxides containing Ni(III) / O. V. Nestroinaia, I. G. Ryltsova, O. E. Lebedeva // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11. – № 11.

247. Леонтьева Н.Н. Структурный анализ дефектов в слоистых двойных гидроксидах и оксидах смешанного состава на их основе / Н. Н. Леонтьева, В. А. Дроздов, О. Б. Бельская [и др.] // Российский химический журнал. – 2018. – Т. 62 (1-2). – С. 39-54.
248. Shivaramaiah R. Energetics of order-disorder in layered magnesium aluminum double hydroxides with interlayer carbonate / R. Shivaramaiah, A. Navrotsky // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 54 (7). – P. 3253-3259.
249. Liang H. Hierarchical NiCo-LDH/NiCoP@NiMn-LDH hybrid electrodes on carbon cloth for excellent supercapacitors / H. Liang, J. Lin, H. Jia [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6 (31). – P. 15040-15046.
250. Пешкова, В.М. Аналитическая химия никеля / Пешкова В. М., Савостина В. – М.: Наука, 1966. – 204 с.
251. Rey F. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study / F. Rey, V. Fornés, J. M. Rojo // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – V. 88 (15). – P. 2233-2238.
252. Palmer S.J. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO_3^{2-} and VO_3^- anions in the interlayer / S.J. Palmer, T. Nguyen, R.L. Frost // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2007. – V. 38. – P. 1602 – 1608.
253. Meyer O. Impact of Organic Interlayer Anions in Hydrotalcite Precursor on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides / O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer // *ChemCatChem*. – 2010. – V. 2 (3). – P. 314-321.
254. Ho S. C. The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra / S. C. Ho, T. C. Chou // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1995. – V. 34 (7). – P. 2279-2284.
255. Wang W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – V. 40 (7). – P. 3703-3727.
256. Bolognini M. Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: Reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol

/ M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini [et al.] // *Catalysis Today*. – 2002. – V. 75 (1-4). – P. 103-111.

257. Kuśtrowski P. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂ / P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, E. Bozek [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2004. – V. 39 (2). – P. 263-281.

258. Nestroinaia O. Study of the properties of layered double hydroxides containing trivalent nickel / O.V. Nestroinaia, I.G. Ryltsova, O.E. Lebedeva // XII International Conference on chemistry of young scientists Mendeleev 2021, Saint Petersburg, September 6-10. – Saint Petersburg, 2021. – p. 284.

259. Su X. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies / X. Su, J. Xu, B. Liang [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2016. – V. 25 (4). – P. 553-565.

260. Miao B. Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation / B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang [et al.] // *Catalysis Science and Technology*. – 2016. – V. 6 (12). – P. 4048-4058.

261. Нестройная О.В. Слоистые двойные гидроксиды как прекурсоры катализаторов метанирования диоксида углерода / О.В. Нестройная, О.Е. Лебедева // VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции», г. Иваново – Суздаль, 1 – 3 июля. – Суздаль, 2022. – С. 140-142.

262. Рыльцова И. Г. Синтез и изучение новых слоистых двойных гидроксидов магния-кобальта-железа со структурой гидроталькита. / И. Г. Рыльцова, О. В. Нестройная, О. Е. Лебедева, О. А. Воронцова, Н. И. Косова, И.А. Курзина // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59. - №12. – С. 1652-1659.

263. Нестройная О. В. Синтез и термические превращения мультикомпонентных слоистых двойных гидроксидов MgCo/AlFe со структурой гидроталькита / О. В. Нестройная, И. Г. Рыльцова, О. Е. Лебедева, Б. М. Уралбеков, О. И. Пономаренко // *Журнал общей химии*. – 2017. – Т. 87. – № 2. – С. 181– 185.

264. Нестройная О.В. Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов на их фазовый состав и магнетизм / О. В. Нестройная, И. Г. Рыльцова,

М.Н. Япрынец, О. Е. Лебедева // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 788–795

265. Нестройная О.В. Изучение влияния методов синтеза MgCo/AlFe-СДГ на изменение сорбционных свойств. / О.В. Нестройная, И.Ю. Гончаров, О.Е. Лебедева // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов, Москва, 18-22 сентября. – Москва, 2021. – С. 241-244.

266. Nestroinaia O.V. Magnetic materials based on layered double hydroxides / O. V. Nestroinaia, I. G. Ryl'tsova, E.A. Tarasenko, M. N. Yaprntsev, A. A. Solov'eva, and O. E. Lebedeva // Petroleum Chemistry. –2021. - Vol. 61, №3. – P. 388-393.

267. Xu Z. P. Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions / Z. P. Xu, H. C. Zeng // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13 (12). – P. 4564-4572.

268. Klopogge J. T. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite / J. T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R. L. Frost // American Mineralogist. – 2002. – V. 87 (5-6). – P. 623-629.

269. Рыльцова И. Г. Изучение гидроталькитоподобных соединений, изоморфно замещенных железом и кобальтом, методом обратного температурно-программированного восстановления. / И. Г. Рыльцова, Ф. Ресснер, О. Е. Лебедева, О. В. Нестройная // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 6. – С. 827–834.

270. Arnoldy P. Temperature-Programmed Reduction of Co₀/Al₂O₃ Catalysts / P. Arnoldy 'and, J. A. Moulijn // Journal of Catalysis. – 1985. – V. 93. – P. 38-54.

271. Abellán G. Room temperature magnetism in layered double hydroxides due to magnetic nanoparticles / G. Abellán, J. A. Carrasco, E. Coronado // Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 52 (14). – P. 7828-7830.

272. Ambashta R. D. Water purification using magnetic assistance: A review / R. D. Ambashta, M. Sillanpää // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 180 (1-3). – P. 38-49.

273. Рыльцова И. Г. Сорбционные свойства MgCo/AlFe слоистых двойных гидроксидов. / И. Г. Рыльцова, Е.А. Тарасенко, О. В. Нестройная, О. Е. Лебедева // Сорбционные и хроматографические процессы. –2019. – Т. 19. – № 3. – С. 305-314.

274. Lafi R. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide / R. Lafi, K. Charradi, M. A. Djebbi [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2016. – V. 27 (1). – P. 232-237.

275. Синяева Л. А. Особенности массопереноса фосфатидилхолина при сорбции мезопористыми композитами на основе Мсм-41 / Л. А. Синяева, С. И. Карпов, Н. А. Беланова [et al.] // Журнал Физической Химии. – 2015. – Т. 89. – № 12. – P. 1923-1930.

276. Giles C. H. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms / C. H Giles, T. H. MacEwan, S.N. Nakhwa [et al.] // Journal of the Chemical Society. – 1960. – V. 3. – P. 3973–3993.