

На правах рукописи



Нестройная Ольга Владимировна

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

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лебедева Ольга Евгеньевна

Официальные оппоненты **Агафонов Александр Викторович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Научно-исследовательский отдел «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», заведующий научно-исследовательским отделом

Баранчиков Александр Евгеньевич
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново**

Защита состоится «21» сентября 2023 года в 16⁰⁰ на заседании Диссертационного совета 24.2.288.04 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл. 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией до защиты можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «10» июля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хохлова О.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 гидroxидам 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 гидroxидов, в состав которых входит никель в степени окисления +3.

Еще одним перспективным, но недостаточно изученным аспектом является получение слоистых двойных гидroxидов, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Материалы и методы

В работе синтезированы и подробно охарактеризованы новые соединения, относящихся к классу слоистых двойных гидроксидов. Два ряда образцов - никельсодержащие СДГ (Mg/AlNi) и магний-кобальтосодержащие СДГ (MgCo/AlFe) были получены при помощи метода соосаждения в различных условиях: при переменном pH (с), с гидротермальной обработкой (ht) и с микроволново-гидротермальной обработкой (mw). При синтезе образцов варьировалась степень изоморфного замещения катионов алюминия и магния на катионы металлов триады железа. Соотношение реагентов во всех методах синтеза были взяты в идентичных соотношениях.

Синтез в гидротермальных условиях проводили с использованием лабораторной реакторной установки Autoclave Engineers Parker; синтез в микроволново-гидротермальных условиях осуществляли в тефлоновом реакторе в микроволновой системе закрытого типа MARS-6 СЕМ.

Для получения образцов ряда Mg/AlNi использовали: нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.», нитрат никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.», нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации «ч.д.а.», а в качестве раствора-осадителя применяли смесь NaOH с Na_2CO_3 . Свежеприготовленный раствор гипохлорита натрия добавляли в раствор-осадитель для окисления катионов никеля Ni^{+2} до Ni^{+3} .

В качестве источников катионов для синтеза образцов ряда MgCo/AlFe служили: нитрат магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.», нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ квалификации «ч.д.а.», нитрат кобальта (II) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.», нитрат железа (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч.д.а.». В роли осадителя использовали раствор NaOH + Na_2CO_3 , либо раствор NaOH.

Идентификацию фазового состава осуществляли методом рентгенофазового анализа 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 поведения синтезированных материалов при термической обработке проводили с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Морфологию образцов изучали методом 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.

Элементный состав определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения QUANTA 200 3D FEI, оборудованного энергодисперсионным анализатором химического состава с рабочим напряжением 20 кВ.

Изучение изменения фазового состава образцов при термической обработке проводили методом высокотемпературного РФА на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (CuK α – излучение) $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$, U = 40 кВ, I = 30 мА, 5-80 2 θ° , шаг 0, 02 $^\circ$ со скоростью 3 град/мин, температурный интервал от 25-800 $^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин.

Химическое состояние атомов на поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на комплексном фотоэлектронном и растровом Оже-электронном спектрометре Thermo Fisher Scientific ESCALAB 220iXL с энергетическим диапазоном 0-5000 эВ и монохроматическим источником рентгеновского излучения Al K α .

Магнитные свойства измеряли на вибрационном магнитометре JDAW-2000B (Changchun, China) при комнатной температуре в диапазоне напряженности магнитного поля от -20000 до 20000 Э.

Текстурные характеристики изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Microtrac BELSORP- mini II при температуре 77 К.

Способность к восстановлению СДГ и продуктов их термической деструкции была изучена методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) в потоке H $_2$ в 8-канальной стационарной реакторной системе с непрерывным потоком H $_2$ / Ar (5:95) с температурным интервалом 10 град./мин.

Кислотно-основные свойства поверхности образцов изучали методом температурно-программированной десорбции углекислого газа в 8-канальной стационарной реакторной системе. Адсорбцию CO $_2$ проводили в потоке CO $_2$ / Ar (10:90), десорбцию CO $_2$ проводили при нагревании образца от 30 до 700 $^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град. / мин в потоке аргона.

Каталитические тесты проводили непрерывно при атмосферном давлении и температуре 250-350 $^\circ\text{C}$ в параллельной 50-канальной статической реакторной системе.

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре с высоким разрешением Shimadzu IR Prestige 21, а изучение механизма реакции гидрирования CO $_2$ проводили с помощью метода *in situ* DRIFT на ИК-Фурье-спектрометре NICOLET 6700 (ThermoFischer Scientific).

Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих никель в степени окисления +3

На рис. 1 схематически представлено строение СДГ ряда гидроталькита. При синтезе СДГ, содержащих никель, мольное соотношение катионов Me $^{2+}$:Me $^{3+}$ в исходном растворе составляло 3:1.

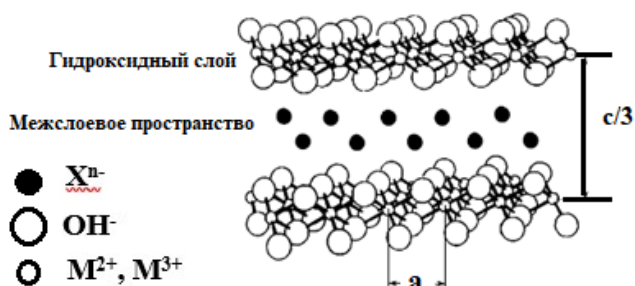


Рисунок 1. Структура слоистых двойных гидроксидов

Сведения об элементном составе синтезированных образцов представлены в таблице 1. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что образцы со степенью замещения алюминия на никель менее или равной 25 ат. % характеризуются высокой кристалличностью и однофазностью. Внедрение большего количества никеля в структуру СДГ приводит к появлению посторонних фаз.

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 микроволново-гидротермальных условиях (Mg/AlNi25-mw).

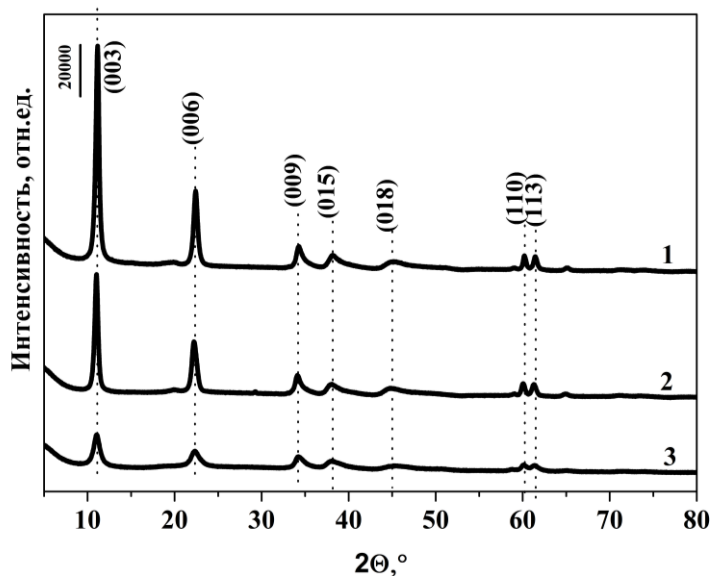


Рисунок 2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов Mg/AlNi-25-СДГ: 1- Mg/AlNi-ht, 2- Mg/AlNi-c, 3- Mg/AlNi-mw

Наиболее высокой степенью окристаллизованности обладает образец, синтезированный в гидротермальных условиях (рис.2). Ему соответствует дифрактограмма с наиболее интенсивными и узкими рефлексами, что может свидетельствовать о наилучшей кристалличности образца. Для всех синтезированных образцов были рассчитаны параметры гексагональной кристаллической решетки a и c (табл. 1). Можно отметить закономерное увеличение параметров с ростом содержания катионов никеля.

В таблице 2 приведены полуэмпирические формулы синтезированных образцов, рассчитанные по результатам элементного анализа. Содержание карбонат-анионов рассчитывали относительно избыточного заряда слоев, обусловленного введением Me^{3+} . Согласно данным термогравиметрического анализа, количество вещества воды n варьируется от 0,8 до 1.

Таблица 1- Параметры кристаллической решетки и состав никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов

Образец	c, Å	a, Å	Содержание катионов, масс. %			Экспериментальное значение степени замещения алюминия на никель, %
			Mg	Al	Ni	
Mg/AlNi -10-с	23,65	3,068	28,40	10,22	2,88	11,4
Mg/AlNi -15-с	23,66	3,070	28,62	9,52	3,93	15,8
Mg/AlNi -20-с	23,94	3,078	28,73	9,03	5,28	21,1
Mg/AlNi -25-с	24,07	3,082	29,38	8,77	6,95	26,6
Mg/AlNi -25-hd	23,77	3,073	29,65	8,99	6,77	25,6
Mg/AlNi -25-mw	24,03	3,079	29,00	8,87	7,51	27,9

Таблица 2- Химические формулы и соотношения M^{2+}/M^{3+} никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов

Образец	Химическая формула	M^{2+}/M^{3+}
Mg/AlNi -10-с	$Mg_{0.735}Al_{0.235}Ni_{0.030}(OH)_2(CO_3)_{0.133} \cdot nH_2O$	2,75
Mg/AlNi -15-с	$Mg_{0.738}Al_{0.221}Ni_{0.041}(OH)_2(CO_3)_{0.131} \cdot nH_2O$	2,79
Mg/AlNi -20-с	$Mg_{0.738}Al_{0.206}Ni_{0.055}(OH)_2(CO_3)_{0.130} \cdot nH_2O$	2,79
Mg/AlNi -25-с	$Mg_{0.734}Al_{0.195}Ni_{0.071}(OH)_2(CO_3)_{0.133} \cdot nH_2O$	2,72
Mg/AlNi -25-hd	$Mg_{0.734}Al_{0.197}Ni_{0.068}(OH)_2(CO_3)_{0.132} \cdot nH_2O$	2,72
Mg/AlNi -25-mw	$Mg_{0.726}Al_{0.197}Ni_{0.076}(OH)_2(CO_3)_{0.134} \cdot nH_2O$	2,61

Для оценки валентности никеля применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 3а представлены обзорные рентгенофотоэлектронные спектры образца Mg/AlNi-25, синтезированного в различных условиях, а также спектр образца Mg/AlNi-25-с после прокаливании при 600 °С, использовавшийся как эталон для никеля (II). РФЭ спектры уровня 2р атома никеля для тех же образцов приведены (рис. 3б). Для всех образцов зафиксировано присутствие двух основных линий (Ni 2p_{1/2} и Ni 2p_{3/2}) и двух сателлитов. Хорошо видно различие в энергии связи для образцов СДГ, содержащих Ni(III), и для продукта термической деструкции, включающего Ni(II).

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучили морфологию полученных материалов (рис. 4). Показано, что в образцах присутствуют частицы гексагональной формы, которые являются характерными для данного класса соединений. Однако, наряду с гексагональными чешуйками, отмечено присутствие частиц иной формы. Предположительно, они могут представлять собой агрегаты из большого количества гексагональных частиц, лежащих перпендикулярно к плоскости микрофотографии. Наиболее геометрически правильными частицами обладает образец, синтезированный в гидротермальных условиях, что коррелирует с данными РФА.

На примере образцов Mg/AlNi25-hd, Mg/AlNi25-с, Mg/AlNi25-mw методом просвечивающей электронной микроскопии было выполнено элементное картирование, результаты которого подтвердили равномерное распределение

катионов магния, алюминия и никеля по всему объему.

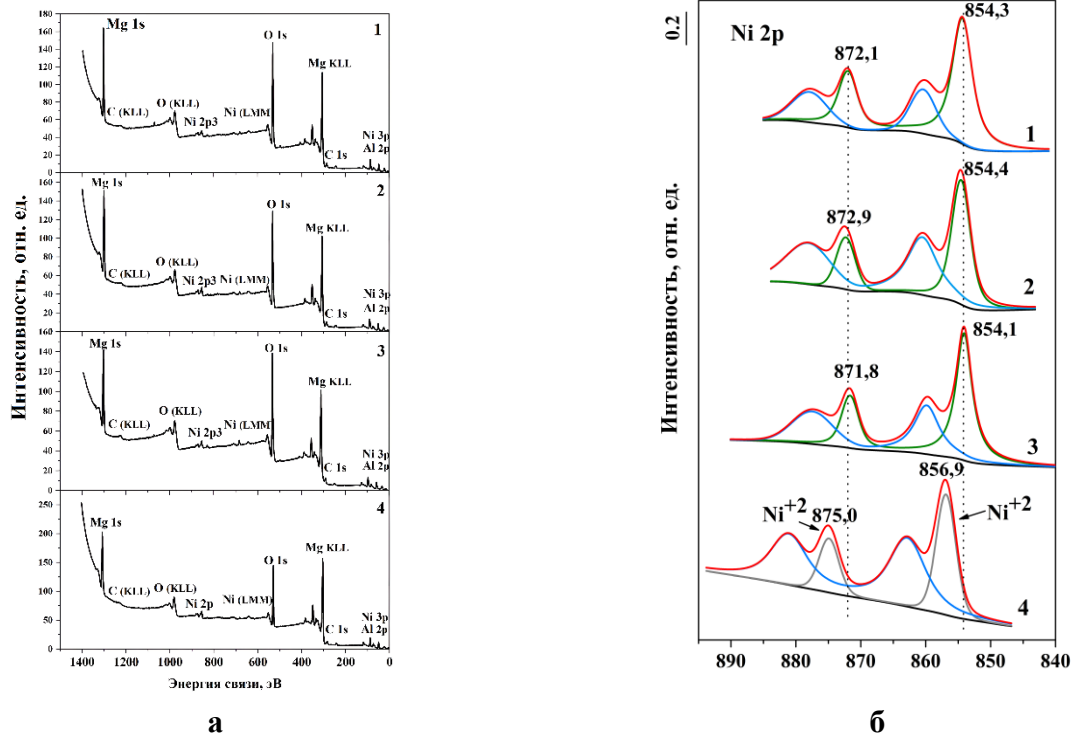


Рисунок 3. а- рентгеновские фотоэлектронные обзорные спектры образца Mg/AlNi-25, синтезированного в различных условиях : 1- Mg/AlNi-25-с, 2- Mg/AlNi-25-ht, 3- Mg/AlNi-25-mw, 4- продукт прокаливания Mg/AlNi-25-с; б- РФЭ спектры уровней атомов Ni 2p тех же образцов

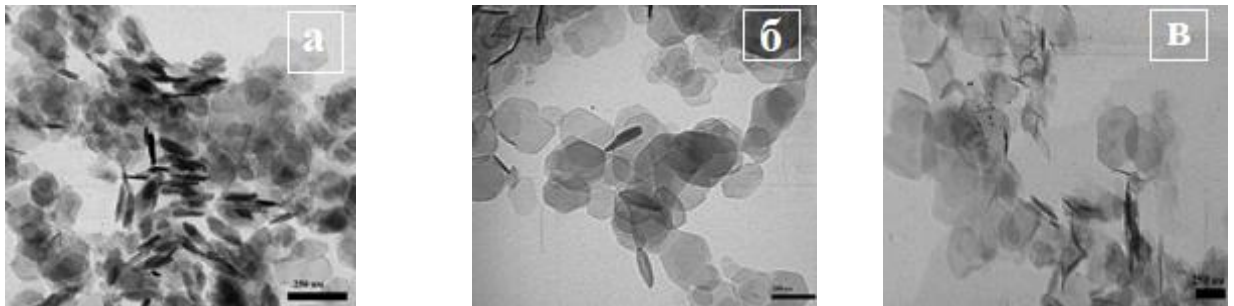


Рисунок 4. Микрофотографии ПЭМ образцов: а- Mg/AlNi25-с, б- Mg/AlNi25-ht, в- Mg/AlNi25-mw

Термическую стабильность образцов изучали методом ТГ-ДСК (рис.5). Основные этапы потери массы обусловлены потерей сорбированной и кристаллизационной межслоевой воды (этап I) и дегидроксилированием металлгидроксидного слоя одновременно с декарбоксилированием межслоевого пространства (этап II). Также происходит дополнительная потеря массы за счет выделения кислорода в процессе восстановления Ni⁺³ до Ni⁺² в интервале температур 200 – 500 °С.

На примере образца Mg/AlNi-25-с было подробно изучено поведение синтезированных соединений при термической обработке. На рентгеновских дифрактограммах образцов, прокаленных при различных температурах, видно, что структура СДГ сохраняется вплоть до температуры прокалывания 300 °С (рис. 6).

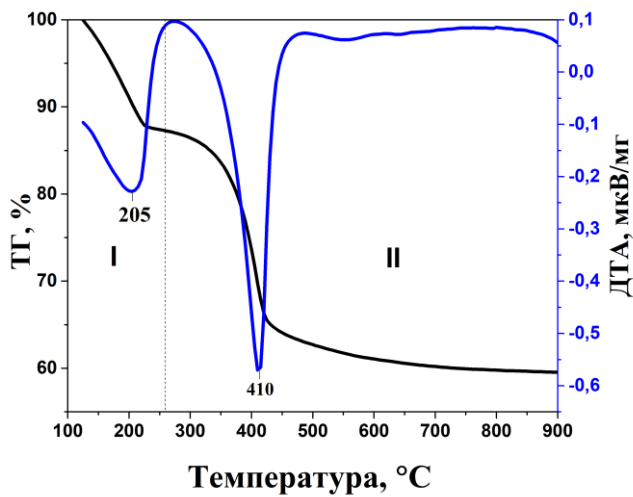


Рисунок 5. Кривые ДТА-ТГ образца Mg/AlNi25-с

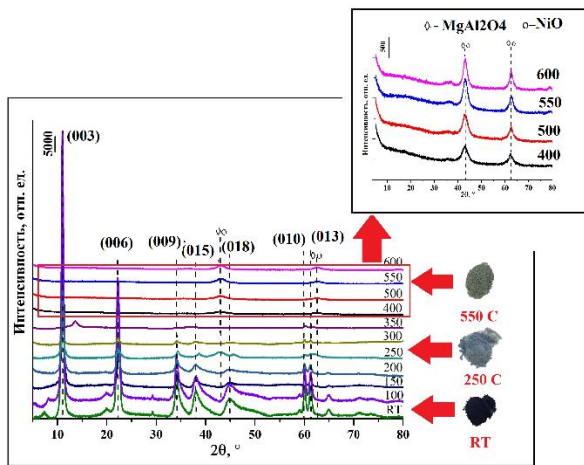


Рисунок 6. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца Mg/AlNi-25-с, прокаленного при различных температурах

По микрофотографиям также было отмечено уменьшение размера частиц в ходе термической обработки. «Эффект памяти», то есть способность к восстановлению слоистой структуры при регидратации прокаленных образцов, был изучен на примере образца Mg/AlNi-25-с. Установлено, что продукты термической деструкции исследуемых образцов СДГ при взаимодействии с водными растворами неорганических солей способны частично восстанавливать слоистую структуру. Однако необходимо отметить, что в случае Mg/AlNi-25-с получаемый материал после цикла дегидратации-регидратации не содержит в своей структуре никель, то есть рекристаллизуется только гидроталькит.

Способность к восстановлению в токе водорода слоистых двойных гидроксидов, содержащих никель (III), и продуктов их термической деструкции была изучена методом температурно-программированного восстановления. В ТПВ-профиле образцов наблюдаются слабые сигналы поглощения водорода в интервале температур 100 - 400 °С, обусловленные, вероятнее всего, началом восстановления ионов Ni^{+3} , находящихся на поверхности СДГ, до Ni^{+2} и образованием α -NiO на поверхности образца (рис.8).

После прокаливания при температуре 350°C на дифрактограммах остаются лишь следы гидроталькитной фазы. При дальнейшем нагревании происходит полное разрушение структуры СДГ, и образование смешанных оксидов алюминия, магния и никеля.

Интересно, что после прокаливания зафиксировано изменение цвета образцов с черного на зеленый, что может свидетельствовать о восстановлении Ni^{+3} до Ni^{+2} .

Изменение морфологии СДГ при нагревании изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 7).

После термической обработки образца при 200 °С гексагональные частицы все еще имеют четкие границы и хорошо отличимы, а уже при 400°C частицы практически невозможно различить на микрофотографии ПЭМ. Можно предположить, что при 400 °С происходит образование оксидов, а при 600 °С оксиды уже агломерируют в шпинельные фазы.

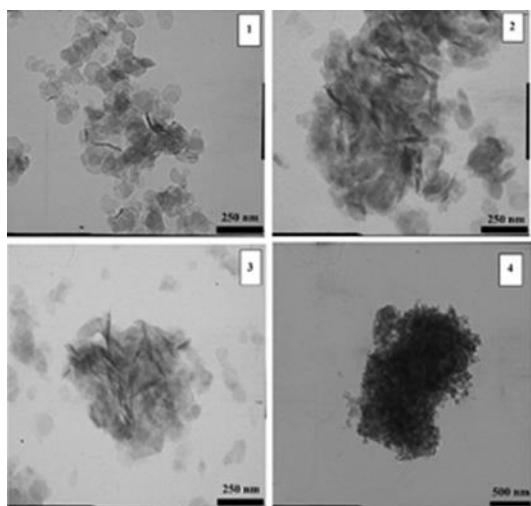


Рисунок 7. Микрофотографии ПЭМ для образца Mg/AlNi -25-hd, прокаленного при разных температурах: 1-RT, 2- 200 °С, 3- 400 °С, 4-600 °С

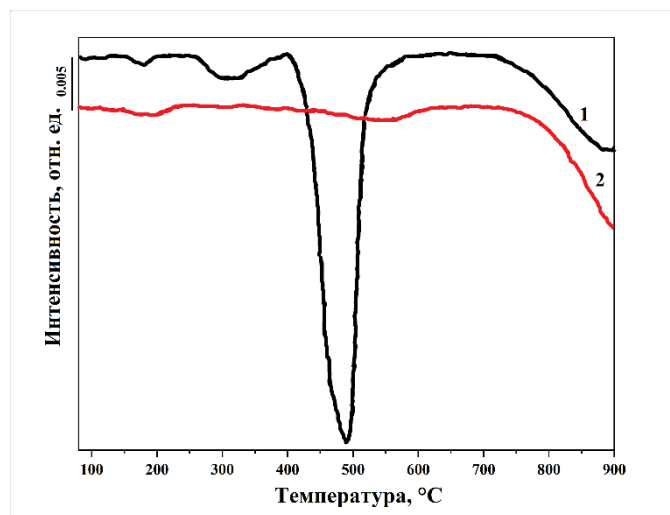


Рисунок 8. ТПВ профили образцов: 1- Mg/AlNi25-с, 2- Mg/AlNi25-с после прокаливания

Также в профиле присутствует широкий сигнал с максимумом в районе 500 °С, который, по-видимому, относится непосредственно к восстановлению Ni^{+3} , находящегося в бруситоподобном слое. В высокотемпературной области (свыше 800 °С) отмечено появление сигнала поглощения водорода, однако окончание процесса зафиксировать не удалось. Предположительно, появление сигнала в области высоких температур обусловлено восстановлением ионов Ni^{+2} до Ni^0 (γ -Ni). Известно, что восстановление Ni^{+2} чаще всего происходит в интервале температур 300-400°С. Однако температура восстановления никеля зависит от соединения, в структуру которого он входит.

На рис. 8 также представлен ТПВ профиль продукта термической деструкции образца Mg/AlNi-25-с, в котором весь никель находится в степени окисления +2. Можно видеть, что отсутствует сигнал при 400-550°С. Это согласуется с предположением о соответствии данного сигнала восстановлению Ni^{+3} до Ni^{+2} .

Изучение каталитической активности никельсодержащих образцов

Оказалось, что сами СДГ состава Mg/AlNi не проявляют каталитической активности в реакции метанирования углекислого газа. Однако они являются прекурсорами эффективных катализаторов данной реакции.

Предобработку образцов СДГ проводили в 8-канальной стационарной реакторной системе с непрерывным потоком восстановительной смеси при температурах 600, 700 и 800 °С. В качестве восстановительной смеси использовали смесь газов H_2 :He (1:1). Поскольку при 600 °С восстановление никеля произошло в недостаточной степени, каталитическую активность исследовали для образцов, восстановленных при 700 и 800 °С (рис.9).

Установлено, что конверсия CO_2 и селективность по CH_4 растут с увеличением содержания никеля в образцах (рис. 10). Также было отмечено, что в присутствии катализатора, восстановленного при 800°С, конверсия диоксида углерода и селективность выше. Для всех образцов зафиксировано некоторое снижение селективности CH_4 при температуре 300 °С (рис.10). Катализатор,

полученный восстановлением Mg/AlNi-25 при 800 °С, является наиболее эффективным с максимальной селективностью по CH₄, равной 99,5%, и конверсией CO₂ 69,8%.

Изучение механизма реакции метанирования проводили при помощи метода *in situ* DRIFT. На рисунке 11 представлены результаты *in situ* гидрирования CO₂ через 5 минут после начала реакции при трех температурах. В спектрах при температурах реакции 300 и 350 °С отмечено наличие ярко выраженной полосы поглощения при 3017 см⁻¹, соответствующей газообразному CH₄.

Также при 350 °С появляется сигнал при 1305 см⁻¹, отвечающий газообразному метану, что является свидетельством высокой концентрации выделившегося газа.

Наряду с этим, впервые были зафиксированы слабые полосы при 2045/2042/2038 и 1926/1917/1867/1865, которые предположительно могут соответствовать линейной и мостиковой структурам карбонила никеля (vNi⁰-CO).

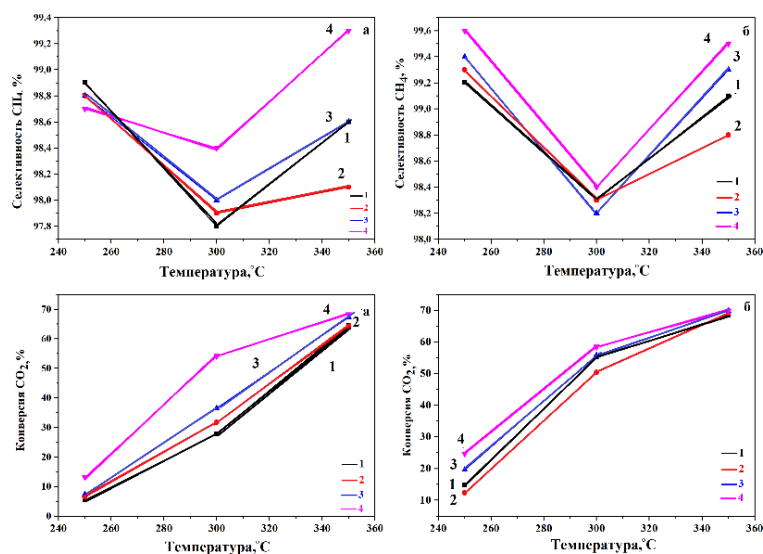


Рисунок 10. Селективность CH₄ и конверсия CO₂ для образцов Mg/AlNi-X-с, восстановленных при температуре 700 °С (а) и 800 °С (б): 1- Mg/AlNi-10, 2- Mg/AlNi-15, 3- Mg/AlNi-20, 4- Mg/AlNi-25

300 °С фиксируется формирование метана, наравне с образованием формиат-ионов, а при 350 °С отмечено снижение концентрации формиат-ионов при увеличении интенсивности сигналов выделяющегося метана (рис.12).

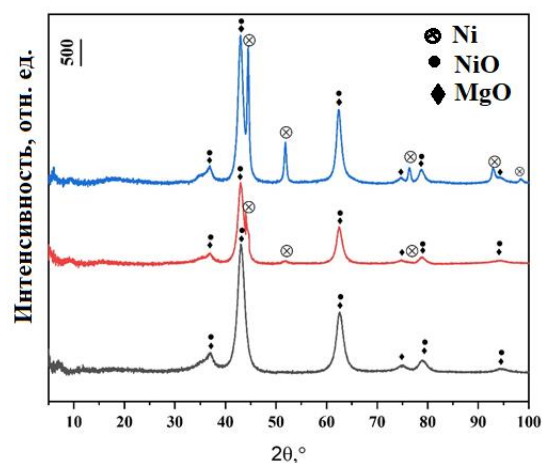


Рисунок 9. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца Mg/AlNi-25-с после восстановления при: 1-600 °С, 2-700°С, 3-800°С

В процессе метанирования диоксида углерода на катализаторе, полученном на основе прокаленного образца Mg/AlNi-25, ИК-спектры регистрировали каждые 5 минут, что позволило получить детальную информацию о протекании процесса при различных температурах. Так, при температуре реакции 250°С происходит восстановление водородом гидрокарбонатов до формиат-ионов. Образование метана при данной температуре не происходит. При температуре

300 °С фиксируется формирование метана, наравне с образованием формиат-ионов, а при 350 °С отмечено снижение концентрации формиат-ионов при увеличении интенсивности сигналов выделяющегося метана (рис.12).

Таким образом, можно предположить, что реакция гидрирования на синтезированных материалах протекает без образования СО в качестве промежуточного продукта.

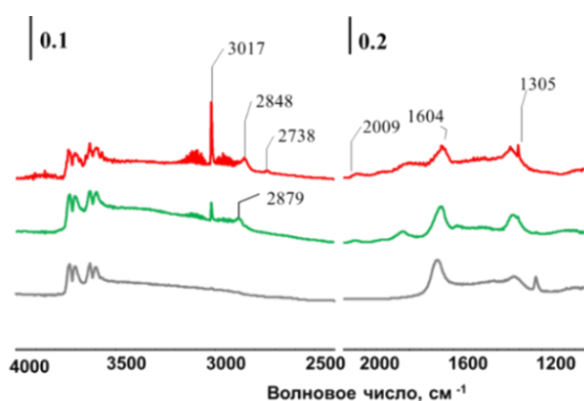


Рисунок 11. ИК-спектры образца Mg/AlNi-25, в процессе реакции метанирования при: 250 °С (серый), 300 °С (зеленый), 350 °С (красный). Условия восстановления $H_2:He$ (1:1), $T_{восст.} = 800^\circ C$

Вероятно, диоксид углерода адсорбируется на смешанном оксиде магния и алюминия с образованием карбонатов и гидрокарбонатов, которые легче восстанавливаются и гидрируются атомами водорода, диссоциирующего на частицах металлического никеля Ni^0 . Гидрирование гидрокарбонатов и карбонатов приводит к образованию формиат-ионов, которые в свою очередь превращаются в метан.

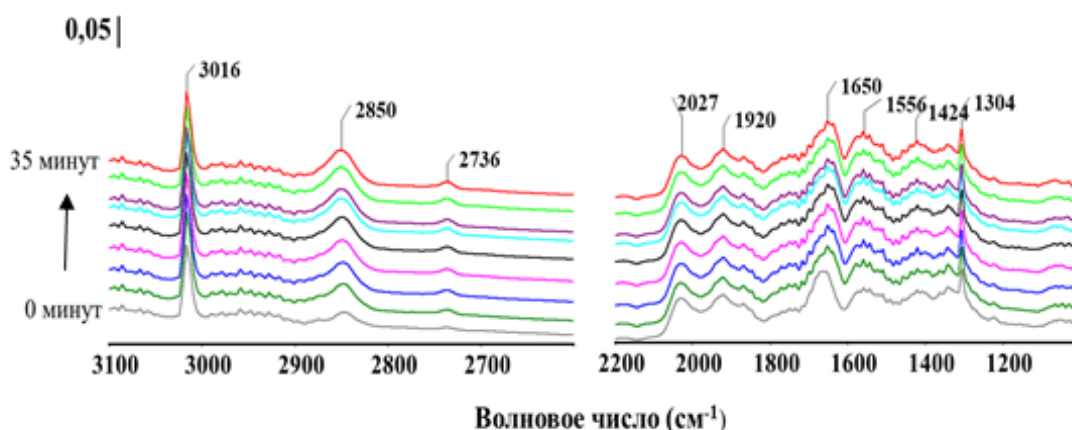


Рисунок 12. ИК-спектры образца Mg/AlNi-25 в ходе метанирования при 350 °С

Синтез и свойства кобальт-железосодержащих слоистых двойных гидроксидов

В настоящей работе успешно синтезирован ряд мультикатионных СДГ с различной степенью замещения в структуре гидроталькита катионов магния и алюминия на катионы кобальта и железа соответственно. Степень замещения варьировали в пределах 10 - 50 ат. %. Образцы MgCo/AlFe получали как в карбонатной форме, так и в нитратной.

Образцы, синтезированные в карбонатной форме $MgCoX/AlFeY-CO_3$, характеризуются высокой степенью кристалличности и однофазностью. С увеличением содержания кобальта и железа в структуре гидроталькита наблюдается уширение рефлексов на рентгеновских дифрактограммах и снижение их интенсивностей, а дублет при 60° становится плохо расщепленным, что может указывать на деформацию кристаллической решетки и/или на разупорядоченность

бруситоподобных слоев из-за интеркаляции в структуру более крупных катионов (ионные радиусы $Mg^{2+} - 0.071 \pm 0.003$ нм, $Co^{2+} - 0.074 \pm 0.002$ нм, $Al^{3+} - 0.051 \pm 0.003$ нм, $Fe^{3+} - 0.062 \pm 0.003$ нм).

Образцы СДГ, синтезированные в нитратной форме $MgCoX/AlFeY-NO_3$, также характеризуются высокой кристалличностью. Однако, в отличие от образцов в карбонатной форме, у $MgCoX/AlFeY-NO_3$ зафиксировано присутствие посторонней фазы, проявляющей магнитные свойства при комнатной температуре (рис.13). Для образцов, полученных в микроволновых условиях, рефлексы посторонней фазы плохо различимы. По результатам идентификации фаз в базе данных для порошковых рентгеновских стандартов PDF2 (JCPDS ICDD) была определена структура кубической шпинели с базальными отражениями при (111), (220), (311) и (511), что позволяет идентифицировать примесную фазу как феррит кобальта $CoFe_2O_4$ (PDF 00-001-1121). Известно, что шпинель $CoFe_2O_4$ демонстрирует ферромагнитное поведение при комнатной температуре. Наличие фазы феррита объясняет возникновение магнитных свойств у исследуемых материалов.

По результатам РФА рассчитаны параметры кристаллической решетки для всех синтезированных СДГ. Значения параметров c и a для образцов всех серий изменяется незакономерно (таблица 3). В таблице 3 также представлен состав синтезированных образцов. Все результаты достаточно близки к расчетным соотношениям, задаваемым при синтезе. Наиболее близкий к соотношению компонентов исходной реакционной смеси элементный состав имеют образцы, полученные в гидротермальных условиях. В случае кобальт-железосодержащих СДГ количество вещества воды n в структуре находится в интервале от 0,8 до 1.

Морфологию образцов ряда $MgCoY/AlFeZ$ -СДГ оценивали методом ПЭМ. На микрофотографиях образцов, синтезированных тремя разными методами в нитратной форме, зафиксировано наличие агрегатов пластинчатой формы, в том числе и гексагональных чешуек, характерных для данного класса соединений (рис. 14). Наравне с ними отмечено присутствие посторонних частиц иной формы. Для посторонней фазы в образце, синтезированном в гидротермальных условиях, была получена дифракционная картина. Дифракционные кольца были проиндексированы как 220, 311, 400, 422, 511 и 440, что соответствует кубической гранецентрированной решетке шпинели $CoFe_2O_4$ и согласуется с данными РФА.

Изучение термической стабильности исследуемых образцов проводили методом ТГ-ДСК (рис.15). Вид кривых ТГ-ДСК имеет характерный вид для класса СДГ и аналогичен описанным выше кривым для никельсодержащих образцов. Дополнительная информация о термических превращениях образцов была получена методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (рис.16).

На представленных порошковых рентгеновских дифрактограммах (рис.16) видно, что структура гидроталькита сохраняется вплоть до 200 °С, при этом кристалличность образцов падает, а положение рефлексов, отвечающих плоскостям (003) и (006), сдвигается в сторону больших значений 2θ . Указанные изменения, по-видимому, обусловлены протеканием процесса удаления воды из межслоевого пространства, что сопровождается снижением параметра c

кристаллической решетки и уменьшением межслоевого расстояния (табл. 4). Следы фазы гидроталькита фиксируются и при 300°C, однако на дифрактограммах заметны лишь рефлексы низкой интенсивности, соответствующие плоскостям (003) и (006). Дальнейшее нагревание приводит к дегидроксилированию бруситоподобных слоев и удалению анионов из межслоевого пространства. Магнитная фаза шпинели CoFe_2O_4 , сформировавшаяся в ходе синтеза, сохраняется при нагревании во всем изученном интервале, что связано с высокой термической стабильностью феррита кобальта.

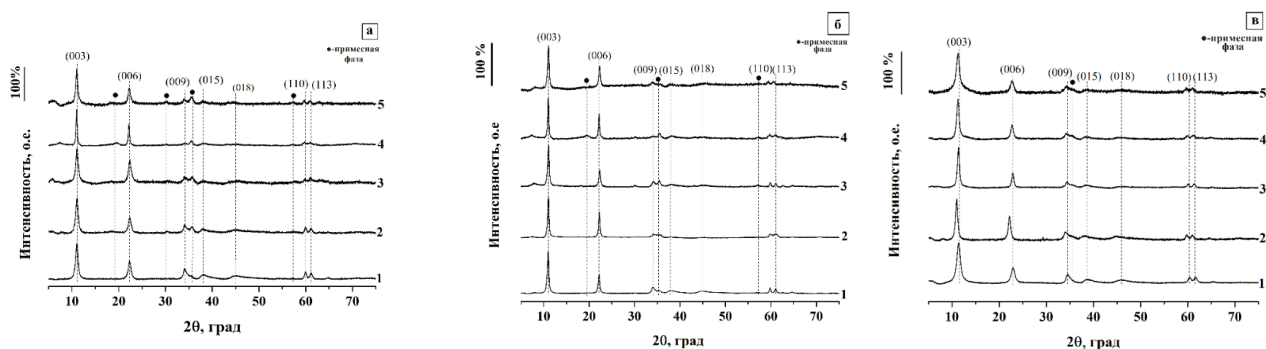


Рисунок 13. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов ряда MgCoX/AlFeY-NO_3 : 1— $\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}$, 2— $\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}$, 3— $\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}$, 4— $\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}$, 5— $\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}$, синтезированных : а- методом соосаждения, б- гидротермальным методом, в- микроволновым методом

Таблица 3- Химические формулы, соотношения $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ и параметры кристаллической решетки кобальт-железосодержащих СДГ в нитратной форме

Образец	Химические формулы	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
$\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}\text{-c}$	$\text{Mg}_{0,682}\text{Co}_{0,096}\text{Al}_{0,191}\text{Fe}_{0,031}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,222} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,50	23,8	3,09
$\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}\text{-c}$	$\text{Mg}_{0,604}\text{Co}_{0,173}\text{Al}_{0,172}\text{Fe}_{0,052}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,224} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,48	24,1	3,09
$\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}\text{-c}$	$\text{Mg}_{0,512}\text{Co}_{0,258}\text{Al}_{0,145}\text{Fe}_{0,085}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,23} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,35	23,8	3,09
$\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}\text{-c}$	$\text{Mg}_{0,435}\text{Co}_{0,338}\text{Al}_{0,117}\text{Fe}_{0,109}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,226} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,41	24,0	3,10
$\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}\text{-c}$	$\text{Mg}_{0,382}\text{Co}_{0,388}\text{Al}_{0,101}\text{Fe}_{0,128}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,229} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,36	23,9	3,12
$\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}\text{-ht}$	$\text{Mg}_{0,672}\text{Co}_{0,091}\text{Al}_{0,203}\text{Fe}_{0,035}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,238} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,22	23,8	3,03
$\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}\text{-ht}$	$\text{Mg}_{0,595}\text{Co}_{0,168}\text{Al}_{0,186}\text{Fe}_{0,051}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,237} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,21	23,9	3,09
$\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}\text{-ht}$	$\text{Mg}_{0,524}\text{Co}_{0,225}\text{Al}_{0,172}\text{Fe}_{0,079}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,251} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,97	23,9	3,09
$\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}\text{-ht}$	$\text{Mg}_{0,447}\text{Co}_{0,306}\text{Al}_{0,139}\text{Fe}_{0,109}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,248} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,04	24,0	3,10
$\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}\text{-ht}$	$\text{Mg}_{0,366}\text{Co}_{0,382}\text{Al}_{0,126}\text{Fe}_{0,127}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,253} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,97	23,9	3,12
$\text{MgCo}_{10}/\text{AlFe}_{10}\text{-mw}$	$\text{Mg}_{0,633}\text{Co}_{0,102}\text{Al}_{0,228}\text{Fe}_{0,037}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,265} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,78	23,3	3,07
$\text{MgCo}_{20}/\text{AlFe}_{20}\text{-mw}$	$\text{Mg}_{0,572}\text{Co}_{0,187}\text{Al}_{0,179}\text{Fe}_{0,062}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,241} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,14	24,5	3,10
$\text{MgCo}_{30}/\text{AlFe}_{30}\text{-mw}$	$\text{Mg}_{0,486}\text{Co}_{0,264}\text{Al}_{0,161}\text{Fe}_{0,089}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	3,00	23,8	3,08
$\text{MgCo}_{40}/\text{AlFe}_{40}\text{-mw}$	$\text{Mg}_{0,449}\text{Co}_{0,295}\text{Al}_{0,147}\text{Fe}_{0,108}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,255} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,92	23,4	3,10
$\text{MgCo}_{50}/\text{AlFe}_{50}\text{-mw}$	$\text{Mg}_{0,345}\text{Co}_{0,400}\text{Al}_{0,116}\text{Fe}_{0,138}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,254} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,93	23,4	3,07

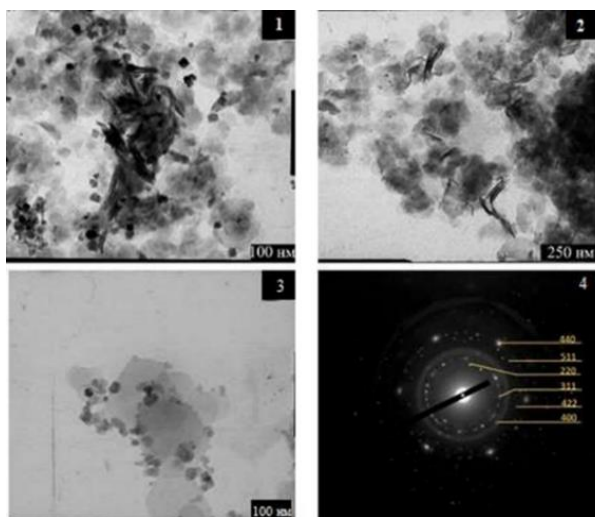


Рисунок 14. Микрофотографии ПЭМ образца MgCo40/AlFe40: 1- MgCo40/AlFe40-с, 2- MgCo40/AlFe40-mw, 3- MgCo40/AlFe40-ht, 4- Дифракция

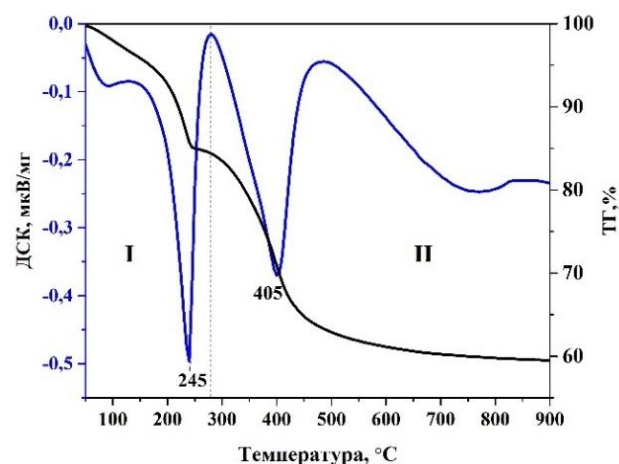


Рисунок 15. Кривые ДТА-ТГ образца MgCo10/AlFe10

Таблица 4- Параметры кристаллической решетки СДГ 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 (рис. 17). В спектрах наблюдается постепенное удаление полос, отвечающих OH^- и NO_3^- группам, что может свидетельствовать об удалении адсорбированной и поверхностной воды, дегидроксилировании бруситоподобных слоев и удалении межслоевых анионов. Данные коррелируют с результатами, полученными высокотемпературным РФА.

Изменение морфологии образцов СДГ после термической обработки изучали методом ПЭМ. Морфология образцов после прокаливания при 200°C изменяется незначительно, зафиксированы хорошо различимые гексагональные чешуйки. Термическая обработка образца при 350°C приводит уже к более существенным морфологическим изменениям, в результате которых фактически невозможно заметить присутствие частиц, характерных для СДГ, а при 600 °С происходит формирование шпинельной фазы.

Для образцов ряда $\text{MgCoY}/\text{AlFeZ}$ -с изучена способность к восстановлению в токе водорода. На ТПВ профилях синтезированных материалов (рис.18) можно выделить две основные области поглощения водорода: среднетемпературную в интервале от 250 до 600°C и высокотемпературную область выше 600°C.

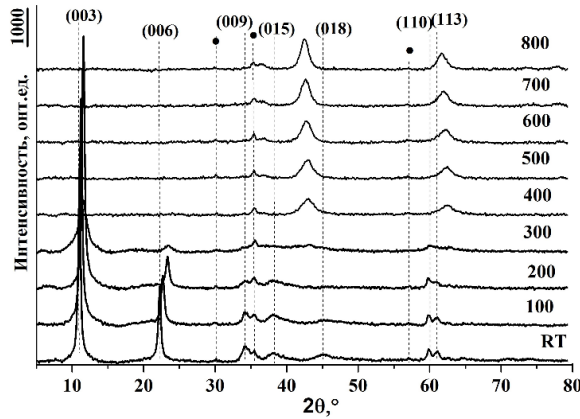


Рисунок 16. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образца MgCo10/AlFe10 в ходе термической обработки (● – CoFe₂O₄).

Предположительно, сигнал в интервале температур 250-600°C представляет собой суперпозицию нескольких сигналов, отвечающих восстановлению нитрат-анионов и частичному восстановлению катионов кобальта и железа. Известно, что восстановление ионов Co²⁺ до Co⁰ происходит в одну стадию, тогда как восстановление Fe³⁺ до Fe⁰ может протекать в две стадии. Однако, в случае слоистых двойных гидроксидов, восстановление катионов металлов сопровождается термической деструкцией СДГ и формированием шпинельной фазы, что усложняет процесс восстановления.

По результатам ТПВ можно сделать вывод, что сигналы в интервале температур 300-600°C соответствуют частичному восстановлению катионов металлов, а сигнал в высокотемпературной области объясняется восстановлением ионов Co²⁺ и Fe²⁺, входящих в шпинельную фазу.

Магнитные свойства кобальт-железосодержащих СДГ с разным содержанием Co²⁺ и Fe³⁺ были изучены вибрационным методом. На рисунке 19 представлены кривые зависимости удельной намагниченности и кривые зависимости удельной магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля для образцов, синтезированных в гидротермальных условиях. Значения удельной намагниченности образцов изменяются в пределах от 0 до 7,5 Эме/г в зависимости от содержания кобальта и железа в структуре СДГ. Отмечено, что магнитные характеристики образца с максимальным содержанием железа и

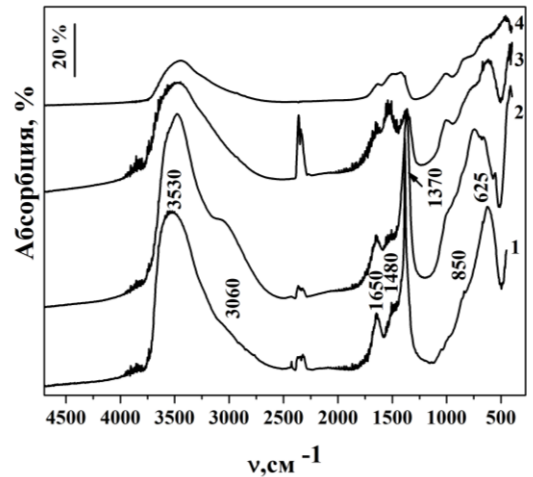


Рисунок 17. ИК – спектры образца MgCo10/AlFe10, прокаленного при различных температурах: 1- комнатная температура, 2-100 °С, 3-250°С, 4-450 °С

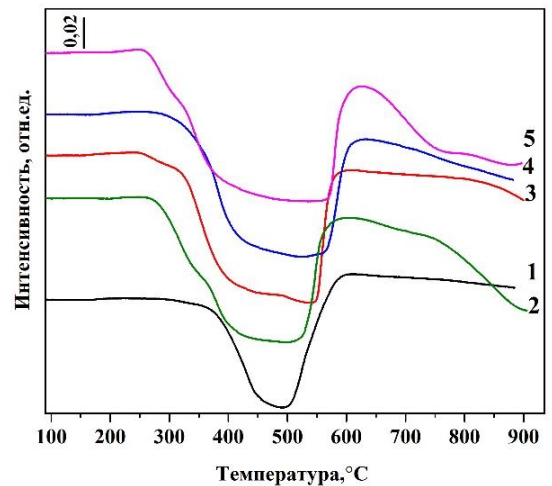


Рисунок 18. ТПВ-профили мультикатионных СДГ: 1- MgCo10/AlFe10-с, 2- MgCo20/AlFe20-с, 3- MgCo30/AlFe30-с, 4- MgCo40/AlFe40-с, 5- MgCo50/AlFe50-с

кобальта невелики. Предположительно, это связано с размерными эффектами: частицы шпинельной фазы в образце с максимальной намагниченностью имеют размер порядка 20–25 нм, при повышении содержания железа и кобальта размер частиц шпинели растет.

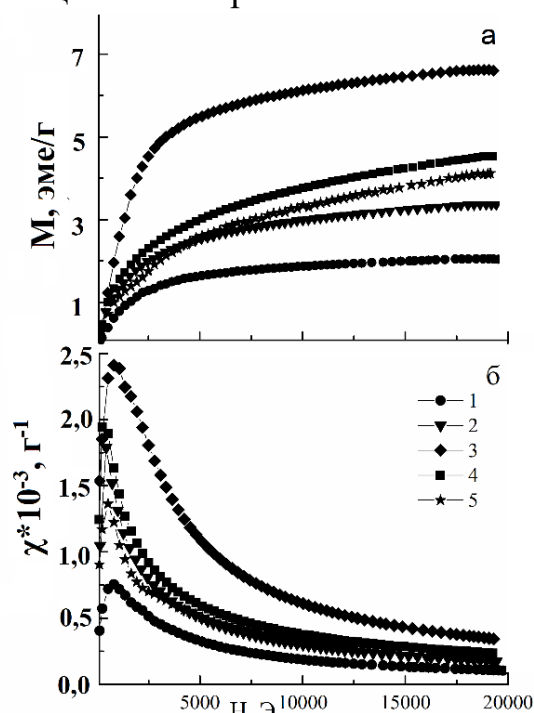


Рисунок 19. Зависимость удельной намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля (а) и зависимость удельной магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля образцов (б): 1 - MgCo10/AlFe10-с, 2 - MgCo20/AlFe20-с, 3 -MgCo30/AlFe30-с, 4 - MgCo40/AlFe40-с, 5 - MgCo50/AlFe50-с.

Следует отметить, что значение удельной намагниченности для синтезированных образцов существенно ниже, чем для чистой шпинельной фазы CoFe_2O_4 (52,63 Эме/г). Однако значения максимальной намагниченности, которых достигают изучаемые нами материалы, достаточны для их успешного удаления из растворов, что позволит использовать образцы в качестве магнитных сорбентов.

В рамках настоящей работы было изучено влияние скорости синтеза на формирование примесной фазы и на намагниченность материалов. Образцы СДГ составом MgCo30/AlFe30 были синтезированы методом соосаждения при переменной рН со скоростью добавления раствора-осадителя – от 2 до 15 мл/мин. Установлено, что скорость синтеза несущественно влияет на формирование примесной фазы. Однако значение намагниченности для образцов, полученных при разных скоростях синтеза, различны.

Изучение сорбционной способности кобальт-железных магнитных материалов по отношению к органическим красителям

Для образцов ряда MgCoY/AlFeZ (Y, Z- 10-30 ат. %), синтезированных методом соосаждения при переменном рН, и образцов состава MgCo30/AlFe30, полученных в различных условиях и при различных скоростях соосаждения, изучили сорбционную способность по отношению к анионному красителю Конго красному при трех температурах (25, 35 и 45°C).

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. При увеличении температуры до 35°C сорбционное равновесие достигается за время от 40 до 250 минут. Полученные данные коррелируют с текстурными характеристиками образцов. В таблице 5 представлены текстурные характеристики слоистых двойных гидроксидов состава MgCo30/AlFe30-СДГ, синтезированных в

различных условиях, а также образца MgCo10/AlFe10-СДГ, полученного методом соосаждения при переменном рН.

Изотермы адсорбции Конго красного для всех образцов однотипны (рис.20). Сорбционные емкости образцов между собой различаются незначительно. Изотермы сорбции всех материалов в заданном диапазоне концентраций хорошо описываются моделью Ленгмюра.

Таблица 5- Текстуальные характеристики синтезированных материалов

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

Описание кинетики сорбции и вклада химической стадии в процесс сорбции проводили при помощи модели псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея. Показано, что более адекватно процесс сорбции на изучаемых материалах описывается кинетикой псевдо-второго порядка (рис.21).

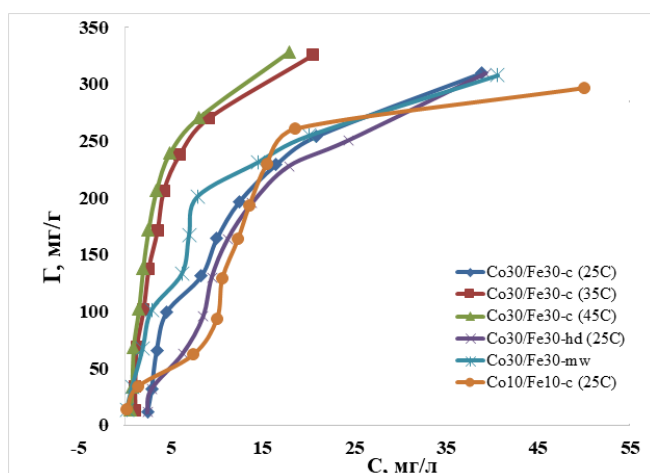


Рисунок 20. Изотермы сорбции красителя Конго красного на мультикатионных СДГ

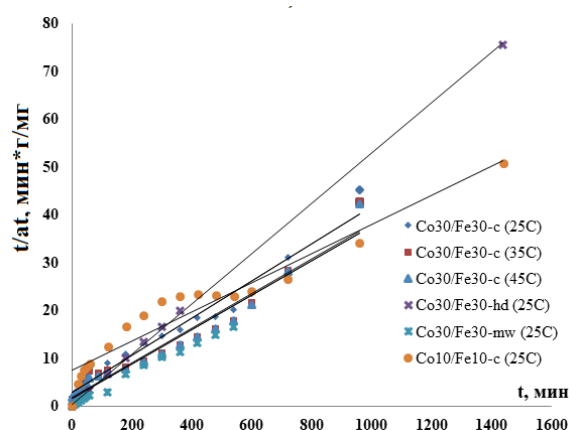


Рисунок 21. Модель псевдо-второго порядка. Зависимость $t/A_t - t$ для сорбции Конго красного на СДГ

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°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 °С, проявляет максимальную селективность по метану, равную 99,5%, при конверсии CO₂ 70%.

4. При сравнении результатов использования трех методов синтеза для обеих серий образцов установлено, что наиболее окристаллизованные СДГ получены путем гидротермального синтеза (120 °С). Данный метод обеспечивает оптимальные скорость процесса и время кристаллизации для образования кристаллов с низкой дефектностью. Отмечено влияние анионного состава тетракаationных СДГ на кристалличность и фазовый состав образцов. Синтез материалов состава (Mg+Co)₆(Al+Fe)₂(OH)₁₆(NO₃)·mH₂O в нитратной форме вне зависимости от метода синтеза приводит к снижению кристалличности образцов и образованию шпинельной фазы CoFe₂O₄, 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 H₂/Ar (5:95) с температурным интервалом 10 °С/мин показано, что при температуре более 300°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 °С.

6. Предложено использовать композитные образцы на основе (Mg+Co)₆(Al+Fe)₂(OH)₁₆(NO₃)·mH₂O -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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи

1. 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.
2. 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.
3. Нестройная О.В. Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов на их фазовый состав и магнетизм / **О. В. Нестройная**, И. Г. Рыльцова, М.Н. Япрынцеv, О. Е. Лебедева // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 788–795.
4. 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.
5. Ryltsova I.G. 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, F. Schroeter, F. Roessner // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – Vol. 265. – P. 332-338.
6. 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.
7. **Nestroinaia O.V.** Magnetic materials based on layered double hydroxides. / **O. V. Nestroinaia**, I. G. Ryl'tsova, E.A. Tarasenko, M. N. Yapryntsev, A. A. Solov'eva, and O. E. Lebedeva // Petroleum Chemistry. –2021. - Vol. 61, №3. – P. 388-393.
8. **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. – 11. – PP. 1429

Материалы научных конференций

9. Ryltsova I.G. Stabilization of transition metal ions in unstable oxidation state in the matrix of layered double hydroxides with the structure of hydrotalcite. / I.G Ryltsova, R.N. Saenko, O.V. **Nestroinaia**, O.E. Lebedeva, E.P. Danshina // XII European Congress on Catalysis «EuropaCAT- XII», Kazan, 30 August – 4 September. – Novosibirsk, 2015. – P. 692-693.
10. **Nestroinaia O.V.** Synthesis of tetrametallic layered double hydroxides. / O.V. **Nestroinaia**, V.N. Gerasimchuk, M.N. Yapryntsev // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, Moscow, May 20-23. – Novosibirsk, 2018. – P.141-142.
11. Ryltsova I.G. Synthesis and study of layered double hydroxides with magnetic properties. / I.G. Ryltsova, E.A. Tarasenko, O.V. **Nestroinaia**, O.E. Lebedeva // International

conference on clay science and technology «Euroclay 2019», Paris, July 1-5. – Paris, 2019. – P.540.

12. Рыльцова И.Г. Термическая регенерация сорбентов на основе слоистых двойных гидроксидов / И.Г. Рыльцова, Е.А. Тарасенко, **О.В. Нестройная**, О.Е. Лебедева // Всероссийский интернет-симпозиум с международным участием «Химически модифицированные минералы и биполимеры в XXI веке» Chemopolys 2020, Воронеж, 1-2 декабря. – Воронеж, 2020. – С. 54-59.

13. Нестройная О.В. Способы получения слоистых двойных гидроксидов, содержащих трехзарядные катионы никеля. / **О.В. Нестройная**, И.Г. Рыльцова, М.Н. Япрынцев, О.Е. Лебедева // IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» 2021, Казань, 20-25 сентября. – Казань, 2021. – С. 648.

14. **Nestroinaia O.V.** 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.

15. **Nestroinaia O.V.** Study of the effect of synthesis conditions on the sorption properties of magnetic materials based on layered double hydroxides / **O.V. Nestroinaia**, Е.А. Tarasenko, О.Е. Lebedeva // XII International Conference on chemistry of young scientists Mendeleev 2021, Saint Petersburg, September 6-10. – Saint Petersburg, 2021. – p. 284.

16. **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.

17. **Нестройная О.В.** Кислотно-основные свойства поверхности смешанных оксидов, полученных термической деструкцией никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов. / **О.В. Нестройная**, О.Е. Лебедева // IV международный симпозиум «Innovations in Life Sciences», Белгород, 25-27 мая. – Белгород, 2022. – С. 272-274.

18. **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.