

### 3.4.3. Заключение к разделу 3.4

Разработаны новые методы синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных бензолкарбоксилат-анионами с использованием гидротермально-микроволновой обработки. Впервые получены слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2-сульфобензоат, 3-сульфобензоат, 4-сульфобензоат и сульфоизофталат-анионы. Показано, что метод гомогенного осаждения позволяет получить однофазные соединения слоистых гидроксидов, в т.ч. крупные кристаллы, в отличие от метода ионного обмена. В свою очередь, метод ионного обмена позволяет интеркалировать в СГ РЗЭ более широкий класс бензолкарбоксилат-анионов, чем метод гомогенного осаждения, с помощью которого удалось получить слоистые фазы только для реакций в присутствии бензоат-, изоникотинат-, 2,4-диметилсульфоизофталат- и пара-замещенных бензолкарбоксилат-анионов.

### 3.5. Синтез слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного *клозо*-додекаборат анионом

Интересным объектом для интеркаляции в слоистые гидроксиды РЗЭ являются кластерные анионы бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n=6-12$ ). Благодаря ароматичности связей, указанные кластеры обладают высокой термической стабильностью и высокой лабильностью в реакциях замещения [330,331]. Однако, до сих пор известно лишь о нескольких солях *клозо*-борат анионов с РЗЭ [332]. Кроме того, до сих пор кластерные анионы бора не были интеркалированы в слоистые гидроксиды металлов.

Высокие значения сечения захвата нейтронов и низкий атомный номер делают соединения  $^{10}B$  перспективными для создания материалов радиационной защиты, фильтрации гамма/нейтронного излучения [333]. Соединения бора с РЗЭ обладают люминесцентными (Tb, Eu) [220], магнитными (Dy) [273] и нейтрон-захватными (Gd) [170] свойствами, которые открывают новые возможности для создания сенсорных и терапевтических материалов для биомедицины.

Для интеркаляции в слоистый гидроксид иттрия был выбран *клозо*-додекаборат анион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  – наиболее изученный и яркий представитель кластерных анионов бора. На первом этапе работы мы попробовали интеркалировать анион  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с помощью подхода анионообменных реакций.

Результаты рентгеновской дифракции (рис. 104) указывают на то, что как при комнатной, так и при повышенной ( $60^\circ C$ ) температурах реакции анионного обмена между  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  (Y14N) и  $K_2B_{12}H_{12}$  не происходит. На рис. 105 можно видеть рентгенограммы исходного и выдержанного в растворе  $K_2B_{12}H_{12}$  гидроксонитрата иттрия

при различных температурах: характерного для анионного обмена сдвига рефлексов серии  $\{00l\}$  не происходит. При этом ионный обмен между гидроксонитратом иттрия и водным раствором додецилсульфата натрия происходит уже при комнатной температуре в течение нескольких минут (см. раздел 3.3.1).

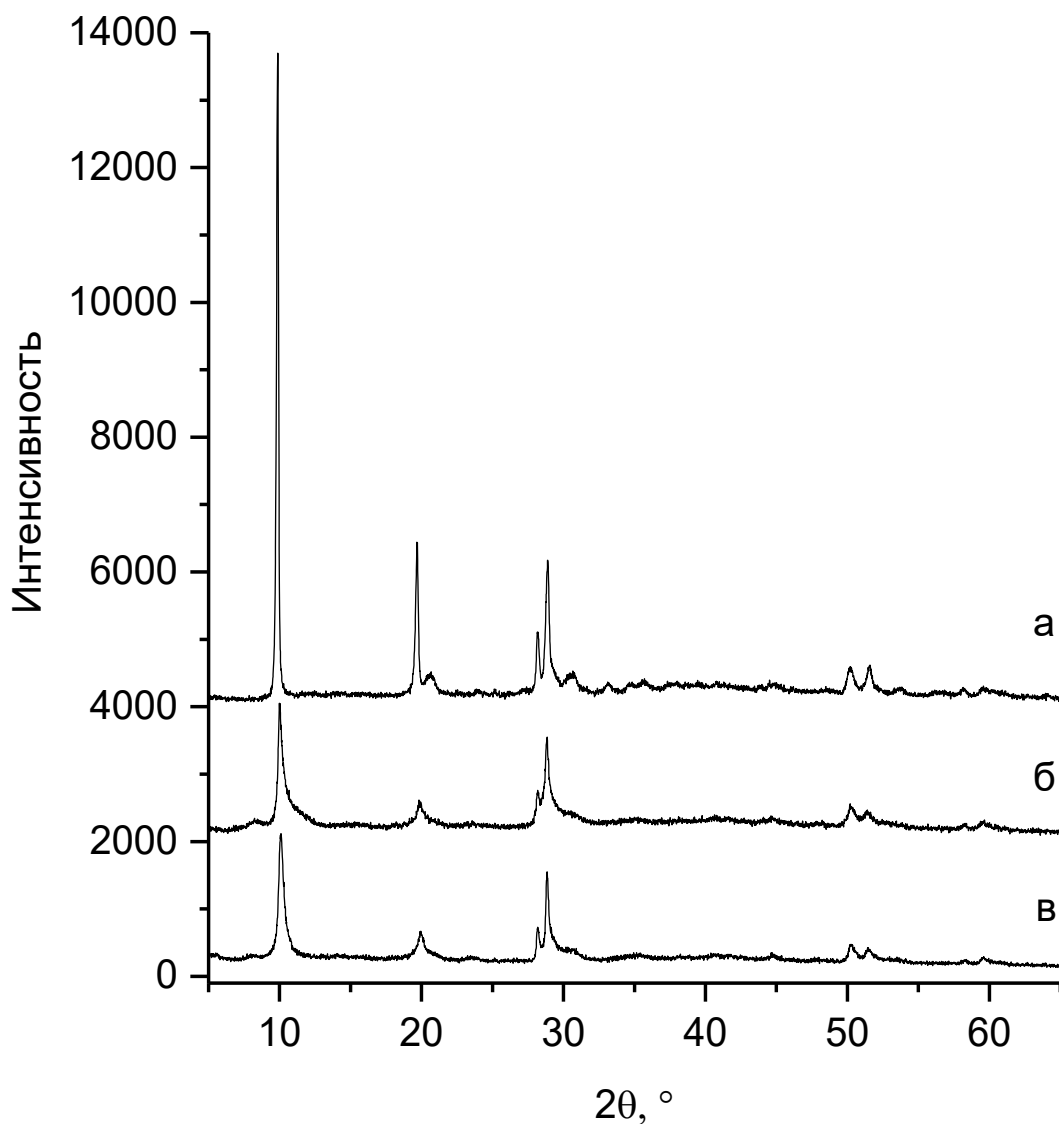


Рис. 106. Рентгенограммы (а) слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его взаимодействия с водным раствором  $K_2V_{12}H_{12}$  при (б) 25 °С и (в) 60 °С.

Причиной такого отличающегося поведения может быть как размер (форма и заряд) аниона (вклад в кулоновское взаимодействие), так и его способность к комплексообразованию (донорно-акцепторные свойства). Первый фактор можно отнести к

кинетическому, влияющему на диффузию анионов в межслоевом пространстве СГ РЗЭ, а второй – к термодинамическому, определяющему равновесие между конкурирующими анионами в межслоевом пространстве СГ РЗЭ. По-видимому, оба эти фактора имеют место, но с разным вкладом. Так для СДГ (интеркалированных нитрат-анионом) известны ряды, в которых с ростом размера однозарядного аниона в ряду  $\text{OH}^-$  (133 пм),  $\text{F}^-$  (133 пм),  $\text{Cl}^-$  (184 пм),  $\text{Br}^-$  (196 пм) и  $\text{I}^-$  (220 пм) константа равновесия ионного обмена уменьшается, а увеличение заряда в случае анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SN}_2\text{O}_8^{2-}$  (нафтоловый желтый С) приводит к резкому возрастанию константы равновесия [84]. Причем высокое значение константы равновесия для  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SN}_2\text{O}_8^{2-}$  и додецилсульфат-анионов можно объяснить тем, что хотя бы в одном из трех измерений они имеют малые размеры, в отличие от  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ . Кроме того, с точки зрения донорно-акцепторных свойств анионов, взаимодействие кислотных центров РЗЭ в СГ РЗЭ будет предпочтительней для  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SN}_2\text{O}_8^{2-}$  и додецилсульфат-анионов, которые являются сильными основаниями Льюиса в отличие от аниона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  – слабой кислоты Льюиса.

Для получения гибридного соединения было предложено провести гидролиз нитрата иттрия в присутствии *клозо*-додекаборат аниона в гидротермально-микроволновых условиях. Поскольку для катионов РЗЭ известны только соли с боранами [332] и нет никакой информации о комплексных соединениях, мы предполагаем, что в слоистом гидроксиде иттрия *клозо*-додекаборат-анион не будет непосредственно координировать к катионам иттрия, а будет удерживаться в межслоевом пространстве слоистого гидроксида электростатически и посредством водородных связей.

В результате гидротермально-микроволновой обработки (140 °С) смеси водных растворов нитрата иттрия, ГМТА и *клозо*-додекабората калия формировался белый осадок.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 107) при синтезе слоистого гидроксида иттрия в присутствии  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  формируется слоистое соединение (**V-LYH**), на что указывает серия интенсивных рефлексов семейства плоскостей  $\{00l\}$  ( $d_{001}=11.0 \text{ \AA}$ ,  $d_{002}=5.7 \text{ \AA}$ ,  $d_{003}=3.8 \text{ \AA}$ ). Рефлексу (001) соответствует межплоскостное расстояние  $d = 11 \text{ \AA}$  (по сравнению с  $8.3 \text{ \AA}$  для гидроксохлорида иттрия). Из этой величины можно оценить величину межслоевого расстояния, исходя из средней толщины металл-гидроксидного слоя, равной  $\sim 5.5 \text{ \AA}$  [111,113]:  $d_{\text{basal}} = 11 - 5.5 = 5.5 \text{ \AA}$ . Полученная величина точно соответствует диаметру иона  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ , равного согласно кристаллографическим данным для  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  [334],  $\sim 5.5 \text{ \AA}$ .

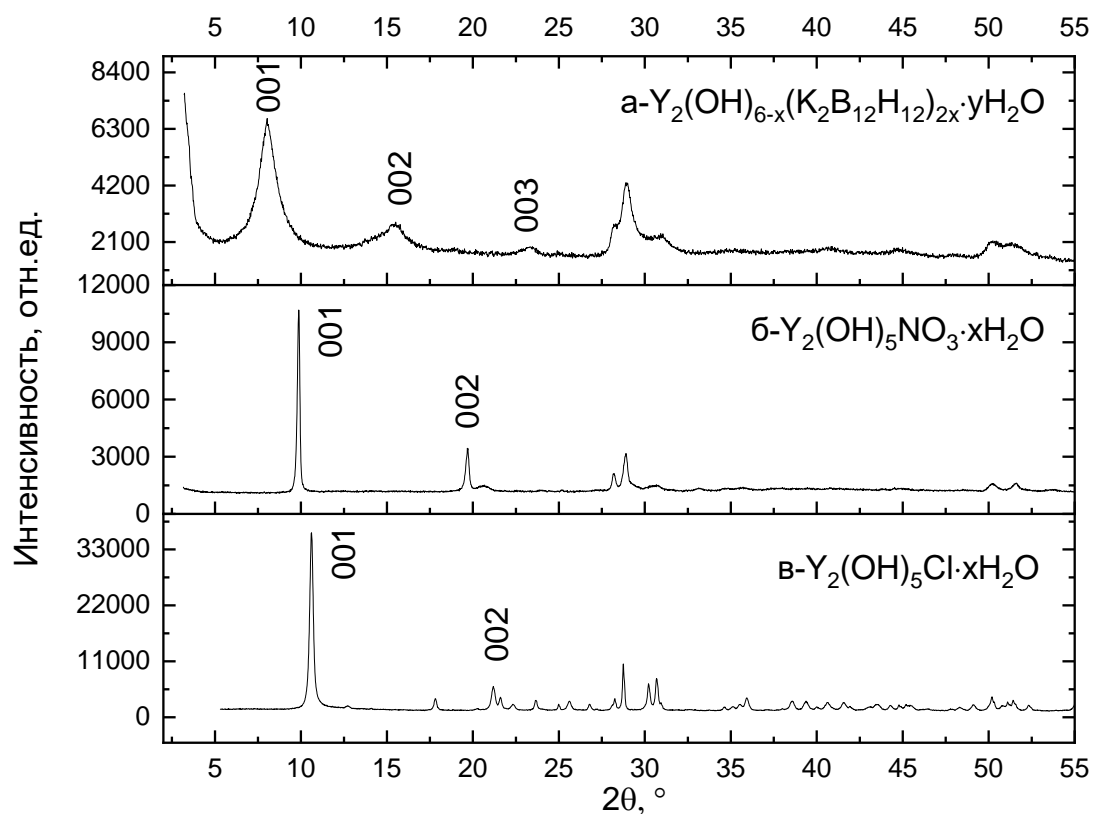
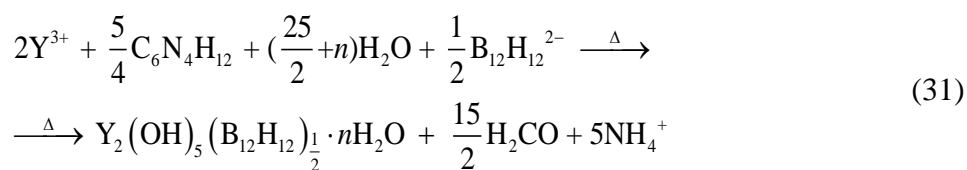


Рис. 107. Рентгенограммы образцов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой реакционных смесей, содержащих ГМТА, хлорид иттрия, (а)  $K_2B_{12}H_{12}$ , (б)  $NaNO_3$  и (с)  $NaCl$ .

Таким образом, схему гомогенного гидролиза нитрата иттрия в присутствии  $B_{12}H_{12}^{2-}$  можно представить следующим образом:



Отметим, что рефлексы серии  $\{00l\}$  для слоистого соединения **В-ЛҮН**, полученного в присутствии  $K_2B_{12}H_{12}$ , сильно уширены по сравнению с аналогичными рефлексами для фаз слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов иттрия (рис. 1), полученных в аналогичных условиях. Средний размер кристаллитов, оценённый из уширения рефлексов (метод Вильямсона-Холла), составил 6 нм (4 нм вдоль направления  $[001]$  и 12 нм вдоль направления  $[110]$ ), вклад микронапряжений в уширение рефлексов отсутствует. Согласно данным РЭМ фаза **В-ЛҮН** формируется в виде агрегатов сросшихся пластинчатых частиц, толщиной менее 10 нм (Рис. 108).

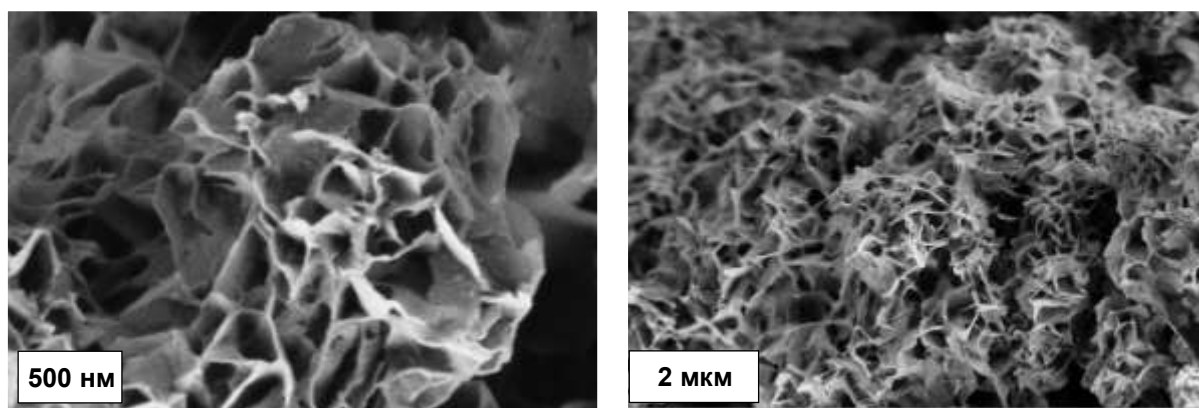


Рис. 108. Микрофотография порошка **B-LYN**, полученного гидротермально-микроволновой обработкой реакционной смеси, содержащей ГМТА, хлорид иттрия и  $K_2V_{12}H_{12}$ .

Результаты ПЭМ указывают на формирование тонких пластинчатых частиц фазы **B-LYN** (рис. 109), содержащих поры диаметром 10-20 нм. Данные электронной дифракции с этих частиц дают два размытых кольца рефлексов с межплоскостными расстояниями 2.8 и 1.9 Å, которые соответствуют типичным для слоистого гидроксида иттрия наборам рефлексов в областях  $30$  и  $50^\circ 2\theta$ . Для слоистого гидроксохлорида иттрия этим рефлексам отвечают атомные плоскости  $hk0$ , перпендикулярные металл-гидроксидным слоям гидроксида.

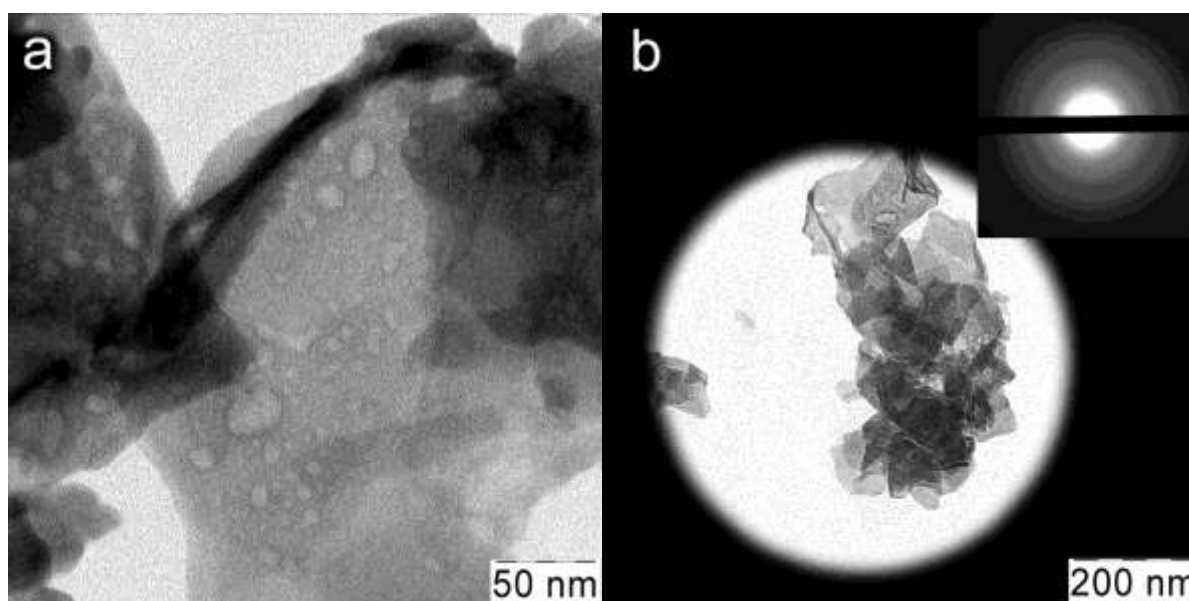


Рис. 109. Данные ПЭМ (a) и электронной дифракции (b) образца **B-LYN**, полученного путем гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси, содержащей ГМТА, хлорид иттрия и  $K_2V_{12}H_{12}$ .

Образование соединения иттрия с высоким содержанием бора подтверждают данные спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СПЭЭ) и элементного анализа. Спектр возбуждения через край К-полосы бора содержит два перехода  $1s \rightarrow \pi^*$  (193 эВ) и  $1s \rightarrow \sigma^*$  (~200 эВ), характеристических для атома бора (рис. 110) [335]. Данные химического анализа подтверждают образования соединения иттрия с высоким содержанием бора. Содержание иттрия и бора по данным ИСП-МС в **B-LYH** составило 44.9 % (масс) и 7.71 % (масс), соответственно. Это соответствует мольному соотношению  $Y:B = 1:1.4$  (0.72) и  $Y:B_{12}H_{12} = 1:0.12$  (8.33), т.е. в среднем одному аниону  $B_{12}H_{12}^{2-}$  на элементарную ячейку слоистого гидроксохлорида иттрия (8 атомов иттрия на ячейку). Соотношение  $Y:Cl$  по данным РСМА составляет 25:1. Исходя из приведенных данных, состав **B-LYH** будет  $Y_2(OH)_{5.46}(B_{12}H_{12})_{0.23}Cl_{0.08} \cdot 4.96H_2O$ .

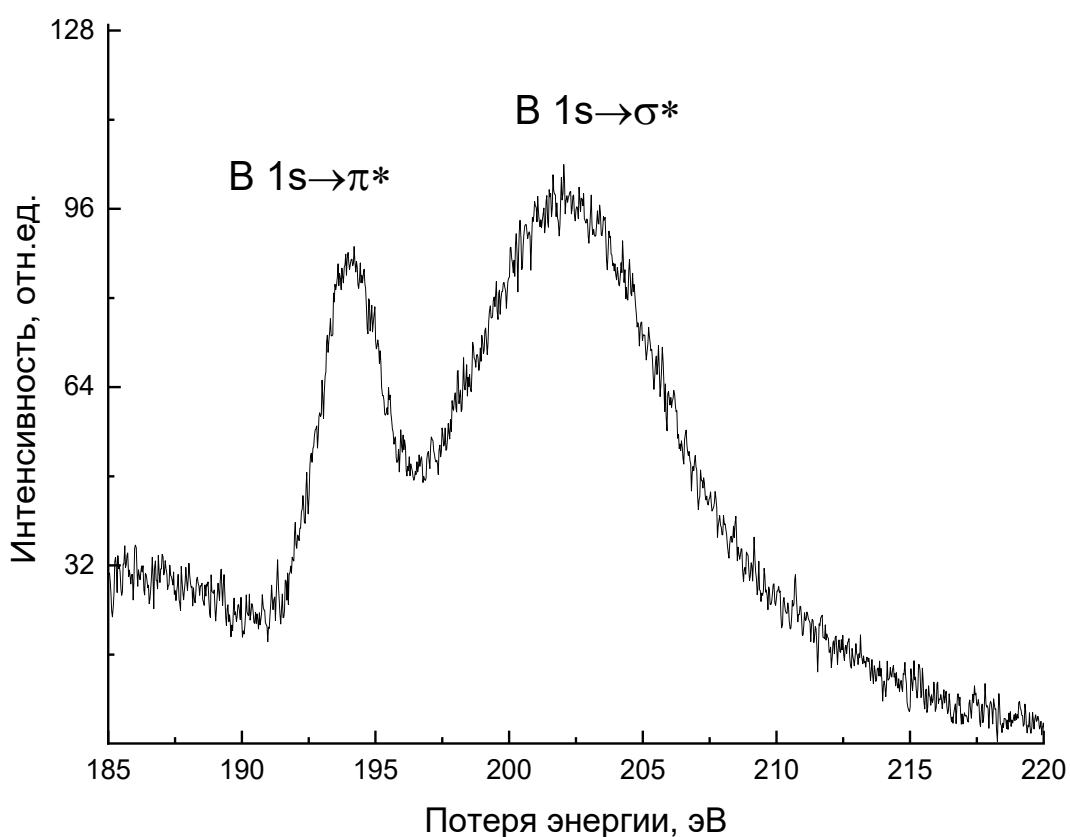


Рис. 110. Спектр характеристических потерь энергии электронов для образца **B-LYH**.

Соли *клозо*-додекаборат-аниона с различными металлами обладают высокой термической стабильностью. Например,  $Cs_2[B_{12}H_{12}]$  не разлагается вплоть до 810 °С [332]. Из данных термического анализа для  $K_2B_{12}H_{12}$  (рис. 111) можно видеть, что значительного изменения массы образца не наблюдается вплоть до 900 °С. Аналогично **Cl-LYH**, для **B-LYH** наблюдаются две стадии разложения в диапазоне до ~500°С, связанные с удалением

физически связанной воды и воды из межслоевого пространства ( $\sim 110^\circ\text{C}$ ), а также химически связанной воды ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), при удалении которой происходит разрушение слоистой структуры и образование оксидной фазы. Выше  $500^\circ\text{C}$  для **V-LYH** наблюдается набор массы, по-видимому, связанный с окислением  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  кислородом воздуха внутри оксидной матрицы, что также подтверждает образование слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного анионами  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ . Отметим несоответствие содержания воды в **V-LYH**, определенного из данных термического анализа ( $2.4\text{H}_2\text{O}$ ) и химического анализа ( $4.96\text{H}_2\text{O}$ ). Заниженное содержание физически связанной воды по данным термического анализа можно объяснить наличием неучтенной химически-связанной воды, которую определяет химический анализ. Наличие такой воды можно объяснить в предположении, что в процессе синтеза **V-LYH** анион  $\text{V}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  переходит в анион состава  $\text{V}_{12}\text{H}_{(12-n)}\text{OH}_n^{2-}$ . Так, в литературе сообщается, что *клозо*-додекаборат гидроксония в гидротермальных условиях ( $150^\circ\text{C}$ ) гидролизует с образованием  $\text{V}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}^{2-}$  [332].

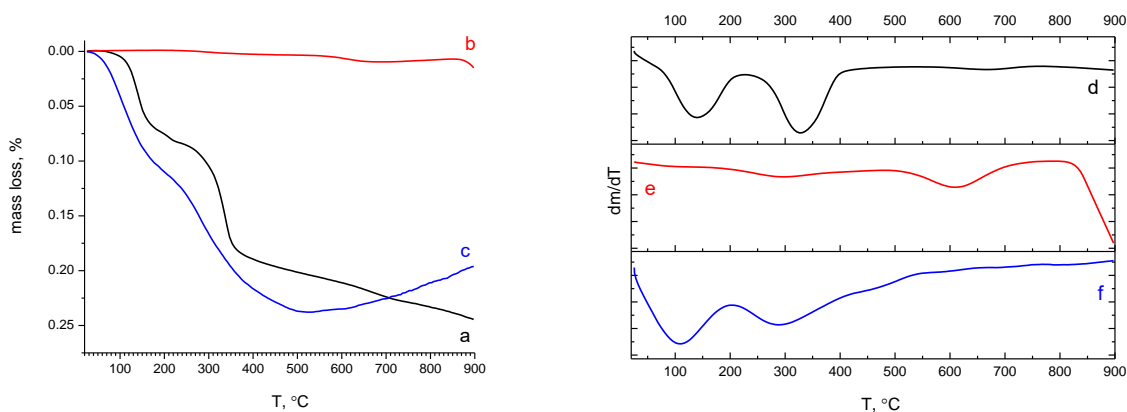


Рис. 111. Данные термического (a-c) и дифференциального термического (d-f) анализа для образцов **CI-LYH** (a, d),  $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{H}_{12}$  (b, e) и **V-LYH** (c, f).

Для определения характера связывания  $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  в слоистом гидроксиде иттрия были проведены исследования полученного соединения методами рентгеновской фотоэлектронной (рис. 112) и ИК-спектроскопии (таблица П20, Приложение 1). В области 154–164 эВ фотоэлектронного спектра для **CI-LYH** и **V-LYH** наблюдаются полосы  $\text{Y}3d$  ( $\text{Y}3d_{3/2}$  и  $\text{Y}3d_{5/2}$  спин-орбитальные компоненты), положение которых зависит от ближнего окружения катиона иттрия. Для **V-LYH** энергия связи незначительно сдвинута (на  $\sim 0,5$  эВ) в область больших значений по сравнению со значениями для **CI-LYH** (157.8 и 157.3 эВ для  $3d_{5/2}$ ). Мы предполагаем, что прямая координация аниона  $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  к катиону иттрия отсутствует, и взаимодействие между анионом  $[\text{V}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  и основными слоями слоистого гидроксида иттрия осуществляется посредством диводородных связей через

гидроксогруппы, связанные с катионом иттрия ( $B_{12}H_{11}-H \cdots HO-Y$ ) [336–338]. Это предположения подтверждается сдвигом на  $\sim 0.5$  эВ энергии полосы  $O 1s$  в область больших значений для **B-LYH** по сравнению с **Cl-LYH** (рис. 112). Значимых отличий в энергии связывания атома бора у *клозо*-додекабората калия (187.3 эВ) и **B-LYH** (187.5 эВ) не наблюдается.

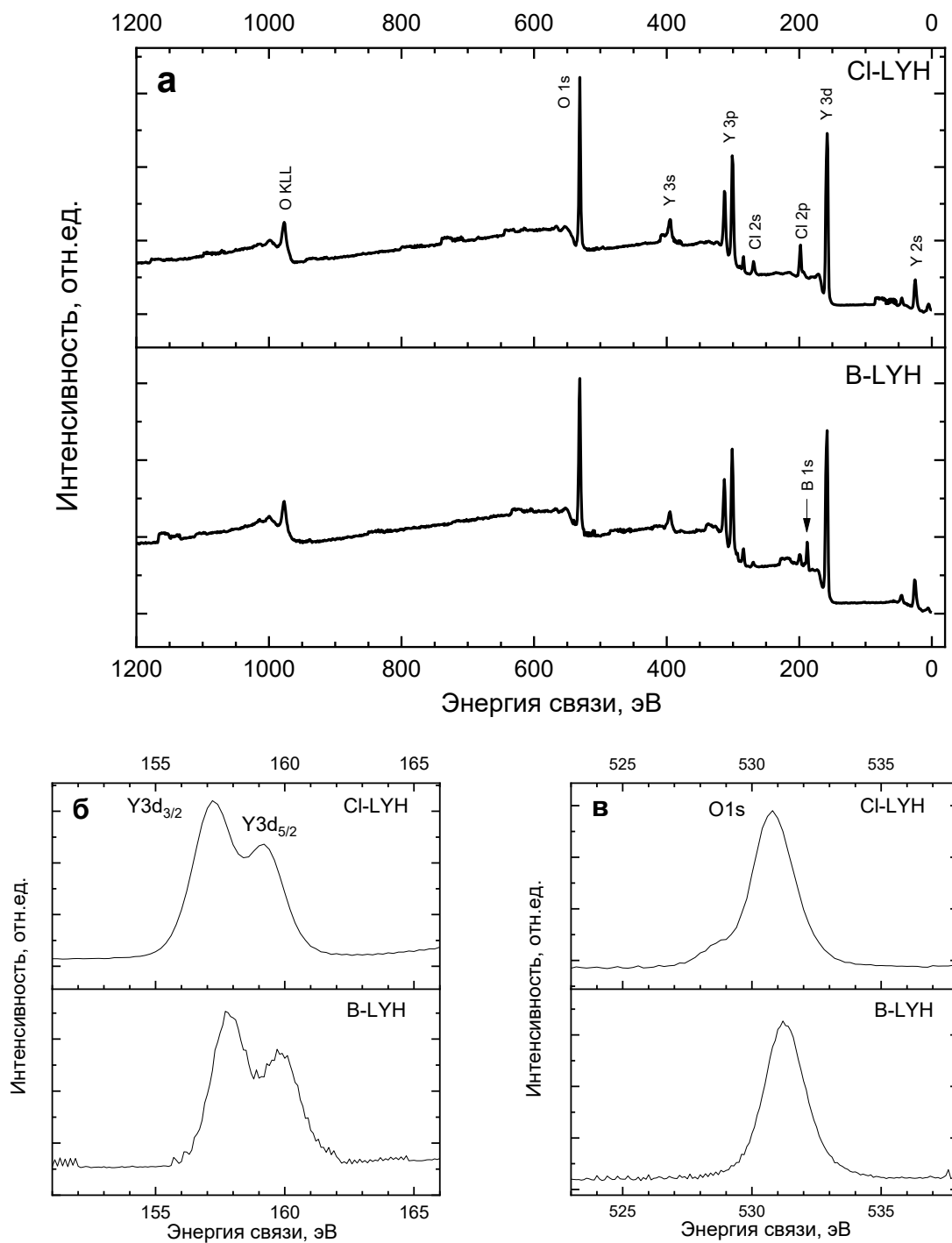


Рис. 112. Спектры РФЭС: (а) обзорные, высокого разрешения вблизи краев полос поглощения (б)  $Y 3d$  и (в)  $O 1s$  (с) в образцах **Cl-LYH** и **B-LYH**.



Согласно данным ИК-спектроскопии (таблица П20, Приложение 1), помимо характерных для слоистого гидроксида ОН-колебаний, у **B-LYH** наблюдаются валентные В-Н и скелетные  $B_{12}H_{12}^{2-}$  колебания [332]. Уменьшение интенсивности полос скелетных колебаний с максимумами при 1062, 1023  $cm^{-1}$  для **B-LYH** по сравнению с  $K_2B_{12}H_{12}$  связано с поляризацией кластерного остова  $B_{12}$  [332]. Это свидетельствует об интеркаляции *клозо*-додекаборат-аниона в структуру слоистого гидроксида иттрия. Расщепление полосы валентных колебаний В-Н (2484, 2384 and 2350  $cm^{-1}$ ) в **B-LYH** в сравнении с  $K_2B_{12}H_{12}^{2-}$  (2477  $cm^{-1}$ ) свидетельствует об образовании диводородных связей аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с остовными слоями слоистого гидроксида иттрия [339].

Таким образом, предложен и реализован принципиально новый подход к получению слоистых борсодержащих твердофазных материалов, в основе которого лежит процесс интеркаляции кластерного анионов бора в межслоевое пространство слоистых гидроксидов. С помощью предложенного подхода получен слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный *клозо*-додекаборат-анионом, с предполагаемым составом  $Y_2(OH)_{5.46}(B_{12}H_{12})_{0.23}Cl_{0.08} \cdot 4.96H_2O$ . Показано, что в конечном продукте сохраняется структура как самой слоистой матрицы, так и кластера бора, который связывается с остовными слоями посредством диводородных связей.

### **3.6. Химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ**

Помимо интеркаляции анионов в СГ РЗЭ, активно исследуются различные способы химической модификации СГ РЗЭ для изменения их микроструктуры (например, эксфолиации) или получения других функциональных соединений РЗЭ (например, фторидов). Создание новых методов химической модификации СГ РЗЭ позволяет расширить возможности СГ РЗЭ как элемента «химического конструктора» полифункциональных материалов с заданными свойствами. В данном разделе будет рассмотрено взаимодействие СГ РЗЭ с формамидом, пероксидом водорода или сверхкритическим  $CO_2$  как новый способ химической модификации слоистых гидроксидов РЗЭ.

#### **3.6.1. Взаимодействие с формамидом**

Как правило, расслаивание (эксфолиацию) предварительно интеркалированных додецилсульфат-анионами СГ РЗЭ проводят диспергированием в формамиде [236], описаны также методики эксфолиации в воде [128], бутаноле [230] и толуоле [175]. Диспергирование суспензий СГ РЗЭ в формамиде (0.5–3 г/л) приводит к увеличению базального межплоскостного расстояния до ~35 Å за счет проникновения молекул

формамида в межслоевое пространство СГ РЗЭ, и, в конечном итоге, к расщеплению слоев и образованию коллоидных растворов 2D частиц с выходом до 50% [236]. Толщина получаемых 2D частиц составляет 16-17 Å, что превышает кристаллографическую толщину металл-гидроксидного слоя (9.3 Å) из-за присутствия додецилсульфат-анионов на их поверхности. Эксфолиацию в формамиде предложено использовать для получения коллоидных растворов СГ РЗЭ с заданными люминесцентными характеристиками [135,136,197,207,208].

С точки зрения практического применения важнейшей характеристикой коллоидных растворов является их долговременная стабильность (включая химическую и агрегативную стабильность компонентов коллоидной системы). Анализ литературы показал, что вопрос долговременной (более нескольких суток) стабильности дисперсий СГ РЗЭ в формамиде и других полярных растворителях остается неисследованным. В то же время известно, что при относительно невысоких температурах формаamid гидролизует с заметной скоростью [340,341] с образованием реакционноспособных соединений (в частности, муравьиной кислоты), которые могут вступать во взаимодействие со СГ РЗЭ.

В данном разделе выполнен анализ долговременной стабильности дисперсий в формамиде слоистых гидроксидов иттрия, гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-анионом, и установлены состав и структура образующихся при этом соединений.

На рис. 113 показан внешний вид продуктов взаимодействия СГ иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом (**Y9\_DS**), с формаamidом под действием ультразвуковой обработки. Если свежеприготовленная суспензия (рис. 113а) демонстрирует эффект Тиндаля, указывающий на образование коллоидных частиц в процессе эксфолиации, то в аналогичной суспензии, выдержанной в течение месяца (рис. 113б), эффект Тиндаля отсутствует, и образуются одиночные крупные (0.1–0.5 мм) бесцветные кристаллы (рис. 113б). Данные наблюдения однозначно указывают на то, что при контакте формамида со слоистым гидроксидом иттрия, интеркалированным додецилсульфат-ионом, происходит их химическое взаимодействие. Динамику растворения коллоидных частиц слоистого гидроксида иттрия можно отслеживать по данным динамического рассеяния света (рис. 113в). Интенсивность рассеяния света суспензиями со временем постепенно уменьшается, что указывает на уменьшение концентрации коллоидных частиц [342]. Через месяц интенсивность рассеяния уменьшилась примерно на порядок. Отметим, что двукратное уменьшение интенсивности рассеяния света наблюдается уже через трое суток хранения суспензии.

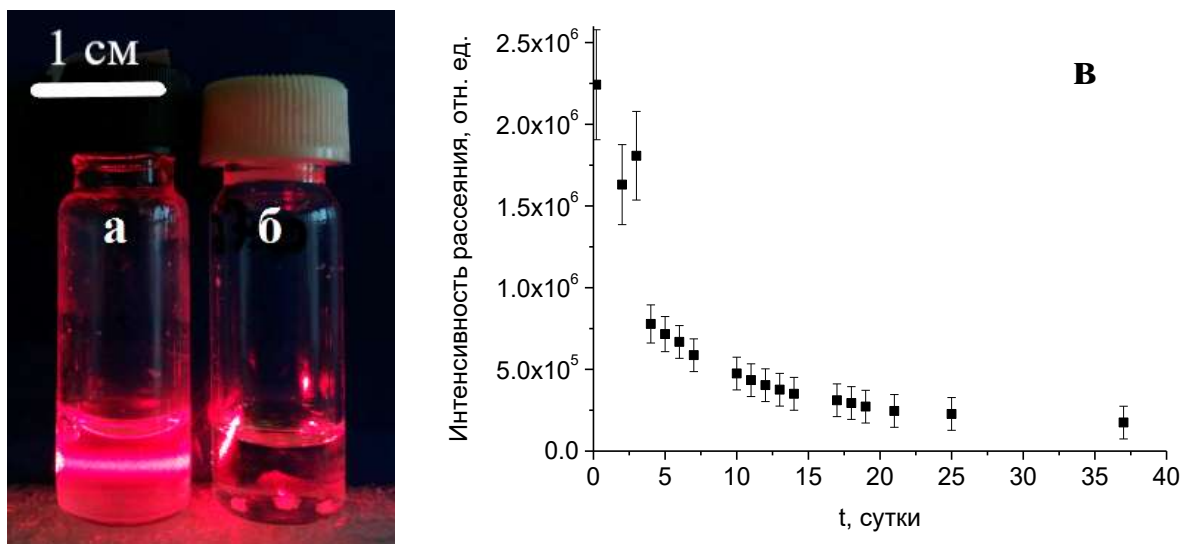


Рис. 113. Вид дисперсии образца **Y9\_DS** в формамиде: (а) через сутки с момента приготовления, (б) через месяц. (в) Зависимость интенсивности рассеяния суспензии ДДС-содержащего СГ иттрия в формамиде от времени.

Кристаллы соединения **2**, образовавшиеся в суспензии в формамиде слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, были проанализированы методом рентгеноструктурного анализа (см. рис. 114 и табл. П21 в Приложении 1). Было установлено, что их кристаллическая структура соответствует сольватированному формамидом формиату иттрия состава  $Y(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)$ , изоструктурному ранее описанным сольватированным формамидом формиатам эрбия и диспрозия [238] и кристаллизующемуся в моноклинной сингонии (пр. гр.  $C2$ ,  $a = 11.2697(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0632(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5440(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.097(1)^\circ$ ,  $V = 492.24(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ).

В 2015 г. была опубликована работа Самарасекере с соавторами [343], описывающая взаимодействие гидратированных нитратов РЗЭ и оксидов РЗЭ с формамидом при температурах 50-100 °С. Среди продуктов взаимодействия авторами работы были выделены и описаны новые структуры состава  $Ln(HCOO)_3 \cdot (HCONH_2)_2$  ( $Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb$  и  $Lu$ ). Отметим, что полученные нами кристаллографические данные для  $Y(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)$  статистически более значимые.

Координационная сфера РЗЭ в указанных соединениях представляет собой 8-вершинный полиэдр (квадратную антипризму), образованный атомами кислорода от шести формиат-ионов и двух молекул формамида. Формиат-ионы в элементарной ячейке занимают две неэквивалентных позиции и являются мостиковыми лигандами по отношению к катионам иттрия, соединяющими полиэдры  $[YO_8]$  в трехмерный каркас.

Отметим, что в металлоорганическом каркасе можно выделить два типа каналов (в направлениях  $b$  и  $c$ ), в которых находятся молекулы формамида, координированные с катионами иттрия.

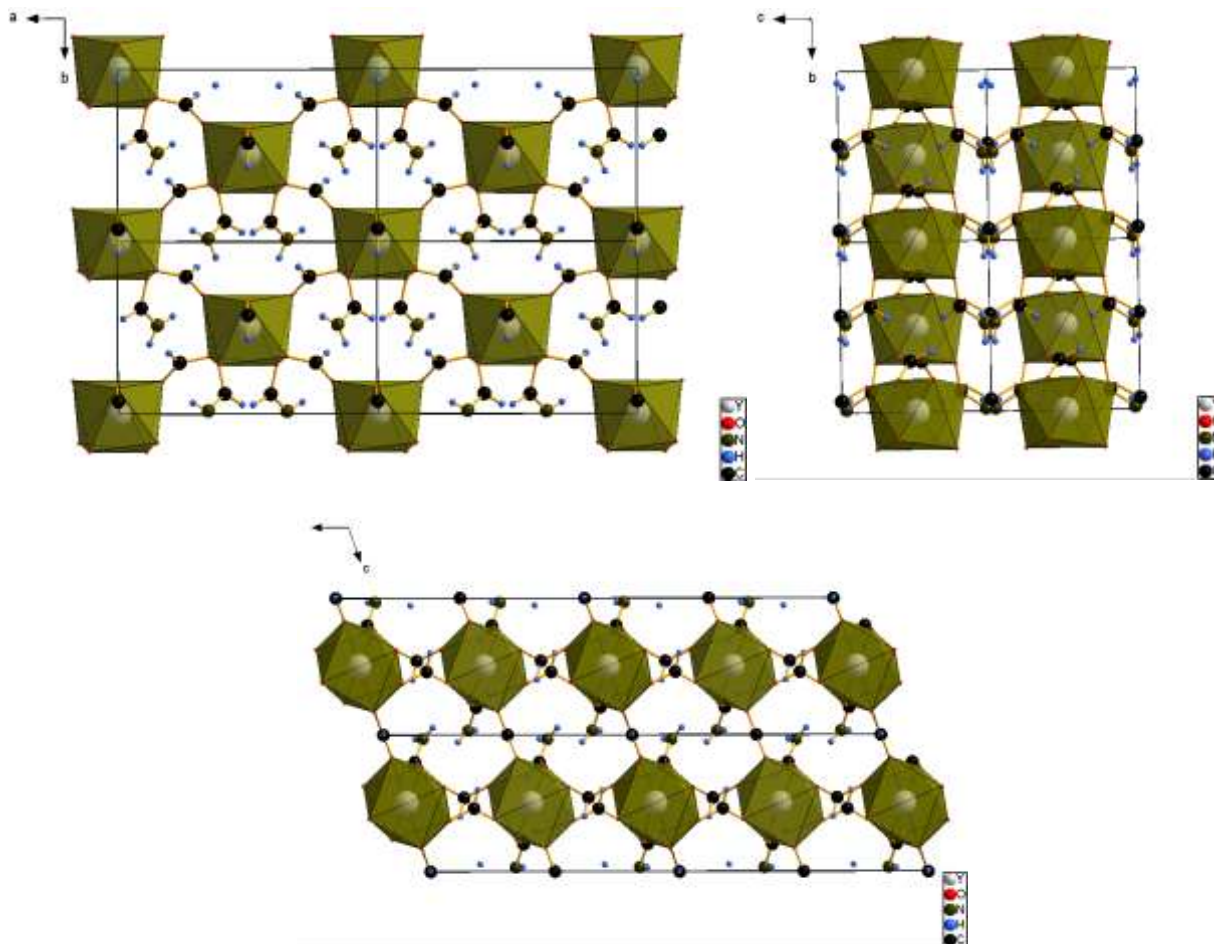


Рис. 114. Структура  $[Y(HCOO)_3] \cdot 2(HCONH_2)$  в направлениях  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

Аналогичным образом, кристаллы образовались в суспензиях слоистых гидроксидов гадолиния и европия, интеркалированных додецилсульфат-ионами (образцы **Gd10Cl\_DS** и **EuCl<sub>a</sub>\_DS**). На рис. 115а-в представлены порошковые дифрактограммы полученных соединений **3** и **4** в сравнении с дифрактограммой соединения **2**, полученного из формамидной суспензии образца **Y9\_DS**. Анализ дифракционных данных указывает на изоструктурность полученных соединений. Таким образом, слоистые гидроксиды европия и гадолиния, как и слоистый гидроксид иттрия, взаимодействуют с формамидом с образованием соответствующих формиатов, сольватированных формамидом. В таблице П22 (Приложение 1) приведены уточненные параметры кристаллической решетки полученных соединений. Из рис. 115г следует, что объем элементарной ячейки формиатов РЗЭ, сольватированных формамидом, линейно возрастает с увеличением радиуса катиона РЗЭ (для КЧ 8 [344]), что дополнительно подтверждает изоструктурность этих соединений.

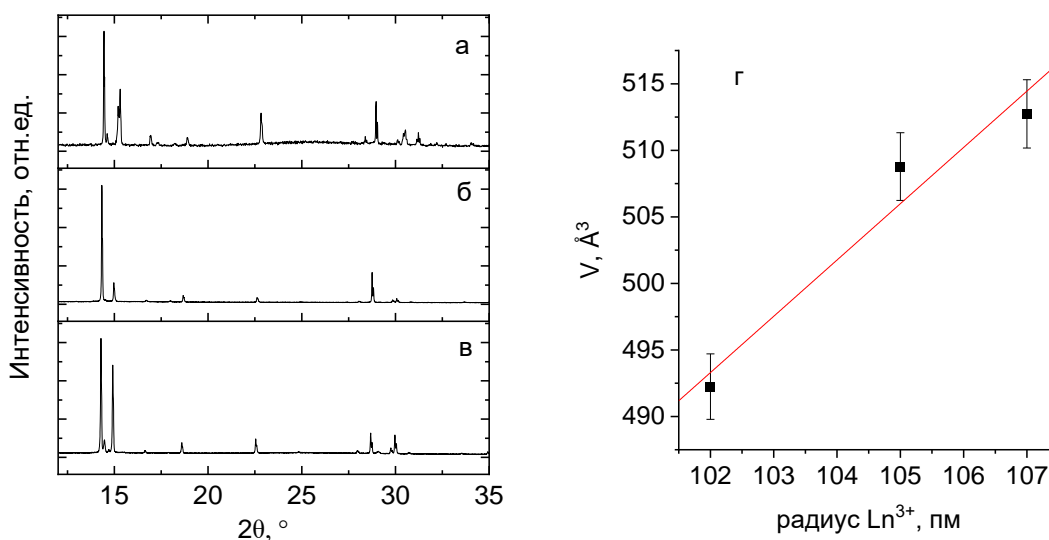


Рис. 115. Рентгенограммы продуктов взаимодействия с формамидом слоистых гидроксидов (а) иттрия, (б) гадолиния и (в) европия, интеркалированных додецилсульфат анионом. (г) Изменение объема элементарной ячейки  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$  вдоль ряда  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu}$ .

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что взаимодействие с формамидом слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных додецилсульфат-анионом, протекает по следующей схеме:



где DS – додецилсульфат-анион,  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$  и  $\text{Eu}$ . Ключевым компонентом, обуславливающим возможность гидролиза формамида и разрушения дисперсий слоистых гидроксидов РЗЭ в формамиде, по-видимому, является вода, находящаяся в межслоевом пространстве СГ РЗЭ. Отметим, что процесс гидролиза формамида в отсутствие соединений РЗЭ хорошо известен из литературы, предложено несколько механизмов его реализации [343].

### 3.6.2. Взаимодействие с $\text{H}_2\text{O}_2$

В литературе пероксид водорода используют для получения графена [345], эксфолиации слоистых силикатов (слюд) [346], а также получения пористых частиц слоистых двойных гидроксидов [347]. Для слоистых двойных гидроксидов известны стабильные пероксопроизводные, образующиеся в результате реакции гетерофазного ионного обмена между СДГ и концентрированными растворами или парами пероксида водорода [348].

Сведения об аналогичных соединениях для СГ РЗЭ в литературе отсутствуют, кроме того, крайне немногочисленны сведения и о перекисных соединениях иттрия. Так, в литературе упоминается о получении гидратированного пероксида иттрия состава  $Y_4O_9 \cdot nH_2O$  [281] и гидропероксокарбоната иттрия [349]. По нашему мнению, пероксопроизводные СГ РЗЭ представляют особый интерес в связи с тем, что пероксогруппы, входящие в их состав, могут легко разлагаться при повышенных температурах, приводя к получению ультрадисперсных порошков оксида иттрия. В данном разделе будет описан синтез и исследование физико-химических свойств пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия (СГИ).

На рис. 116а,б представлены результаты рентгенофазового анализа образца гидроксонитрата иттрия **YD8**, а также продукта его взаимодействия с 12% раствором пероксида водорода. Можно видеть, что обработка пероксидом водорода приводит к аморфизации исходного соединения, что может быть связано с его частичным растворением под действием пероксида водорода ( $pH < 3$ ) и разупорядочением металл-гидроксидных слоев. Из рис. 116б также следует, что положение рефлекса 002 для продукта взаимодействия СГИ и пероксида водорода, смещено в область меньших углов. Указанный эффект не может быть объяснен только вхождением пероксогрупп в межслоевое пространство СГИ, поскольку ионные радиусы пероксид-анионов и  $NO_3$  достаточно близки и составляют 1.7 и 1.8 Å, соответственно [350]. Возможно, вместе с пероксид-анионом в межслоевое пространство СГИ входит также большое количество воды, либо увеличивается гофрированность металл-гидроксидных слоев, а значит и их толщина.

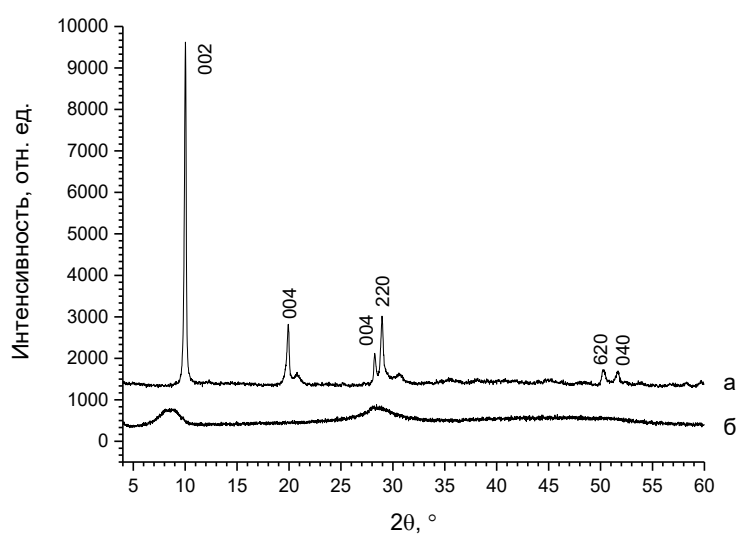


Рис. 116. Результаты рентгенофазового анализа слоистого гидроксонитрата иттрия до (а) и после (б) обработки 12% водным раствором  $H_2O_2$ .

По данным перманганатометрического титрования, в результате обработки СГИ растворами пероксида водорода, вне зависимости от их концентрации в диапазоне 12-87 %, образуется достаточно стабильное соединение, содержащее 6.7 масс. % активного (перекисного) кислорода. Отметим, что данная величина в  $\sim 2.5$  раза меньше, чем расчетное значение для гипотетического пероксида иттрия состава  $Y_2(O_2)_3$ . Анализ кинетики разложения полученного нами пероксосоединения показал, что скорость его распада при хранении в закрытой емкости при температуре  $8 \pm 1^\circ C$  составляет около 0.05 % активного кислорода в сутки.

ИК-спектры исходного образца СГИ и продуктов его взаимодействия с водными растворами  $H_2O_2$  различной концентрации представлены на рис. 117 и в табл. П23 (см. Приложение 1).

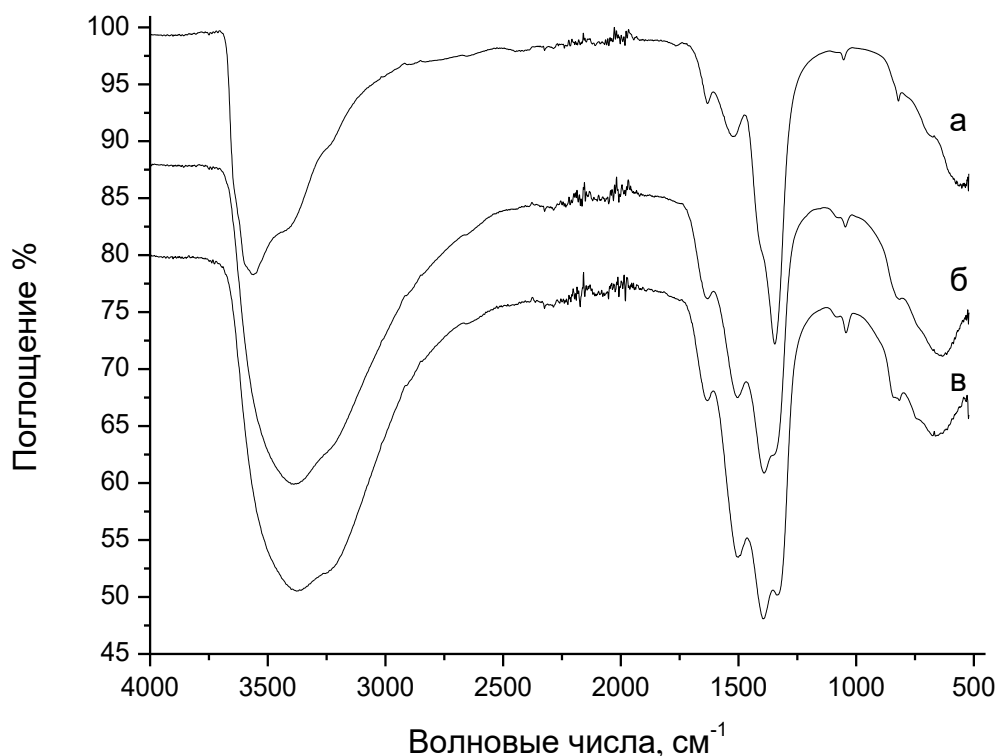


Рис. 117. ИК-спектры слоистого гидроксонитрата иттрия (а) и продуктов его обработки водными растворами пероксида водорода различной концентрации (б – 12%  $H_2O_2$ , в – 87%  $H_2O_2$ ).

ИК-спектры поглощения пероксосоединений практически идентичны и не зависят от исходной концентрации раствора пероксида водорода. Полосы при  $1395\text{ см}^{-1}$  отвечают деформационным колебаниям гидропероксогрупп  $\delta(OOH)$ . Несмотря на то, что валентные

колебания пероксидной связи  $\nu(\text{O}-\text{O})$  неактивны в ИК-спектрах поглощения, они проявляются в виде малоинтенсивной полосы при  $\sim 846 \text{ см}^{-1}$ . Полосы в области  $1400-1600 \text{ см}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям нитратных групп. Полосы поглощения, характерные для карбонатных групп (табл. П23 в Приложении 1), присутствуют в спектрах в связи с наличием в исходном соединении примеси карбонатных соединений иттрия.

Наличие полос поглощения карбонат-ионов в продуктах взаимодействия СГИ и пероксида водорода, и их отсутствие в исходном соединении, по-видимому, связано с меньшей растворимостью карбонатных соединений иттрия в кислых растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению с основной фазой СГИ. В результате в ходе взаимодействия происходит увеличение относительного содержания карбоната в продуктах реакции.

Отметим также, что полосы валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  у пероксопроизводных соединений иттрия являются более размытыми по сравнению с исходным образцом СГИ, что косвенно подтверждает предположение о разупорядочении металл-гидроксидных слоев в ходе взаимодействия СГИ с пероксидом водорода. Кроме того, по-видимому, это разупорядочение происходит как относительно соседних слоев, так и внутри слоя, что можно проследить по сдвигу валентных колебаний  $\text{Y}-\text{O}$  в длинноволновую область спектра.

На рис. 118 приведены спектры комбинационного рассеяния полученных образцов (см. табл. П24, Приложение 1). В спектрах продуктов взаимодействия СГИ с 12% и 87% растворами пероксида водорода присутствуют линии валентных колебаний нитратной группы, характерные для исходного СГИ (при  $1048-1054 \text{ см}^{-1}$ ), и появляются линии при  $1084$  и  $1088 \text{ см}^{-1}$ , отнесенные нами к колебаниям карбонатных групп [285].

Смещение линий валентных колебаний пероксидной связи к  $811$  и  $829 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КР пероксопроизводных СГИ относительно линии  $\nu(\text{O}-\text{O})$  чистого пероксида водорода ( $880 \text{ см}^{-1}$  для жидкого и кристаллического  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) составляет  $69$  и  $51 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Такой батохромный сдвиг может быть вызван небольшим увеличением длины  $\text{O}-\text{O}$  (на  $0.02-0.03 \text{ \AA}$ ) в пероксопроизводном СГИ по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}_2$  [351]. Также смещению линии  $\nu(\text{O}-\text{O})$  связывают с координацией одного из кислородов связи с атомом металла или металлоида. Так, линия  $\nu(\text{O}-\text{O})$  сдвигается до значений  $872$  и  $844 \text{ см}^{-1}$  для пероксогермоната калия [351] и пероксотеллурата аммония [352], соответственно.

Малоинтенсивная линия в области  $\sim 750 \text{ см}^{-1}$ , возможно, соответствует деформационным колебаниям  $\delta(\text{Y}-\text{O}-\text{O})$  либо валентным колебаниям  $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ . Линии  $\nu(\text{O}-\text{O})$  в спектрах КР лежат в низкочастотной области, характерной для пероксидного иона  $\text{O}_2^{2-}$  ( $830-840 \text{ см}^{-1}$ ). Например, в спектре КР пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (радиусы ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  по Гольдшмидту одинаковы и составляют  $1.06 \text{ \AA}$ ) присутствует линия при  $830 \text{ см}^{-1}$  [353].



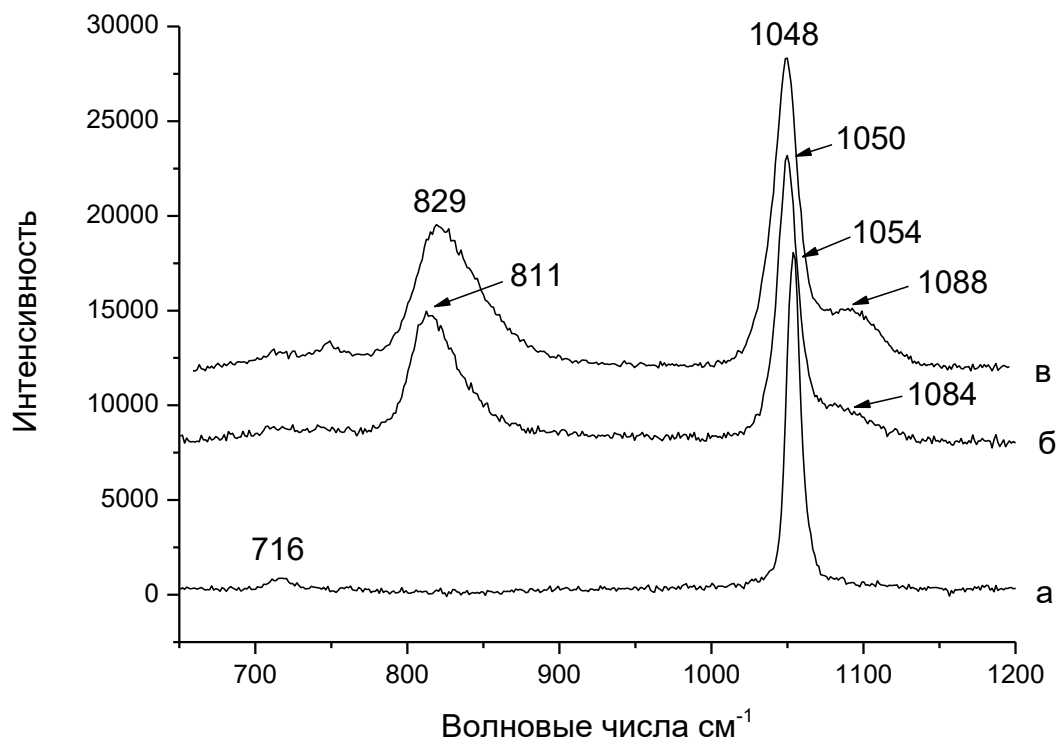
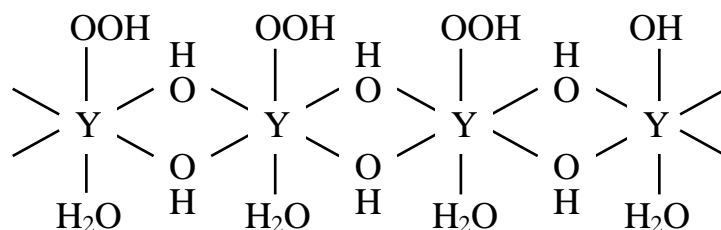


Рис. 118. Спектры КР слоистого гидроксонитрата иттрия (а) и продуктов его обработки водными растворами пероксида водорода различной концентрации (б-12%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в-87%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

При образовании пероксопроизводных СГИ возможно частичное замещение гидроксильных групп в слоях СГИ на гидропероксогруппы:



с образованием гидропероксопроизводного, либо замещение молекул воды, координированных с ионами иттрия, на молекулы пероксида водорода с образованием пероксосольвата. В то же время, линия, отвечающая колебаниям «свободного»  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\sim 860 \text{ см}^{-1}$ ), на спектрах отсутствует, что позволяет исключить наличие в продукте реакции пероксосольватов. Схожие процессы образования пероксопроизводных и пероксосольватов в результате взаимодействия гидроксидов металлоидов с водными растворами пероксида водорода описаны для германия и теллура [354].

С учетом вышесказанного, наиболее вероятным представляется одновременное присутствие в продукте взаимодействия СГИ и пероксида водорода двух типов пероксогрупп: гидропероксо- ( $\text{HO}_2^-$ ), входящих в координационную сферу ионов  $\text{Y}^{3+}$ , либо находящихся в межслоевом пространстве СГИ, и пероксо- ( $\text{O}_2^{2-}$ ), возможно, играющих роль мостиковых лигандов.

Нагрев пероксопроизводных СГИ в политермическом режиме со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  приводит сначала к разложению пероксидов и удалению физически связанной воды (при  $\sim 100^\circ\text{C}$ ), а затем к термолизу нитрат содержащих соединений иттрия до оксида иттрия ( $< 600^\circ\text{C}$ ). В результате быстрого нагрева образцов пероксопроизводных СГИ до  $580^\circ\text{C}$  указанные процессы протекают практически одновременно, что позволило нам получить ультрадисперсный оксид иттрия (PDF2 41-1105). На рис. 119 приведены рентгенограммы образцов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных в результате термической обработки исходного СГИ и СГИ, подвергнутого обработке 87%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при  $580^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Размер ОКР для соответствующих образцов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , рассчитанный по формуле Шеррера, составил 13 и 6 нм, что значительно меньше размеров частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , получаемых традиционным термоллизом нитратов или карбонатов иттрия [355,356].

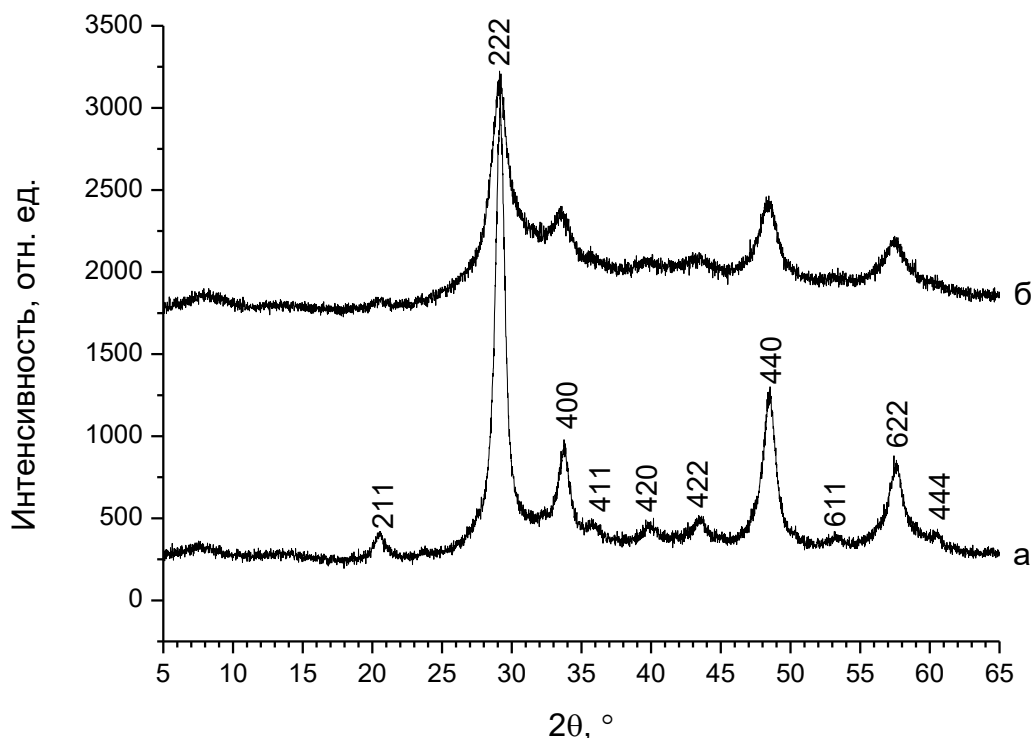


Рис. 119. Результаты рентгенофазового анализа продуктов отжига СГИ (а) и обработанного 87%  $\text{H}_2\text{O}_2$  СГИ (б) при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 мин.

Микроструктура оксида иттрия, полученного из пероксопроизводного СГИ, также существенно отличается от микроструктуры продукта, полученного из исходного СГИ (рис. 120). В ходе термолиза СГИ форма и размер индивидуальных частиц практически не изменяется, и они представляют собой гексагональные пластинки с латеральным размером 2-3 мкм и толщиной ~100 нм. При термолизе пероксопроизводного СГИ происходит полное разрушение пластинчатых частиц с образованием нитевидных структур. Указанные различия в микроморфологии продуктов термолиза подтверждают химическое взаимодействие пероксида водорода и СГИ.

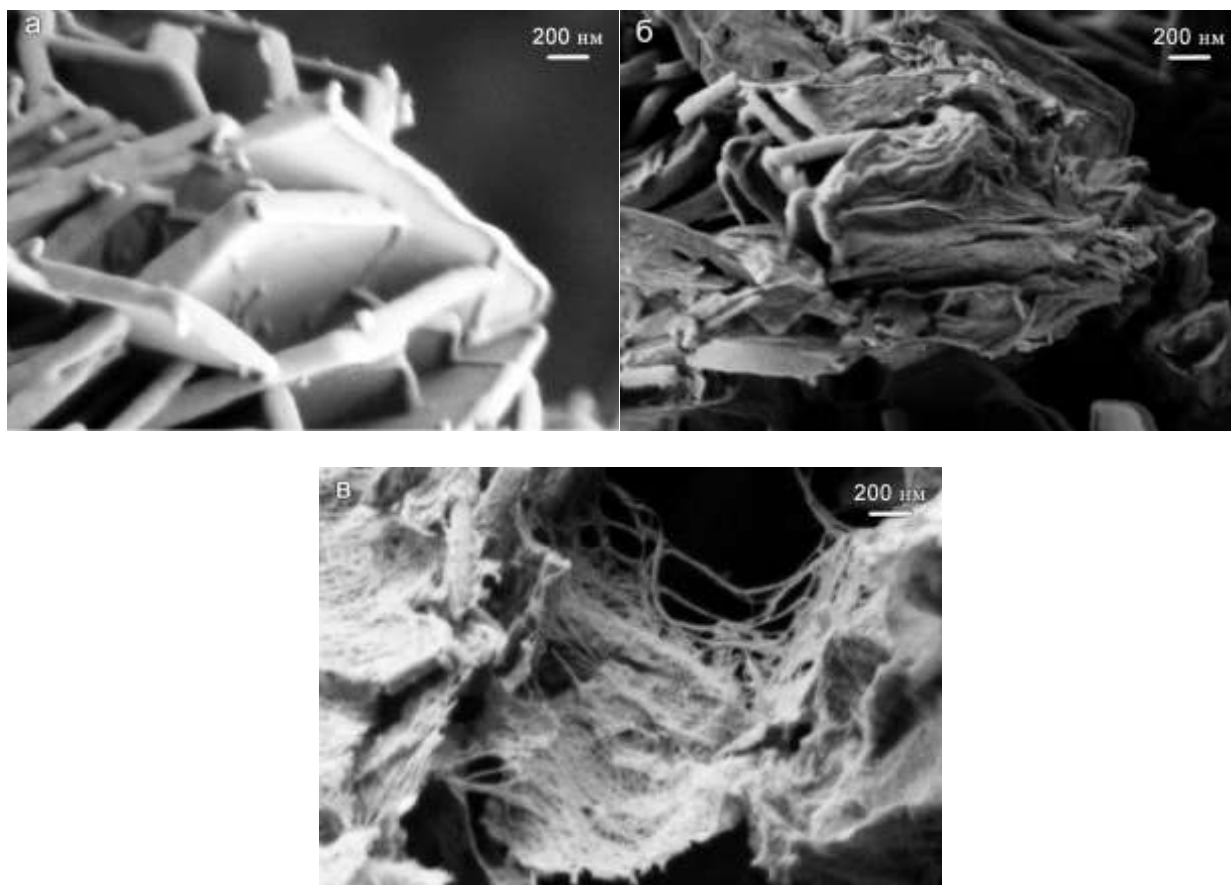


Рис. 120. Микрофотографии порошков оксида иттрия, полученных отжигом при 580°C из исходных образцов СГИ (а) и порошков СГИ, обработанных 12% (б) и 87% (в)  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Таким образом, при взаимодействии СГИ с пероксидом водорода происходит формирование достаточно устойчивого пероксопроизводного, содержащего 6.7% активного кислорода, который присутствует в составе этого соединения в виде гидропероксидных ( $\text{HO}_2^-$ ) и пероксидных ( $\text{O}_2^{2-}$ ) групп. Термическое разложение пероксопроизводного СГИ при 580°C приводит к получению ультрадисперсного (6–13 нм) оксида иттрия с частицами нитевидной формы.

### 3.6.3. Взаимодействие слоистого гидроксида иттрия со сверхкритическим CO<sub>2</sub>

Сверхкритическая (с/к) обработка является эффективным способом увеличения межслоевого расстояния слоистых материалов благодаря низким рабочим температурам, управляемой плотности сверхкритических флюидов, а также возможности дополнительного воздействия на систему, например ультразвукового [357]. В отдельных случаях обработка сверхкритическим флюидом позволяет полностью расщеплять слоистый материал, например, графит до графена [358]. Существуют два основных подхода к использованию сверхкритических флюидов для эксфолиации слоистых материалов [359]. В первом используются так называемые «жидкостные» флюиды, т.е. вещества, которые при нормальных условиях являются жидкостями – диметилформамид, N-метилпирролидон, изопропанол и т.д. Эти флюиды характеризуются высокими критическими параметрами, и эксфолиация при использовании данного подхода проводится при высоких температурах (>200°C). Перевод в сверхкритическое состояние в данном случае нужен для ускорения проникновения флюида в межплоскостное пространство. Собственно, эксфолиация нередко происходит не в ходе выдержки слоистого материала в среде флюида в сверхкритических условиях, а при последующем его охлаждении. Способ и скорость охлаждения являются крайне важными параметрами процесса [360], что создаёт определённые трудности при масштабировании данного метода. Этот способ позволяет достичь более высокой производительности по сравнению с жидкостной эксфолиацией с использованием аналогичных растворителей, но не решает проблем, связанных с высокотемпературным воздействием и использованием токсичных растворителей.

Второй способ основан на использовании т.н. «газовых» флюидов, т.е. веществ, в нормальных условиях являющихся газами. В подавляющем большинстве случаев для реализации этого способа используется диоксид углерода. В этом подходе основной упор делается на резком сбросе давления и распылении суспензии после выдержки в сверхкритическом флюиде [359,361]. В ходе выдержки флюид проникает в слоистую структуру, а при распылении резко расширяется, переходит в газовую фазу и улетучивается, что приводит к увеличению межслоевого расстояния либо эксфолиации материала с получением сухого порошка, свободного от растворителя. Такой подход называют быстрым расширением сверхкритических суспензий (англ. RESS – rapid expansion of supercritical suspensions) и позволяет эксфолировать графит [359], дисульфид молибдена MoS<sub>2</sub> [357] и нитрид бора BN [357]. В данном разделе впервые будет описано использование RESS-метода для увеличения межслоевого расстояния слоистых гидроксидов металлов.

Слоистый гидроксонитрат иттрия ( $Y_{10}Nc$ ) и продукты его ионного обмена с додецилсульфатом, олеатом и стеаратом натрия были подвергнуты сверхкритической обработке в течение 90 мин. При выдержке интеркалированного слоистого гидроксида иттрия в сверхкритическом  $CO_2$  молекулы последнего диффундируют в межслоевое пространство, а при последующем резком сбросе давления и распылении суспензии в приёмный сосуд, объем находящегося в межслоевом пространстве  $CO_2$  расширяется, что приводит к увеличению межслоевого пространства слоистого гидроксида иттрия.

В результате RESS-обработки слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфатом, сверхкритическим  $CO_2$  при давлении 75-200 бар наблюдалось значительное уменьшение (в  $\sim 2-3$  раза) насыпной плотности порошка. В случае сверхкритической обработки гидроксонитрата иттрия, а также продуктов его ионного обмена с водными растворами олеата и стеарата натрия, изменения насыпной плотности не наблюдалось. Возможно, с/к  $CO_2$  не проникает в межслоевое пространство слоистого гидроксида иттрия, содержащего нитрат-, олеат- или стеарат-анионы, из-за плотной упаковки этих анионов. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа, согласно которым сверхкритическая обработка приводит к изменению кристаллической структуры только в случае слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами (рис. П17, Приложение 1).

Обработка с/к  $CO_2$  слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионами (СГИ-ДС), при 75-100 бар приводит к увеличению межслоевого расстояния на 7 Å — с 18.5 до 25.5 Å (рис. 121а, б). При этом наличие только двух рефлексов серии  $\{00l\}$  свидетельствует об уменьшении упорядоченности слоистой структуры СГИ-ДС вдоль направления, перпендикулярного его основным слоям. Кроме того, после RESS-обработки исчезают рефлексы 220 и 400, что свидетельствует и о разупорядочении металл-гидроксидных слоев относительно друг друга. Таким образом, RESS-обработка СГИ-ДС при давлении 75-100 бар приводит к образованию слоистого гидроксида иттрия со значительно увеличенным межслоевым расстоянием.

Увеличение давления при обработке сверхкритическим  $CO_2$  до 200-300 бар приводит к образованию слоистой фазы гидроксида иттрия с  $d_{\text{баз}} = 24$  Å, дифрактограмма которой содержит целый ряд новых рефлексов в области от  $10^\circ 2\theta$  и меньше (рис. 121в, г). Возможно, это является свидетельством взаимодействия СГИ-ДС с углекислым газом и образования карбонат-содержащих фаз иттрия. Рентгенограмма в рассматриваемой области схожа с рентгенограммой слоистого карбоната иттрия, полученного Фёдоровым и соавт. путём смешения нитрата иттрия с гидрокарбонатом аммония.

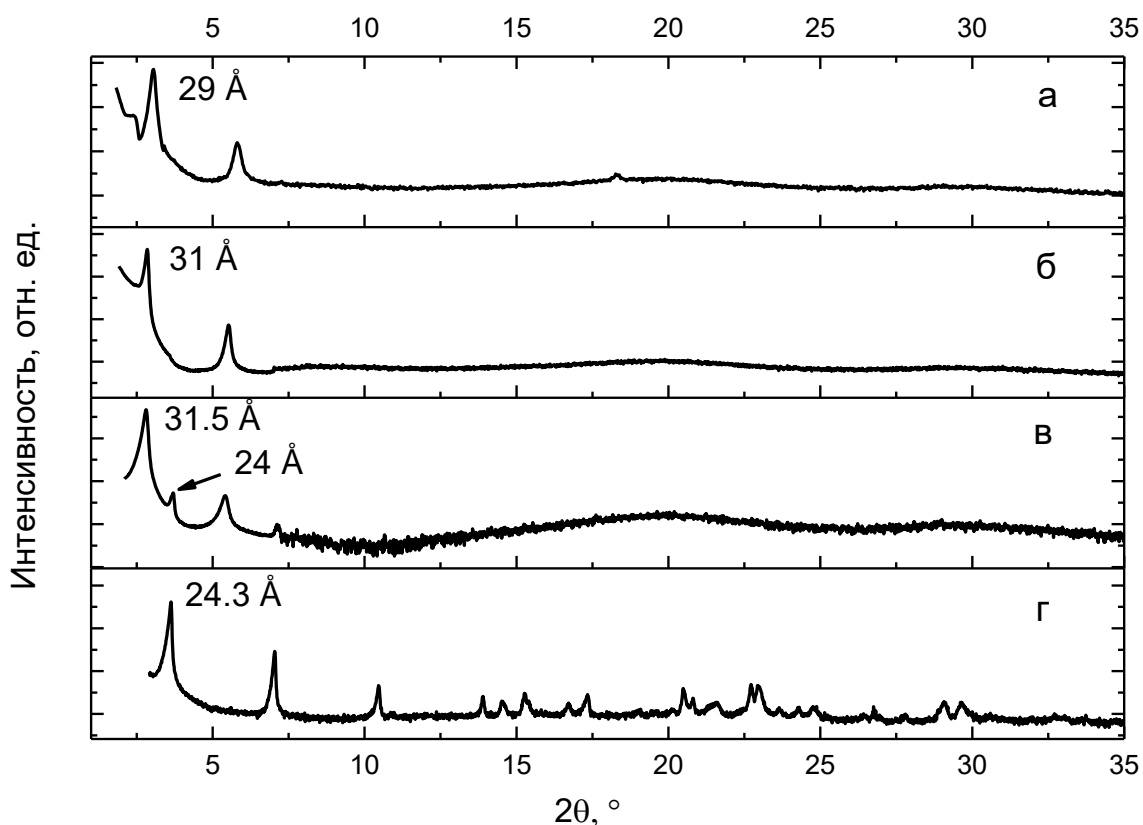


Рис. 121. Порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов СГИ-ДС после обработки сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлениях 75 (а), 100 (б), 200 (в) и 300 бар (г).

По данным растровой электронной микроскопии RESS-обработка при давлениях 75-200 бар не приводит к значительным изменениям морфологии образца (рис. 122а, б) по сравнению с необработанным образцом (рис. 78). В результате сверхкритической обработки при давлении 300 бар происходит укрупнение частиц, при этом в них появляется разветвленная система пор размером до микрометра (рис. 122в). Увеличение пористости материала в результате обработки сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлении 300 бар также подтверждают данные низкотемпературной адсорбции азота. Для исходного образца СГИ-ДС и продуктов его обработки сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлении 100-200 бар удельная поверхность примерно одинакова и составляет около  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . При повышении давления до 300 бар удельная поверхность возрастает до  $74 \text{ м}^2/\text{г}$  (см. таблицу П25, Приложение 1).

На ИК-спектрах образцов, полученных в результате RESS-обработки СГИ-ДС при давлениях 75-300 бар (рис. 123а-г), полоса валентных колебаний свободных гидроксогрупп, наличие которых обсуждалось в разделе 3.3.1, пропадает. Это может происходить как вследствие реакции свободных гидроксогрупп с  $\text{CO}_2$ , так и в результате их вхождение в координационное окружение  $\text{Y}^{3+}$ . Обработка сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , очевидно, приводит также к некоторому изменению характера координации додецилсульфат-анионов.

Последнее подтверждается анализом области ИК-спектра  $1290-1120\text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям  $\text{OSO}_3^-$ : во-первых, полосы становятся более разрешенными, во-вторых, увеличивается их расщепление. Это позволяет предположить, что до сверхкритической обработки в СГИ-ДС преобладают монодентатно координированные, а после обработки - бидентатные додецилсульфат-анионы [320].



Рис. 122. Микрофотографии образцов СГИ-ДС после обработки сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлениях 100 (а), 200 (б) и 300 бар (в).

Обработка слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, с/к  $\text{CO}_2$ , по-видимому, сопровождается химическим взаимодействием углекислого газа с СГ иттрия. Интенсивные полосы в области  $1720-1330\text{ см}^{-1}$  (рис. 123б-г) для продуктов взаимодействия СГИ-ДС со сверхкритическим  $\text{CO}_2$ , вероятно, отвечают валентным колебаниям координированных карбонат-анионов,  $\nu(\text{CO})$ . В ИК-спектрах образцов, полученных при 75-100 бар (рис. 123б и в), эти полосы симметричны, тогда как в спектре образца, полученного при 300 бар (рис. 123г), у полосы в области  $1500\text{ см}^{-1}$  возникает отчетливое плечо ( $1529\text{ см}^{-1}$ ), а полоса при  $1390\text{ см}^{-1}$  расщепляется на две. Это свидетельствует об ином характере координации  $\text{CO}_3^{2-}$  в образцах, полученных при 75-100 бар (рис. 123б и в), по сравнению с образцом, полученным при 300 бар (рис. 123г). В образце, полученном при 100 бар, присутствуют практически только бидентатно координированные  $\text{CO}_3^{2-}$  группы, тогда как в образце, полученном при 300 бар, - преимущественно монодентатные и некоторое количество бидентатных  $\text{CO}_3^{2-}$  групп [320].

Внешний вид суспензий в толуоле образца СГИ-ДС и продуктов его обработки сверхкритическим  $\text{CO}_2$  показан на рис. 124. В суспензиях исходного образца СГИ-ДС и продукта его обработки с/к  $\text{CO}_2$  при 300 бар со временем образуются осадки. Для того, чтобы выяснить влияние толуола на структуры полученных СГИ-ДС была проведена съемка рентгенограмм с их суспензий в толуоле и сухих остатков после высыхания этих суспензий (рис. П18, Приложение 1). На рентгенограммах всех толуольных суспензий наблюдается широкое гало, отвечающее рассеянию рентгеновского излучения толуолом. При этом для образца СГИ-ДС без обработки с/к  $\text{CO}_2$  на рентгенограмме сохраняются рефлексы серии  $\{00l\}$ . Для СГИ-ДС после обработки с/к  $\text{CO}_2$  данные рефлексы

отсутствуют. На всех рентгенограммах сухих остатков толуольных суспензий вновь наблюдается серия рефлексов  $\{00l\}$ . Отметим, что для образца СГИ-ДС после обработки с/к  $\text{CO}_2$  при 100 бар происходит небольшое увеличение межслоевого расстояния с 32.1 до 33.4 Å. Общей особенностью рентгенограмм СГИ-ДС после обработки толуолом является отсутствие рефлексов  $hk0$ , которое может указывать на появление текстуры или разупорядочение металл-гидроксидных слоев после взаимодействия СГИ-ДС с толуолом. Последнее возможно, если частицы СГИ-ДС эксфолируются в толуоле, а затем при испарении самособираются в новую структуру. Подобный эффект, например, наблюдали в случае толуольных суспензий эксфолированного слоистого гидроксида  $\text{Y:Gd,Eu}$ , интеркалированного олеат-анионами [177].

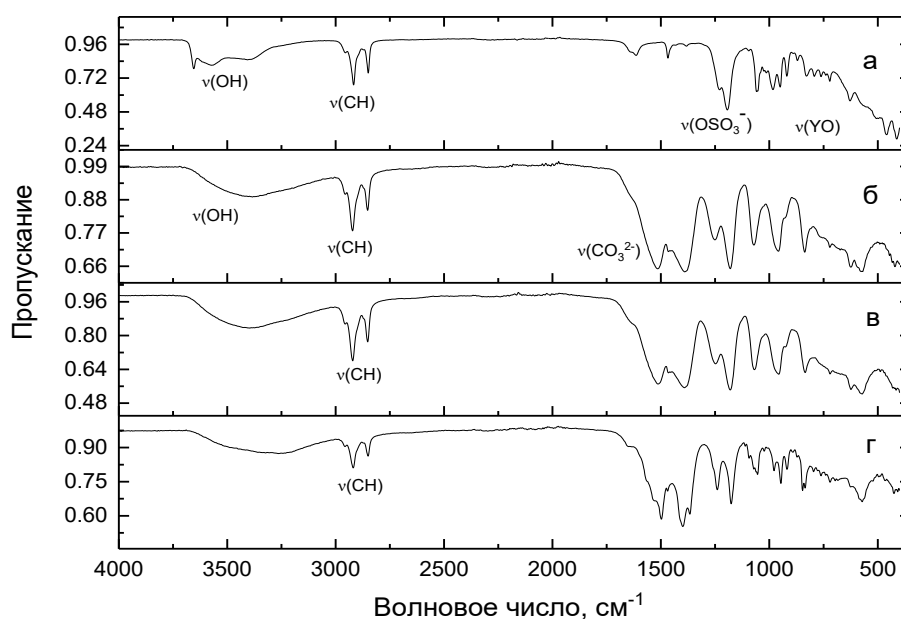


Рис. 123. ИК-спектры образцов СГИ-ДС до (а) и после RESS-обработки при давлениях 75 (б), 100 (в) и 300 бар (г).



Рис. 124. Внешний вид толуольных суспензий порошков исходного СГИ-ДС (а), а также СГИ-ДС после RESS-обработки при давлениях (б) 100, (в) 200 и (г) 300 бар.



Данные ПЭМ находятся в хорошем согласии с данными РФА для образцов СГИ-ДС до и после ультразвукового диспергирования в толуоле (рис. П19, Приложение 1). На изображениях ПЭМ образца СГИ-ДС, подвергнутого обработке сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при 100 бар, отчетливо различимы темные параллельные линии, по-видимому, соответствующие отдельным слоям гидроксида иттрия (рис. П19, Приложение 1). Изображения для аналогичного образца, нанесенного из толуольной суспензии, имеют тот же набор параллельных линий (рис. П19, Приложение 1). Межслоевое расстояние по данным просвечивающей микроскопии высокого разрешения равно 40-45 Å (рис. 125). Отметим, что в случае СГИ-ДС, подвергнутого обработке сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлении 300 бар, данные электронной дифракции и изображения темного поля (рис. П20, Приложение 1) указывают на образование кристаллической примеси в объеме менее закристаллизованной фазы. Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа (рис. 120г), свидетельствующими о появлении ряда новых рефлексов в высокоугловой области.

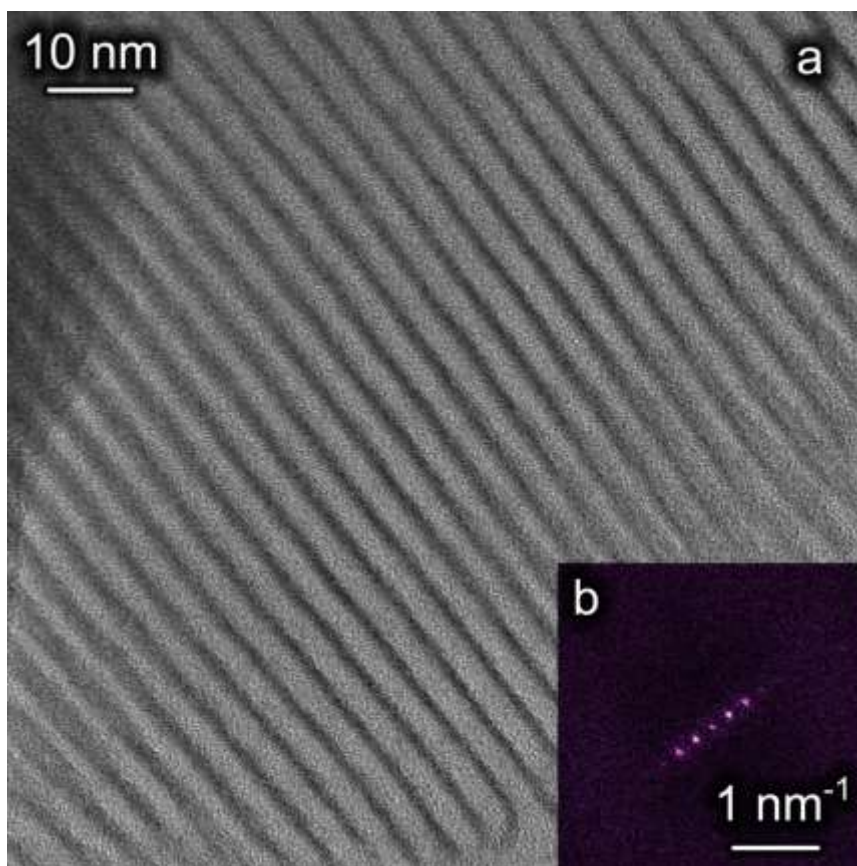


Рис. 125. (a) HRTEM изображение и (b) его Фурье-образ для образца СГИ-ДС, подвергнутого обработке сверхкритическим  $\text{CO}_2$  при давлении 100 бар и затем подвергнутого ультразвуковому диспергированию в толуоле.

Для изучения процессов, происходящих с порошками СГИ-ДС при ультразвуковом диспергировании в толуоле, нами был предложен оригинальный метод: были получены данные время разрешённой порошковой рентгеновской дифракции для высыхающих капель суспензии в толуоле исходного СГИ-ДС и СГИ-ДС, подвергнутого сверхкритической обработке при давлении 100 бар. Насколько нам известно, такой метод был впервые применен для изучения процессов самосборки слоистых материалов. В случае исходного СГИ-ДС уже на первых минутах на рентгенограмме (рис. 126а) присутствуют рефлексы серии  $\{00l\}_1$  с  $d_{001} \sim 25 \text{ \AA}$ , что однозначно указывает на его неполную эксфолиацию при ультразвуковом диспергировании в толуоле. По мере высыхания на рентгенограммах все чётче обозначается и другая серия рефлексов –  $\{00l\}_2$  с большим межплоскостным расстоянием ( $d_{001} \sim 35\text{-}30 \text{ \AA}$ ). В процессе высыхания капли они смещаются все ближе к исходной серии рефлексов серии  $\{00l\}_1$ . По-видимому, СГИ-ДС частично эксфолируется с образованием слабосвязанных или отдельных слоев, которые при удалении толуола опять собираются в структуру, подобную исходной. При этом отсутствие на рентгенограмме продукта рефлексов плоскостей (220) и (400) (рис. П18, Приложение 1) указывает на то, что даже при малых расстояниях ( $\sim 25 \text{ \AA}$ ) между друг другом металл-гидроксидные слои могут оставаться разупорядоченными относительно друг друга.

В суспензии СГИ-ДС, подвергнутого сверхкритической обработке, в начальный момент времени по данным рентгенофазового анализа отсутствуют какие-либо кристаллические фазы (см. рис. 126б). Это свидетельствует о полной эксфолиации слоистого гидроксида или об образовании слоистого гидроксида со значительно увеличенным межслоевым расстоянием ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) [75]. Данный результат представляется наиболее интересным, так как он свидетельствует, что RESS-обработка изменяет структуру слоистого материала таким образом, что становится возможной его эксфолиация даже при ультразвуковом воздействии умеренной мощности ( $13 \text{ Вт/см}^2$ ). На рентгенограмме по мере высыхания суспензии, как и в случае исходного СГИ-ДС, появляются рефлексы серии  $\{00l\}$ , которые постепенно смещаются в сторону меньших углов, пока не образуется структура, близкая к структуре образца СГИ-ДС, подвергнутого сверхкритической обработке, до его диспергирования в толуоле. Интересно, что в этом случае не образуется кристаллическая структура с малым межплоскостным расстоянием, как при высыхании исходного СГИ-ДС. По-видимому, обработка сверхкритическим  $\text{CO}_2$  действительно вызывает необратимые изменения в упаковке додецилсульфат-анионов в межслоевом пространстве СГИ.

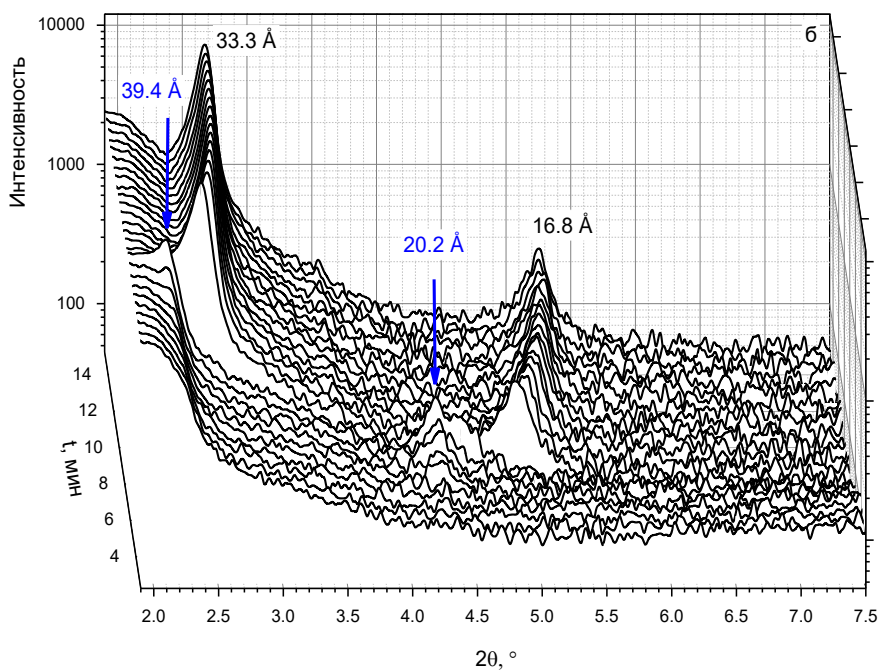
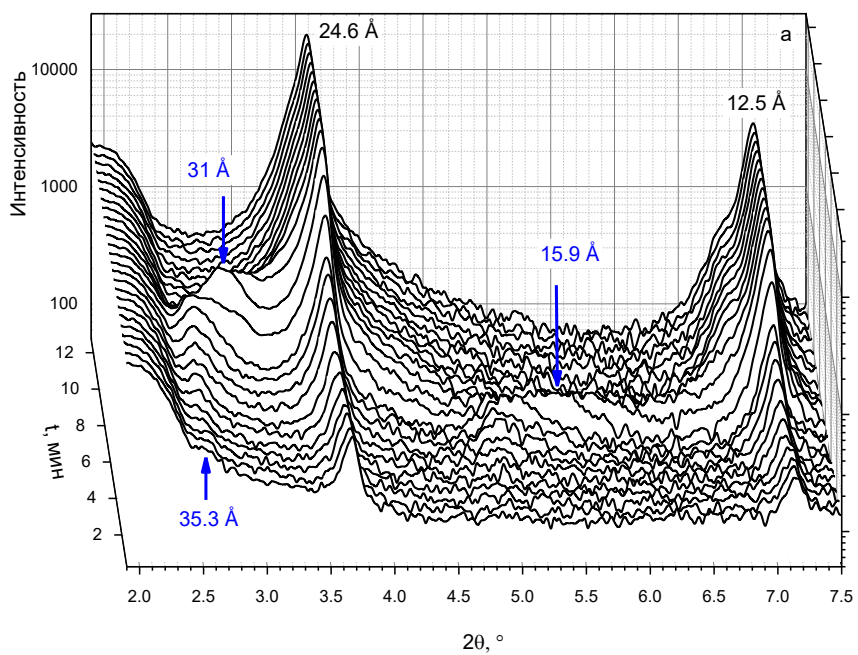


Рис. 126. Данные время разрешённой порошковой рентгеновской дифракции для образцов высыхающих толуольных суспензий порошков СГИ-ДС. (а) – исходный СГИ-ДС, (б) – СГИ-ДС, прошедший RESS-обработку при давлении 100 бар.

Таким образом, впервые метод быстрого расширения сверхкритических суспензий был применен для модификации слоистых гидроксидов РЗЭ. Обработка сверхкритическим CO<sub>2</sub> позволила значительно увеличить межслоевое расстояние слоистого гидроксида иттрия, интеркалированном додецилсульфат-анионами. Увеличение межслоевого расстояния (на 7 Å) СГИ наблюдалось после обработки сверхкритическим CO<sub>2</sub> (75-200 бар) и сопровождалось необратимыми изменениями в координационной сфере катионов иттрия по данным ИК-спектроскопии. Увеличение давления сверхкритическим CO<sub>2</sub> до 300 бар при обработке СГИ не приводило к изменению межслоевого расстояния в слоистом гидроксида иттрия, но привело к его карбонизации и увеличению удельной поверхности материала (до 75 м<sup>2</sup>/г). СГИ с увеличенным межслоевым расстоянием после обработки с/к CO<sub>2</sub> обратимо эксфолировался в толуоле.

#### **3.6.4. Заключение к разделу 3.6**

Таким образом, в данном разделе проведено последовательное исследование взаимодействия СГ РЗЭ с различными средами с целью их эксфолиации и химической модификации. Показано, что формамид является слишком агрессивной средой для эксфолиации СГ РЗЭ. Как альтернатива использованию формамида для эксфолиации СГ РЗЭ предложена обработка сверхкритическим CO<sub>2</sub>, которая позволила значительно (на 20 %) увеличить межслоевое расстояние слоистого гидроксида иттрия. В водных средах исследовано взаимодействие СГ РЗЭ с пероксидом водорода. Взаимодействие СГИ с водными растворами пероксида водорода приводит к формированию устойчивого пероксопроизводного, содержащего до 6.7% активного кислорода.

### **3.7. Люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ**

#### **3.7.1. Слоистые гидроксохлориды и нитраты**

Большинство редкоземельных элементов обладают люминесцентными свойствами (см. рис. 32). Трехвалентные катионы европия и тербия обладают наиболее выраженными люминесцентными свойствами в видимой области спектра. В литературе подробно изучены люминесцентные свойства индивидуальных и смешанных слоистых гидроксохлоридов и нитратов европия и тербия (см. раздел 1.6.1). Однако важной задачей остается сравнительный анализ люминесцентных свойств слоистых гидроксохлоридов и нитратов РЗЭ, полученных различными методами синтеза. В данном разделе описаны люминесцентные свойства индивидуальных и смешанных гидроксохлоридов и нитратов европия и тербия, в т.ч. впервые полученных с использованием гидротермально-

микроволновой обработки. Полученные результаты также использованы для сравнения люминесцентных свойств слоистых гидроксохлоридов и нитратов РЗЭ и продуктов их анионообменных реакций с бензолкарбоксилат-анионами.

На рис. 127 представлены спектры возбуждения (рис. 127 а-е) и испускания (рис. 127 ж-м) для слоистого гидроксида европия (рис. 127 а,б,ж,з) и твердых растворов слоистых гидроксидов Y-Eu (рис. 127 в,г,и,к) и Tb-Eu (рис. 94 д,е,л,м), содержащих нитрат- (рис. 127 а,ж,в,и,д,л) или хлорид- (рис. 127 б,з,г,к,е,м) анионы в структуре. В случае соединений европия и иттрия-европия возбуждение люминесценции катиона  $\text{Eu}^{3+}$  происходит через его f-f переход  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$  (~400 нм). Схема f-f переходов европия представлена на рис. 32. Наиболее интенсивной полосой в спектре люминесценции является полоса электродипольного перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  (~620 нм), гиперчувствительная к локальному окружению  $\text{Eu}^{3+}$ . Чем интенсивней это полоса по сравнению с магнитодипольным переходом  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  (нечувствительным к локальному окружению  $\text{Eu}^{3+}$ ), тем более низкосимметричное окружение у катиона европия [255]. Для названных соединений относительная интенсивность полосы  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  практически не зависит от типа интеркалированного аниона (нитрат или хлорид). Это согласуется с кристаллографическими данными для этих соединений, предполагающими одинаковое строение металл-гидроксидных слоев как для гидроксонитратов, так и для гидроксохлоридов, и низкой симметрией позиций европия ( $C_1$  и  $C_{4v}$ ) [91].

Изменение концентрации европия в твердых растворах СГХ иттрия-европия ( $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0.04, 0.42, 1$ ) не оказывает значительного влияния на характер спектров люминесценции данных соединений (см. Приложение 1, рис. П21). Однако, в литературе для гидроксонитратов аналогичного состава время жизни возбужденного состояния уменьшается с увеличением содержания европия, что связывают с увеличением вклада колебательной релаксации (преимущественно гидроксогруппами) в гашение люминесценции [129].

В случае соединений тербия-европия спектры гидроксонитрата (рис. 127 д,л) и хлорида (рис. 127 е,м) значительно отличаются. Наиболее интенсивными полосами в спектре возбуждения (на полосе  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  европия, 616 нм) гидроксохлорида Tb-Eu являются высоко- и низкоспиновые полосы f-d перехода  $\text{Tb}^{3+}$  (220-260 нм). Иными словами, в этом случае наблюдается перенос энергии с тербия на европий. Это также подтверждает низкая интенсивность полос люминесценции тербия в спектре испускания (см. Приложение 1, рис. П22). В случае слоистого гидроксонитрата Tb-Eu, в спектре возбуждения (рис. 127г) отсутствуют интенсивные полосы f-d перехода  $\text{Tb}^{3+}$ , остается только ряд полос f-f перехода  $\text{Tb}^{3+}$  и полоса f-f перехода  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$  (схему электронных переходов катионов РЗЭ см. на

рис. 32). Этот эффект, как говорилось ранее (см. раздел 1.6.1) связан с экранирующим действием нитрат-аниона из-за наличия у него полосы поглощения в УФ области спектра.

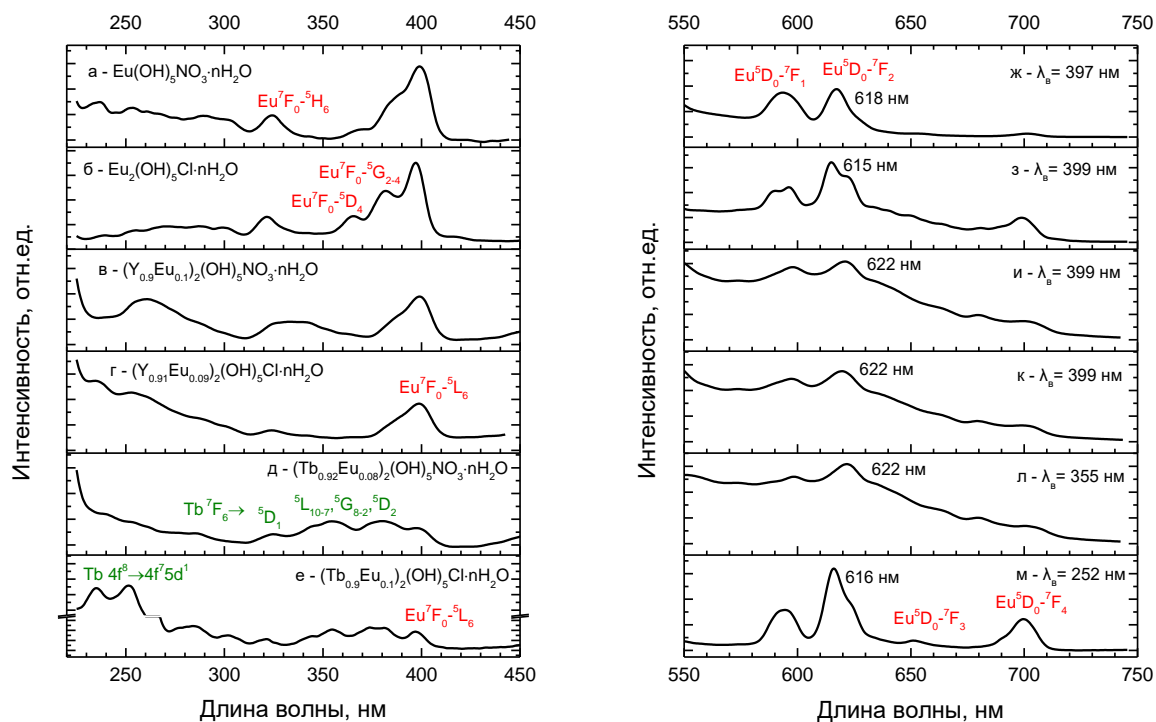


Рис. 127. Спектры возбуждения (а-е) и испускания (ж-м)  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (а,ж),  $\text{Eu}_2(\text{OH})_{5.01}\text{Cl}_{0.99} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (б,з),  $(\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (в,и),  $(\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_{5.01}\text{Cl}_{0.99} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (г,к),  $(\text{Tb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (д,л) и  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_{5.04}\text{Cl}_{0.96} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (е,м).

На рис. 128 представлены спектры возбуждения (а-в) и люминесценции (г-е) слоистого гидроксохлорида европия и твердых растворов слоистых гидроксохлоридов Tb-Eu и Gd-Eu. Если в СГХ европия возбуждение люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  происходит через внутренний f-f переход  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (~ 400 нм, рис. 128а), то преимуществом твердых растворов является возможность возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  через полосы других РЗЭ с более высокими коэффициентами экстинкции, чем собственные f-f переходы европия. В случае тербия это f-d переходы ( $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^7\text{d}^1$ , рис. 128б), а в случае гадолиния  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$  f-f переход (рис. 128в). Отметим, для эффективного переноса энергии на излучательные уровни  $\text{Eu}^{3+}$  необходимо контролировать состав получаемых твердых растворов. При увеличении содержания  $\text{Eu}^{3+}$  (>5-10 %) в таких соединениях обычно происходит снижение эффективности люминесценции из-за концентрационного гашения и уменьшения сечения поглощения вторым РЗЭ [126].

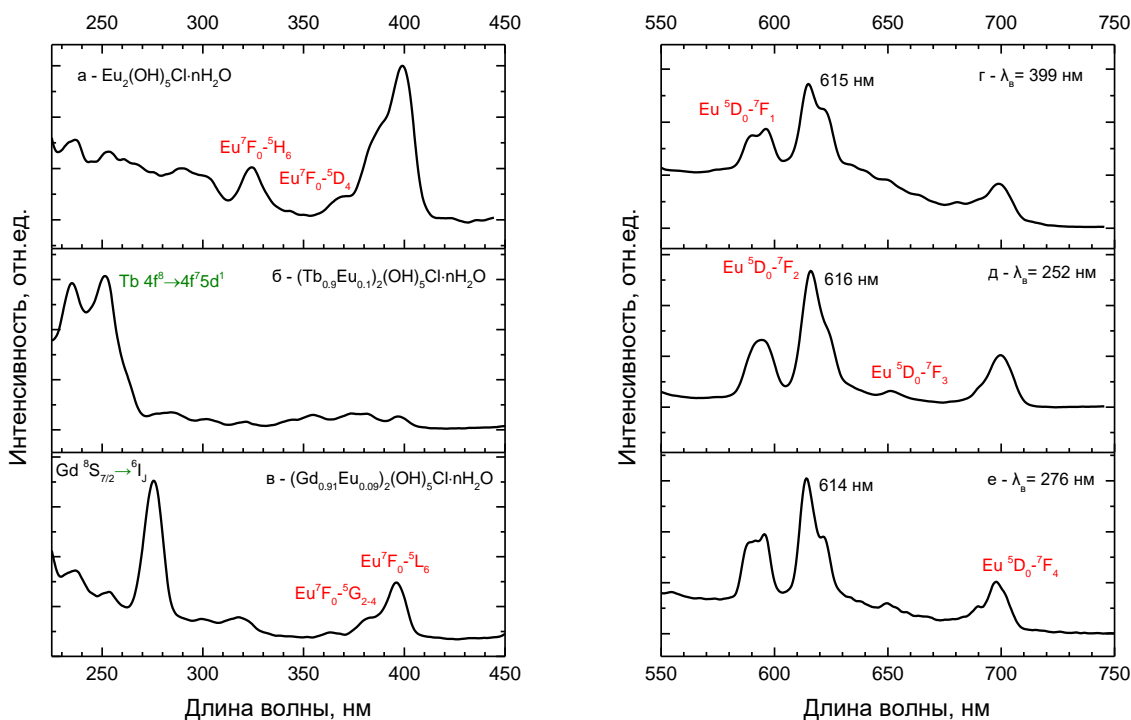


Рис. 128. Спектры возбуждения (а-в) и испускания (г-е)  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (а,г),  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_{5.04}\text{Cl}_{0.96}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (б,д) и  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (в,е).

Таким образом, показано, что полученные слоистые гидроксохлориды и гидроксонитраты тербия и европия обладают слабовыраженными люминесцентными свойствами, аналогичными описанным в литературе.

### 3.7.2. Сенсibilизация люминесценции СГ РЗЭ терефталат-анионом

К сенсibilизации люминесценции катионов европия и тербия в составе СГ РЗЭ приводит интеркаляция в их структуру органических сенсibilизаторов, таких как бензолкарбоксилаты. На рис. 129а приведен набор спектров люминесценции суспензии гидроксохлорида гадолиния-европия (образец **GdEu10**) в различные моменты времени после начала взаимодействия с водным раствором терефталата калия. Появление и резкое увеличение интенсивности полос испускания  $\text{Eu}^{3+}$  происходит после некоего индукционного периода (~30 мин). Указанному индукционному периоду, по-видимому, соответствует медленная диффузия терефталат-анионов к люминесцентным центрам  $\text{Eu}^{3+}$ , ведь сенсibilизация катиона европия терефталат-анионом не происходит при превышении некоего критического расстояния между ними (от ~ 100 Å согласно механизму Фёрстера) [254]. На рис. 129 также представлена зависимость отношения интенсивностей полос переходов  $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  к  $\ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ . Отношение интенсивностей этих полос коррелирует с

локальной симметрией  $\text{Eu}^{3+}$ , однако в данном случае не меняется, что указывает на отсутствие изменений в локальном окружении европия после индукционного периода.

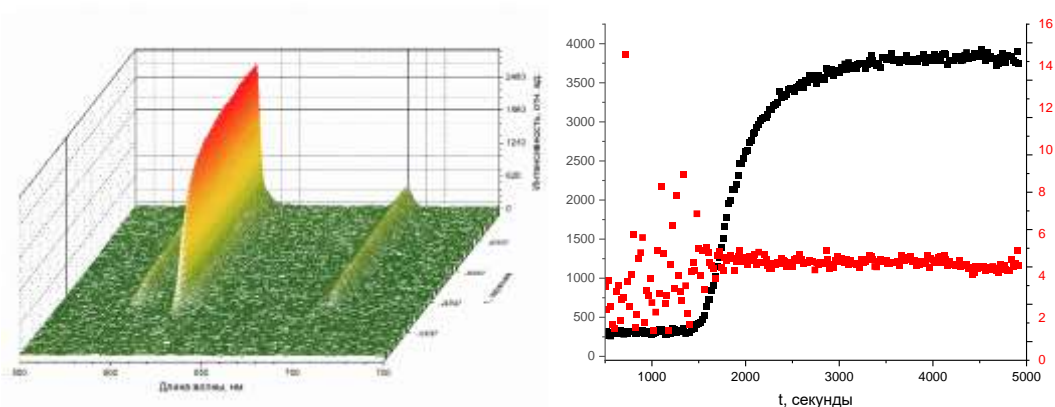


Рис. 129. Спектры испускания ( $\lambda_{\text{возб}} = 300$  нм) слоистого гидроксохлорида гадолиния-европия в различные моменты времени от начала взаимодействия ( $t$ ) с водным раствором терефталата калия (слева). Изменение интенсивности полосы перехода  $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  и изменение отношения интенсивностей полос переходов  $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  к  $\ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ .

На рис. 130 представлены спектры люминесценции продуктов анионного обмена между  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и терефталатом калия при различных рН и температуре. В спектрах возбуждения продуктов анионного обмена (рис. 130б,г) появляется интенсивная полоса, соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными уровнями терефталат-аниона. Для терефталата европия край этой полосы находится при  $\sim 325$  нм (рис. 130в,б) [362], а у слоистого гидроксида он сдвинут в синюю область вплоть до  $\sim 300$  нм (рис. 130г). Причиной этого, возможно, является нарушение правила Каша, т.е. перенос энергии происходит не с низшего возбужденного уровня терефталат-аниона, а с более высокого. Между спектрами испускания комплекса и слоистого гидроксида тербия-европия также наблюдаются значительные различия. В терефталате тербия-европия (рис. 130е,ж) локальная симметрия катиона европия ниже, чем в слоистом гидроксиде тербия-европия, и относительная интенсивность гиперчувствительного перехода  $\ ^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  в два раза выше. Кроме того, в спектре испускания терефталата тербия-европия присутствуют интенсивные характеристические полосы тербия, слабо выраженные в случае слоистого гидроксида тербия-европия (рис. 130з). Причиной этого может служить эффективный перенос энергии с тербия на европий (описанный выше для гидроксохлорида РЗЭ) в слоистом гидроксиде, интеркалированном терефталат-анионом.



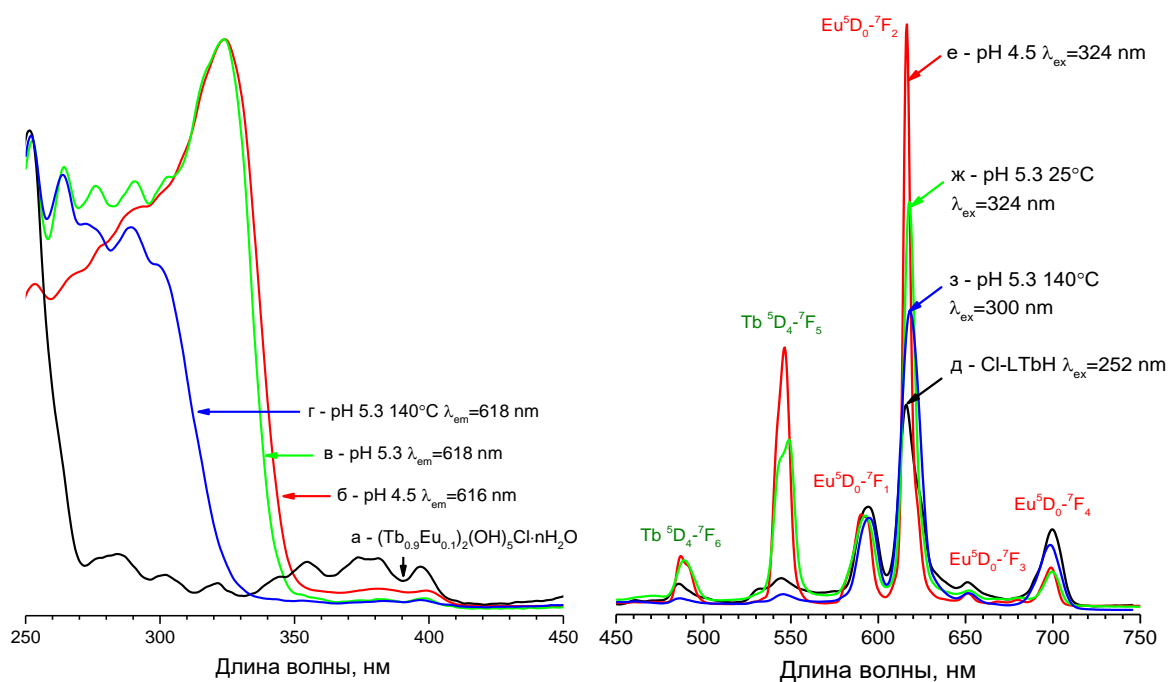


Рис. 130. (а-г) Спектры возбуждения и (д-з) испускания (а,д)  $(Tb_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  и продуктов его анионного обмена с терефталатом калия при различных температурах и рН: (б,е) 80°C и 4.5, (в,ж) 25°C и 5.3, (г,з) 140°C и 5.3.

Люминесценция слоистых гидроксидов иттрия-европия, интеркалированных терефталат-анионом, чувствительна к содержанию в них европия. На рис. 131 представлены спектры возбуждения (рис. 131а-в) и испускания (рис. 131г-е) продуктов анионного обмена между  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  ( $x = 0.04, 0.42, 0.87$ ) и терефталатом калия при рН 5.8 и температуре 140°C. На спектрах возбуждения  $(Y_{0.96}Eu_{0.04})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  отсутствует полоса собственного возбуждения ( $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ,  $\sim 400$  нм), что указывает на высокую эффективность возбуждения через лиганд из-за большого расстояния между излучательными центрами европия и отсутствия гашения люминесценции между ними. На спектрах испускания (рис. 131г-е) в случае гидроксида, содержащего 87% Eu, значительно снижается относительная интенсивность полосы гиперчувствительного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (примерно с 3 до 2), что указывает на отличие в симметрии окружения катиона европия. Поскольку, для аналогичных гидроксохлоридов иттрия-европия (см. Приложение 1, рис. П22) таких эффектов не наблюдалось, можно сделать вывод о различном влиянии терефталат-аниона на координационную сферу европия в зависимости от содержания последнего в составе СГ иттрия-европия.

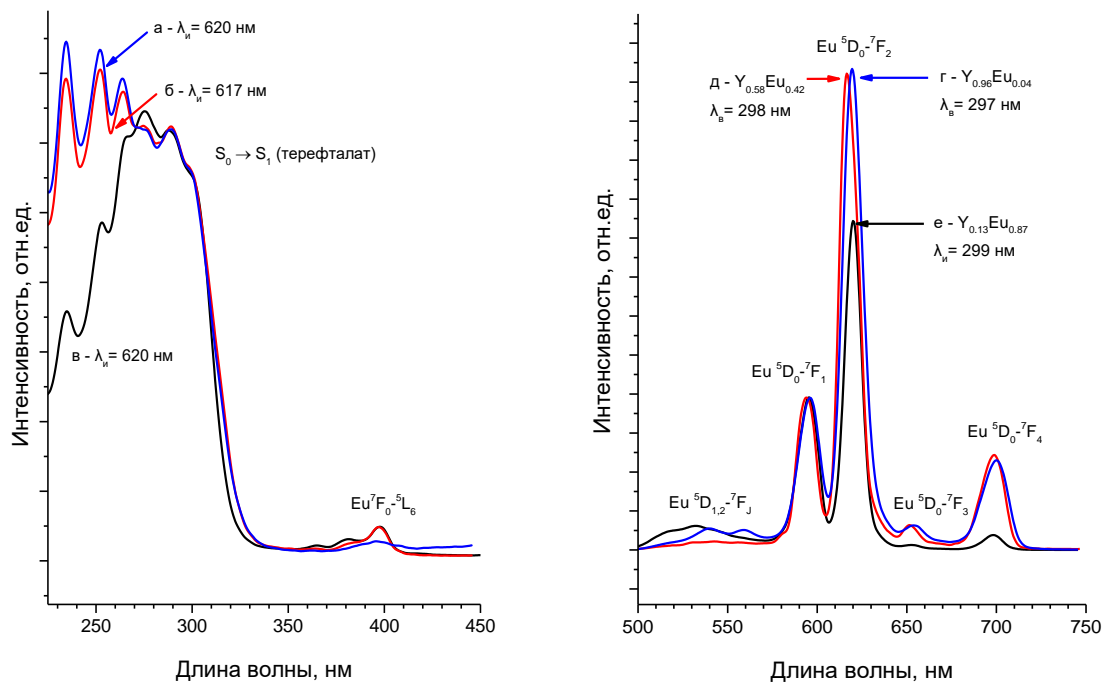


Рис. 131. (а-в) Спектры возбуждения и (г-е) испускания продуктов анионного обмена между  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  и терефталатом калия при pH 5.8 и температуре  $140^\circ C$ ;  $x = (а,г) 0.04$ , (б,д) 0.42, (в,е) 0.87.

Из рис. 131 можно видеть, что состав матрицы слоистого гидроксида (Y, Tb, Gd) практически не сказывается на люминесценции  $Eu^{3+}$ . Однако, в случае слоистого гидроксида гадолиния-европия наблюдается более тонкая структура полос. Это связано с минимальным влиянием колебаний матрицы и лигандов на уширение линий соединений гадолиния среди других лантанидов [255]. Само расщепление полосы перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$   $Eu^{3+}$  дополнительно подтверждает низкую локальную симметрию его окружения [255].

### 3.7.3. Сенсibilизация люминесценции СГ РЗЭ 4-сульфобензоат-анионом

Сенсibilизацию люминесценции тербия и европия вызывает близкий аналог терефталат-аниона — 4-сульфобензоат-анион. На рис. 132 представлены спектры испускания и возбуждения для крайних членов ряда твердых растворов  $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_3(OH)_7(C_4H_4O_5S) \cdot nH_2O$ . В обоих случаях в спектрах возбуждения наблюдается интенсивная полоса, соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными состояниями 4-сульфобензоат-аниона. Спектры испускания твердых растворов СГ РЗЭ, возбуждаемые через край этой полосы, существенно различаются. Для состава  $Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x}$  ( $x=0.1$ ) в спектре люминесценции присутствуют как полосы европия, так и тербия. Это указывает на то, что 4-сульфобензоат-анионы эффективно

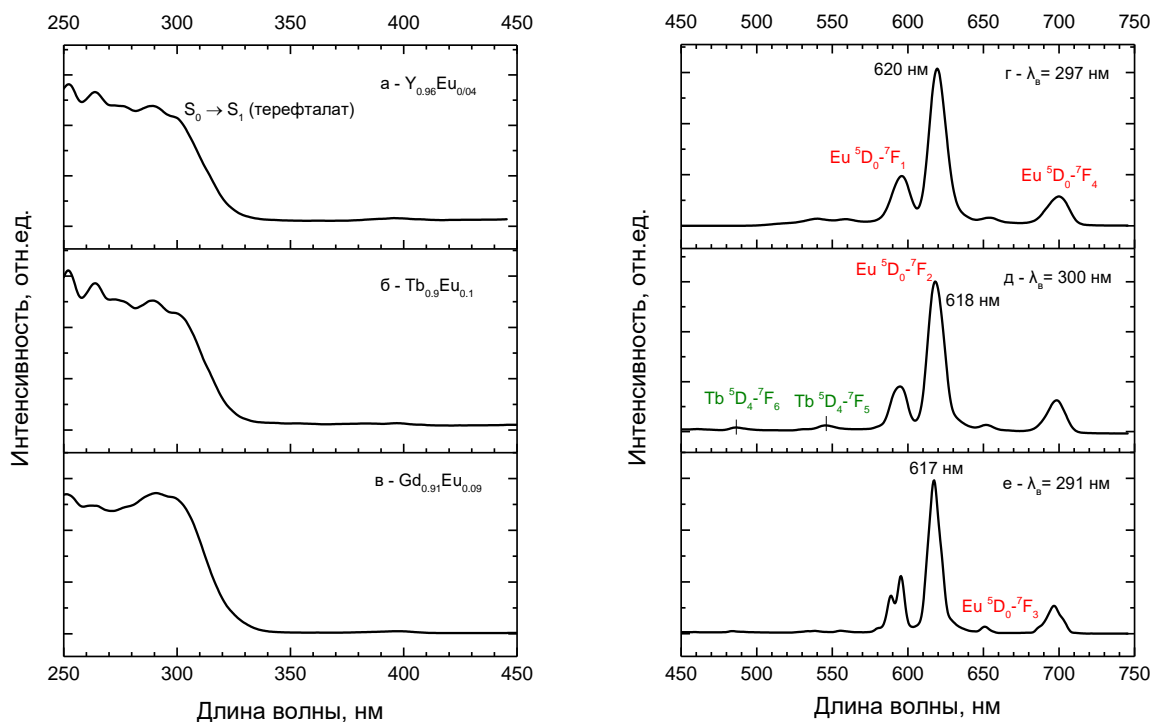


Рис. 132. (а-в) Спектры возбуждения и (г-е) испускания продуктов анионного обмена между (а,г)  $(Y_{0.96}Eu_{0.04})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ , (б,д)  $(Tb_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ , (в,е)  $(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  и терефталатом калия.

сенсibiliзирует оба люминесцентных центра. Это хорошо согласуется с положением триплетного уровня 4-сульфобензоата, который находится рядом с уровнем терефталата (см. рис.6). Сравнивая положения полос возбуждения терефталат и 4-сульфобензоат-анионов, можно предположить, что возбужденные синглетные и триплетные уровни 4-сульфобензоат-аниона находятся выше, чем в случае терефталат-аниона. При уменьшении содержания гадолиния в составе слоистого гидроксида полосы люминесценции  $Tb^{3+}$  пропадают. Это может быть обусловлено переносом энергии возбуждения между тербием и европием: возбуждение с  $Tb^{3+}$  эффективно передается на  $Eu^{3+}$  лишь в случае близкого расположения этих ионов.

Для того, чтобы определить критическое расстояние, необходимое для передачи энергии между катионами тербия и европия, нами была синтезирована серия твердых растворов  $Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x}$ . Для выбранных составов соотношение европия к тербию задавали как 1:10, а содержание гадолиния варьировали от 0 до 100 %. Высокое содержание тербия гарантировало эффективный перенос  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ , а варьирование содержания гадолиния позволило определить, как на этот перенос влияет расстояние между катионами  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$ . На рис. 133 представлена зависимость отношения интенсивностей наиболее интенсивных

полос люминесценции тербия к европию от состава твердых растворов. Можно видеть, что люминесценция тербия возникает, начиная с некоторого критического значения содержания гадолиния (50%). Чтобы сделать дальнейшие выводы из этого наблюдения, нужно понять характер распределения катионов РЗЭ в полученных слоистых гидросульфобензоатах. К сожалению, в настоящее время для смешанных слоистых гидроксидов РЗЭ остается неясным характер этого распределения [266]. Так, в структуре слоистых гидроксохлоридов РЗЭ существуют две позиции РЗЭ с различным КЧ (8 и 9). Соответственно, РЗЭ с меньшим радиусом будут стремиться занимать позиции с КЧ 8, что будет приводить к неслучайному распределению РЗЭ в смешанных гидроксохлоридах [266]. Однако, для смешанных слоистых гидросульфобензоатов РЗЭ все позиции РЗЭ имеют КЧ = 8, что позволяет с высокой вероятностью ожидать случайного распределения РЗЭ в их металл-гидроксидных слоях.

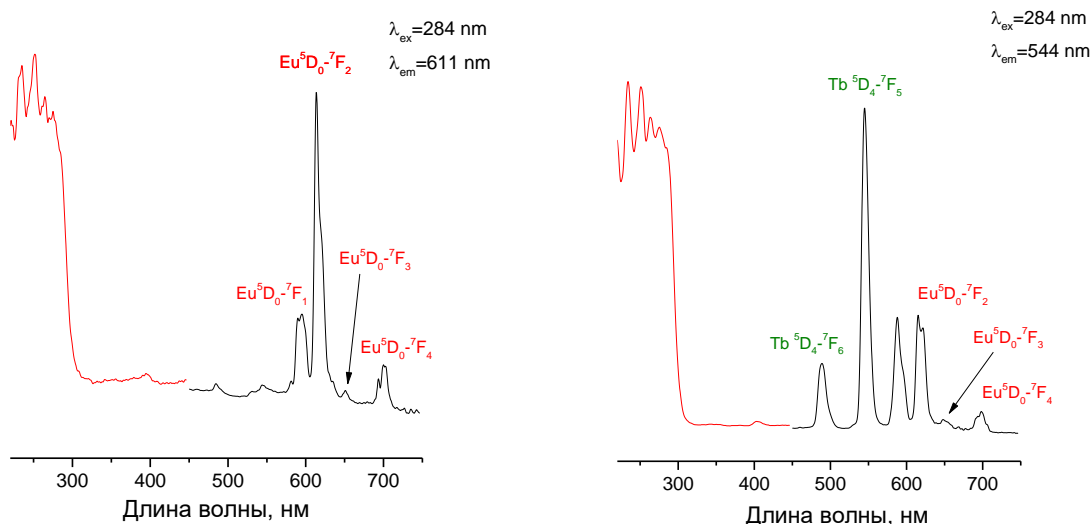


Рис. 133. Спектры возбуждения (225-450 нм) и испускания (450-750 нм) слоистых гидроксидов (а)  $Tb_{0.9}Eu_{0.1}$  и  $Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x}$ , интеркалированных 4-сульфобензоат-анионом ( $x=0.1$ ).

Оценочный расчёт средних расстояний между атомами тербия и европия, исходя из их случайного распределения в слоистых гидросульфобензоатах РЗЭ, проводили следующим образом. Атомы гадолиния обозначали как  $A_1$ , а атомы тербия и европия как  $A_2$ . Соответственно, средними расстояниями между атомами европия и тербия от содержания гадолиния считали средние расстояния между атомами  $A_2$  при различном отношении числа атомов  $A_1$  к числу атомов  $A_2$ . Долю атомов гадолиния в элементарной ячейке обозначали как  $v_{A1}$ , а сумму долей атомов тербия и европия в элементарной ячейке

как  $v_{A2}$ , так что  $v_{A1}+v_{A2}=1$ . Для простоты для всех смешанных гидроксосульфобензоатов РЗЭ параметры элементарной ячейки считали равными параметрам  $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$  (таблица П17, Приложение 1). Простейший мотив металл-гидроксидного слоя  $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$  состоит из 12 полиэдров и занимает площадь, равную  $c \cdot b$ , где  $c$  и  $b$  – параметры элементарной ячейки для  $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ . Для оценки среднего расстояния  $\langle R_{вн} \rangle$  между атомами  $A_2$  внутри слоя вычисляли площадь  $S_{A2} = (c \cdot b)/(12 \cdot v_{A2})$ . Среднее расстояние  $\langle R_{вн} \rangle$  считали, как диаметр окружности с площадью  $S_{A2}$ , т.е.  $\langle R_{вн} \rangle = 2\sqrt{(c \cdot b)/(12\pi \cdot v_{A2})}$ . Для оценки среднего расстояния  $\langle R_{мж} \rangle$  между атомами  $A_2$  в соседних металл-гидроксидных слоях слоистых гидроксосульфобензоатов РЗЭ, считали образующую конуса, в основании которого лежит окружность диаметра  $S_{A2}$ , а высотой является расстояние между соседними металл-гидроксидными слоями  $h = a \cdot \cos(\beta - 90)$ , где  $a$  и  $\beta$  – параметры элементарной ячейки для  $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ . Соответственно, среднее  $\langle R_{мж} \rangle = \sqrt{(c \cdot b)/(12\pi \cdot v_{A2}) + a^2 \cdot \cos^2(\beta - 90)}$ .

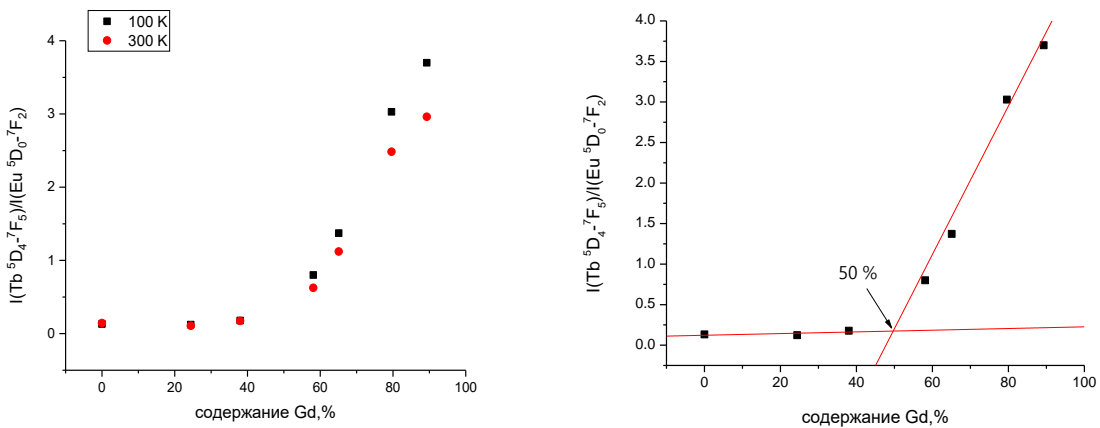


Рис. 134. (а) Зависимость отношения интенсивностей люминесценции  $I(Tb\ 5D_4-7F_5)/I(Eu\ 5D_0-7F_2)$  в твердых растворах состава  $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_2(OH)_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot nH_2O$  при различной температуре (100 К, 300К) от содержания гадолиния. (б) Аппроксимация линейных участков зависимости.

Были рассчитаны средние расстояния между ионами европия и тербия, при котором начинается блокирование переноса  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ . Исходя из графика на рис. 133 такое блокирование начинает проявляться в слоистых гидроксосульфобензоатах гадолиния-европия-тербия при доли гадолиния, равной 0.5. Подставляя это значение в предложенные ранее формулы, получаем среднее расстояние между катионами тербия и европия внутри слоя, равное  $5.3\ \text{\AA}$ , и между слоями -  $13.8\ \text{\AA}$ . Согласно литературным данным [266] перенос

энергии  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  осуществляется между слоями, поскольку внутри слоя катионы РЗЭ соединены мостиковыми гидроксогруппами, которые эффективно гасят переносимую энергию. Исходя из этого 13.8 Å - среднее расстояние, после которого прекращается перенос энергии между катионами тербия и европия. Такое большое расстояние ( $>10$  Å) между оптическими центрами указывает на перенос возбуждения между ними посредством кулоновского взаимодействия [254].

На рис. 134 также представлена зависимость отношения  $I(Tb^{5D_4-7F_5})/I(Eu^{5D_0-7F_2})$  в твердых растворах состава  $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_2(OH)_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot nH_2O$  при 100 К. Расхождение в зависимостях  $I(Tb^{5D_4-7F_5})/I(Eu^{5D_0-7F_2})$  при 100 и 300 К увеличивается с содержанием гадолиния в составе смешанных гидроксосульфобензоатов. Такой эффект может быть связан с эффектами концентрационного тушения и отличающимися температурными зависимостями заселенности излучательных уровней катионов  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  [363]. Подробное исследование этого эффекта требует время-разрешенных методов, что выходит за рамки данной работы. Отметим, что полученные отличия в люминесцентных свойствах от температуры указывают на перспективность использования полученных материалов в люминесцентной термометрии [363].

Для образца СГ РЗЭ состава  $(Gd_{0.65}Tb_{0.33}Eu_{0.02})_2(OH)_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot nH_2O$  с ростом температуры (18→90 °С) происходят значительные изменения спектра испускания ( $\lambda_{возб}=280$  нм). Из рис. 136 видно, что интенсивность полосы  $Eu^{3+} 5D_0-7F_2$  в несколько раз возрастает по отношению к полосе  $Tb^{3+} 5D_4-7F_5$ , что можно связать с усилением переноса энергии  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ , либо с искажением координационной сферы катиона  $Eu^{3+}$ . Линейный

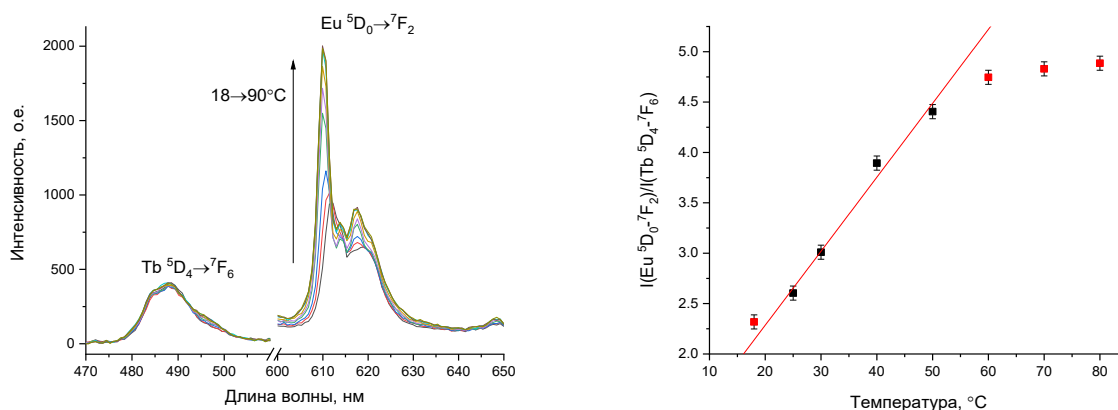


Рис. 135. Различные участки спектра испускания (280 нм) (слева) и температурная зависимость отношения интенсивностей люминесценции  $I(Tb^{5D_4-7F_6})/I(Eu^{5D_0-7F_2})$  для образца состава  $(Gd_{0.65}Tb_{0.33}Eu_{0.02})_2(OH)_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot nH_2O$ .

характер зависимости в диапазоне температур 20-50 °С позволил оценить относительную температурную чувствительность полученной системы, которая составила  $2.9\% \cdot K^{-1}$ , что сравнимо и даже превышает соответствующие значения для некоторых комплексов [364] и металл-органических полимеров тербия-европия [363]. Полученное соединение по чувствительности также опережает единственно пока известный термометр на основе СГ РЗЭ [233] в области рассматриваемых температур. Кроме того, описанный в литературе термометр содержит нейтральный комплекс тербия, химическая устойчивость и токсичность которого выше, чем аналогичные характеристики металл-гидроксидного остова, содержащего тербий и европий, как в нашем случае [163].

#### **3.7.4. Сенсбилизация люминесценции СГ РЗЭ другими ароматическими анионами**

Уникальность строения слоистых гидроксидов РЗЭ позволяет широко варьировать их анионный состав без существенных изменений структуры металл-гидроксидного остова. Эта особенность позволяет интеркалировать и сравнивать между собой большой ряд бензолкарбоксилат-анионов по эффективности сенсбилизации люминесценции катионов  $Eu^{3+}$ . Полученная информация не только позволяет подобрать составы с заданными люминесцентными свойствами, но и позволит глубже понять механизмы сенсбилизации люминесценции катионов лантанидов бензолкарбоксилатными лигандами.

На рис. 136 представлены спектры возбуждения и испускания  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5A \cdot nH_2O$  и продуктов его анионного обмена с рядом бензолдикарбоксилатов (фталатом, изофталатом и терефталатом) и сульфобензоатов (2-, 3- и 4-сульфобензоатов) в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Интеркаляция всех перечисленных анионов приводит к сенсбилизации люминесценции  $Eu^{3+}$ . В спектрах возбуждения продуктов анионного обмена присутствует интенсивная полоса, соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными уровнями соответствующих анионов. Отметим, что положения края полосы возбуждения совпадают практически для всех анионов ( $\sim 280$  нм), только для терефталата край полосы возбуждения смещен в длинноволновую область и составляет  $\sim 300$  нм. Также отметим, что в спектрах возбуждения практически отсутствует полоса собственного возбуждения  $Eu^{3+}$  ( ${}^7F_0-{}^5L_6$ ,  $\sim 400$  нм), что указывает на высокую эффективность возбуждения его люминесценции через соответствующие анионы.

Спектры испускания СГ РЗЭ, содержащих катионы европия, характеризуются набором узких полос, соответствующих f-f переходам  $Eu^{3+}$ . Возбуждение этих переходов для слоистого гидроксонитрата европия возможно через полосу собственного поглощения  $Eu^{3+}$   ${}^7F_0-{}^5L_6$  ( $\sim 400$  нм). Для продуктов ионообменных реакций возбуждение люминесценции  $Eu^{3+}$  проводили через полосы возбуждения соответствующих анионов. Увеличение

соотношения интенсивностей переходов  $I(^5D_0-^7F_2)/I(^5D_0-^7F_1)$  (см. таблицу П26, Приложение 1) указывает на снижение симметрии окружения европия в продуктах анионообменных реакций в ряду нитрат, 2-сульфобензоат, терефталат, фталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат. Это служит еще одним указанием на то, что координационная сфера РЗЭ искажается в ходе анионообменных реакций с участием бензолкарбоксилатов.

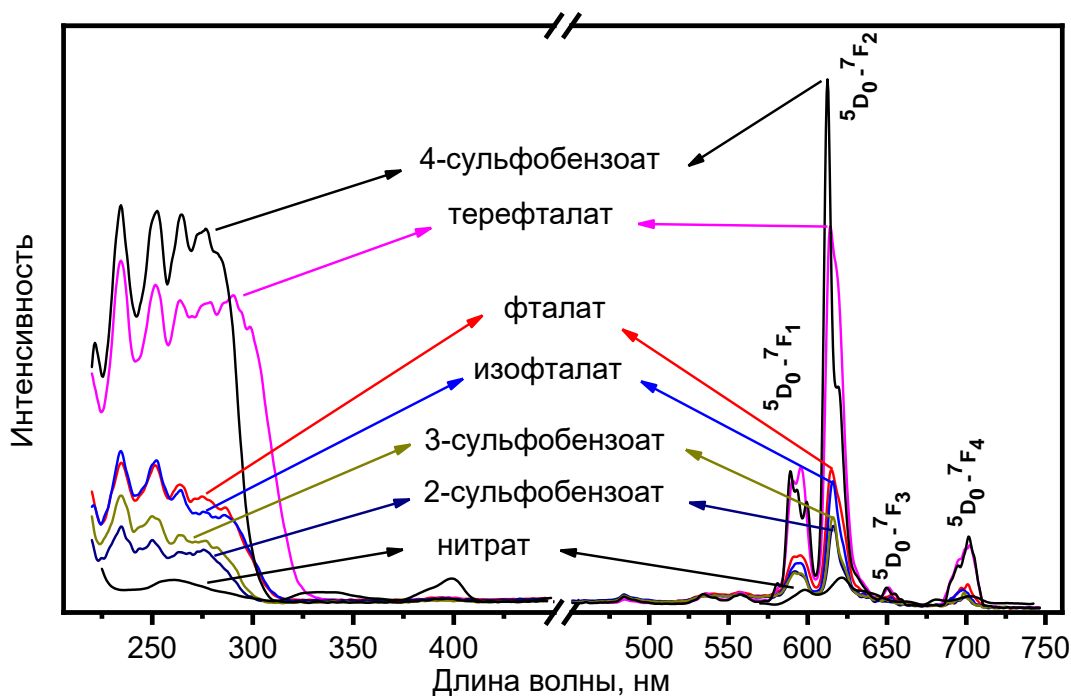


Рис. 136. Спектры возбуждения (225-450 нм) и испускания (450-750 нм)  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$  и продуктов его анионного обмена с водными растворами бензолдикарбоксилатов и сульфобензоатов в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Длины волн испускания и поглощения указаны в таблице П26, Приложение 1.

На рис. 137 представлены спектры диффузного отражения для продуктов гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии бензоата, изоникотината и 2,4-диметилсульфоизофталата калия. Максимумы полос поглощения наблюдаются в диапазоне длин волн 290-310 нм и были выбраны для получения спектров испускания (рис. 137). Появление широких полос в спектрах отражения обусловлено поглощением ароматических карбоксилатов и сульфонов, присутствующих в полученных слоистых гидроксидах европия. Также во всех спектрах присутствуют узкие полосы собственного поглощения европия. В спектре СДО продукта, полученного в присутствии изоникотината калия, появляется полоса с переносом заряда (350-450 нм), типичная для комплексов европия с пиридинкарбоксилатами [365].



Во всех случаях интеркаляция анионов бензоат-, изоникотинат- и 2,4-диметилсульфоизофталат-анионов приводит к сенсбилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку возбуждение происходит через соответствующие полосы поглощения анионов. Сравнивая относительные интенсивности гиперчувствительного перехода  $I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0-^7\text{F}_1)$  для СГ европия, интеркалированного бензоат-, изоникотинат- и 2,4-диметилсульфоизофталат-анионами, можно видеть, что локальная симметрия  $\text{Eu}^{3+}$  после интеркаляции анионов уменьшается в следующем ряду: бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат.

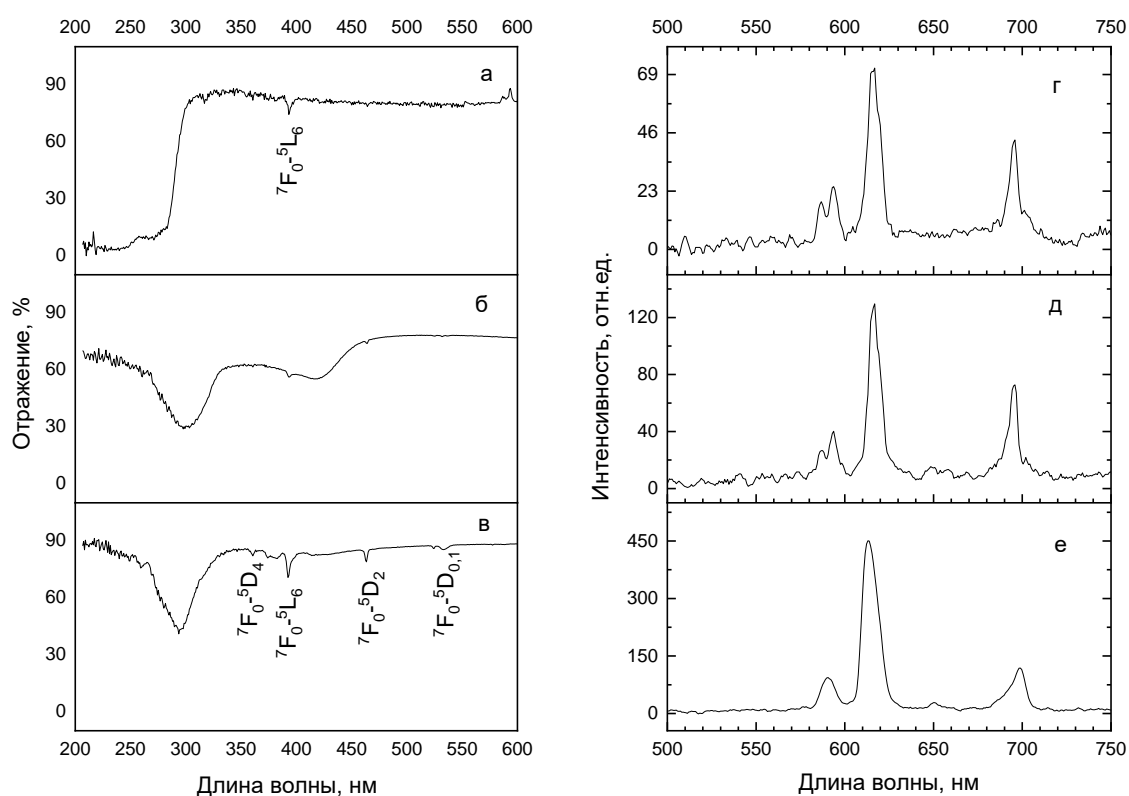


Рис. 137. Спектры диффузного отражения (а-в) и испускания (г-е) продуктов гомогенного гидролиза нитрата европия в присутствии раствора ГМТА и растворов бензоата (а, г), изоникотината (б, д) и 2,4-диметилсульфоизофталата (в, е) калия.

Таким образом, проанализировано влияние анионного состава слоистых гидроксидов европия на люминесцентные свойства  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано, что интеркаляция бензоат-, изоникотинат-, 2-сульфобензоат-, 3-сульфобензоат-, 4-сульфобензоат-, фталат-, изофталат-, терефталат- и 2,4-диметилсульфоизофталат-анионов в слоистые гидроксиды европия приводит к сенсбилизации люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . По данным люминесцентной спектроскопии интеркаляция бензол- и пиридинкарбоксилат-анионов в слоистые гидроксиды европия приводит к изменению локальной симметрии катиона европия, что

указывает на активное взаимодействие интеркалируемых бензолкарбоксилат-анионов с металл-гидроксидным остовом слоистых гидроксидов. Если предположить прямую корреляцию между понижением локальной симметрии  $\text{Eu}^{3+}$  и количеством/силой связей аниона с металл-гидроксидным остовом слоистых гидроксидов, то можно построить следующие ряды по увеличению силы взаимодействия анион-СГ РЗЭ: 1) бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат; 2) нитрат, 2-сульфобензоат, терефталат, фталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат.

### 3.7.5. Параметры люминесценции европия в СГ РЗЭ

Для соединений европия возможно упрощенное квантово-механическое описание процесса испускания энергии, предложенное Джаддом и Офельтом в 1962 г. [366,367]. Оно позволяет определить из спектров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  численные параметры, связанные с кристаллическим полем окружения европия [368], то есть более точно сравнить локальную симметрию окружения  $\text{Eu}^{3+}$  в слоистых гидроксидах РЗЭ. Кроме того, теория Джадда-Офельта позволяет косвенно оценить эффективность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Согласно теории, снижение локальной симметрии окружения европия приводит к уменьшению значения излучательного времени жизни возбужденного состояния  $\text{Eu}^{3+}$ . Чем меньше это значение, тем выше квантовый выход люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

На рис. 138 приведены спектры люминесценции  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия при 25°C. Для всех указанных соединений были рассчитаны параметры люминесценции по теории Джадда-Офельта. Вычисленные вероятности излучательных электродипольных ( $A_{ed}$ ) и магнитодипольных ( $A_{md}$ ) переходов  $J \rightarrow J'$ , силы линий излучательных электродипольных и магнитодипольных переходов, относительные интегральные интенсивности гиперчувствительного перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ , значения межмультиплетного коэффициента ветвления люминесценции  $\beta_R$  и сечения вынужденного излучения  $\sigma_{JJ'}$  для рассматриваемых соединений приведены в таблице П27 (см. Приложение 1).

На рис. 139 и в таблице П28 (Приложение 1) приведены вычисленные параметры интенсивности  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4$ ), а также значения вероятности излучательного перехода  $A_T$  и времени жизни возбужденного состояния  ${}^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  в составе  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия. Также там даны значения энергий триплетных уровней для соответствующих анионов. Можно видеть, что параметры  $\Omega_2$ ,  $A_T$  и  $\tau_R$  хорошо коррелируют с приведенными значениями энергий. Это хорошо согласуется с эмпирическим правилом Латва [254], которое указывает на то, что механизм переноса энергии с аниона на РЗЭ происходит с

участием триплетного уровня аниона; чем он ближе (до определенного предела) к излучательному уровню  $^5D_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $17250 \text{ см}^{-1}$ ), тем эффективней сенсбилизации его люминесценции. Однако отметим, что вычисленные параметры являются лишь косвенным критерием эффективности люминесценции, напрямую они позволяют только сравнить симметрию окружение катиона европия. Собственно, увеличение параметра  $\Omega_2$  в ряду слоистых гидроксидов, интеркалированных фталат-, терефталат-, бензоат-анионами, указывает на уменьшение локальной симметрии окружения  $\text{Eu}^{3+}$  вдоль этого ряда. Отметим, что сравнение отношения интенсивностей  $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  дает менее точный результат (локальная симметрия  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшается вдоль ряда терефталат, фталат, бензоат).

Экспериментальные времена жизни возбужденного состояния  $^5D_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  в слоистых гидroxидax PЗЭ составляют порядка 0.3 мс [202]. Из отношения экспериментальной величины времени жизни ( $\sim 0.3$  мс) к рассчитанному  $\tau_R$  (4.3-6.5 мс) можно оценить квантовый выход люминесценции [297]. В нашем случае можно предположить, что он не превышает 7%.

Аналогичные описанным выше расчеты были сделаны для терефталата и слоистого гидроксотерефталата гадолиния-европия-тербия предполагаемых составов

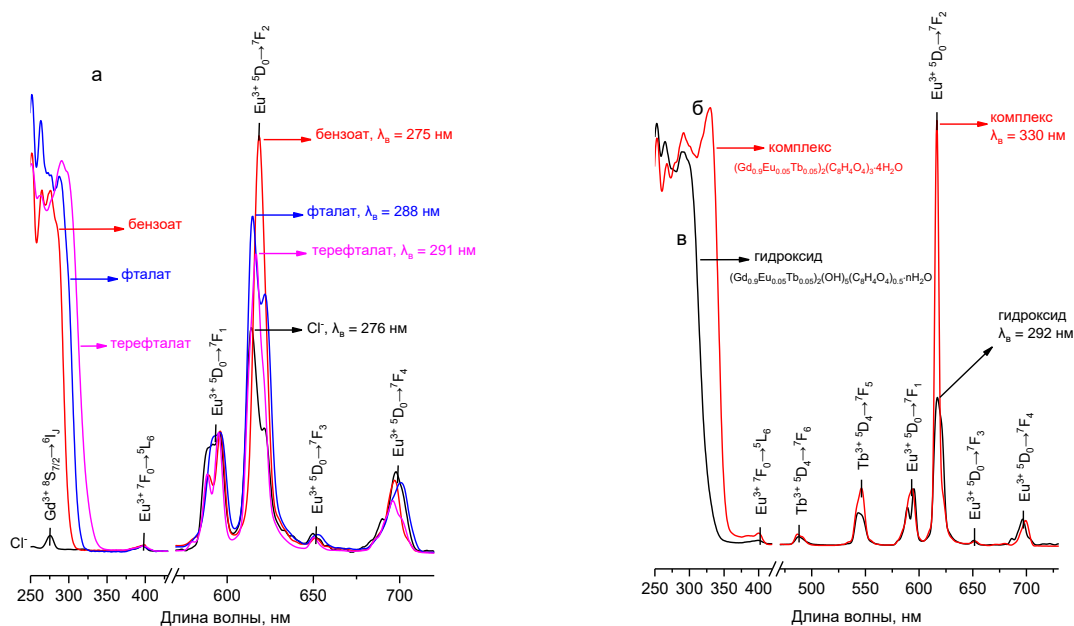


Рис. 138. (а) Спектры люминесценции  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия при 25°C. (б,в) Спектры люминесценции продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов нитратов PЗЭ (5% Eu, 5% Tb, 90% Gd), терефталевой кислоты и ГМТА в различном соотношении (б-1:0.6 и в-1:11.9).

$(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , соответственно (способ их получения см. в Приложении 3). Спектры люминесценции «комплекса»  $\text{Gd}_{1.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Tb}_{0.1}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и «гидроксида»  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  представлены на рис. 138. В приведенных спектрах присутствуют как интенсивные полосы люминесценции европия, так и полосы люминесценции тербия. Отметим, что полосы люминесценции тербия перекрываются с полосами люминесценции европия и затрудняют расчет параметров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Согласно таблице П29 (Приложение 1), параметры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в составе  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , близки к параметрам продуктов взаимодействия  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с терефталатом калия (таблице П28, Приложение 1). Это указывает на отсутствие значимого влияния метода синтеза (анионный обмен или гомогенный гидролиз в присутствии терефталат-аниона) на люминесцентные свойства слоистых гидроксотерефталатов РЗЭ. Для «комплекса»  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  высокое значение параметра  $\Omega_2$  свидетельствует о более низкой симметрии локального окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$  и/или о более высокой степени ковалентности связи  $\text{Eu}-\text{O}$  по сравнению с «гидроксидом»  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05})_2(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [368].

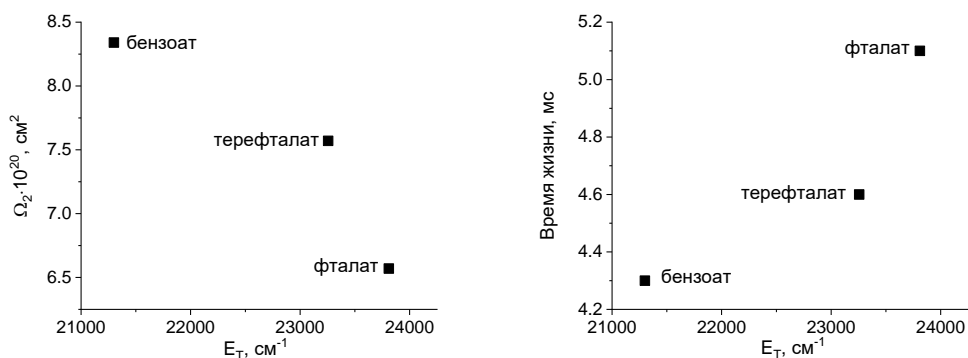


Рис. 139. Зависимость времен жизни и параметра интенсивности  $\Omega_2$  полосы перехода  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  для продуктов взаимодействия  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия от энергии триплетного уровня соответствующих карбоксилатов.

### 3.7.6. Заключение к разделу 3.7

Таким образом, показано, что интеркаляция анионов бензойной, изоникотиновой, терефталевой, изофталевой, фталевой, 2-, 3-, 4-сульфобензойной и 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот в слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие катионы европия, приводит к сенсбилизации их люминесценции. Методом люминесцентной спектроскопии показано, что симметрия локального окружения европия в слоистых

гидроксидах РЗЭ, интеркалированных бензолкарбоксилат-анионами, ниже, чем в слоистых гидроксохлоридах и нитратах РЗЭ. В рамках модели Джадда-Офельта показано, что симметрия окружения катионов европия убывает в следующем ряду анионов, интеркалированных в СГ РЗЭ: 1) бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат; 2) нитрат, хлорид, 2-сульфобензоат, фталат, терефталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат.

Показано, что анионы терефталевой и 4-сульфобензойной кислоты в СГ РЗЭ сенсбилизируют как люминесценцию европия, так и люминесценцию тербия. Впервые изучена температурная зависимость люминесценции для систем  $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Tb}_{0,x}\text{Eu}_y)_2(\text{OH})_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Для состава  $(\text{Gd}_{0,5}\text{Tb}_{0,45}\text{Eu}_{0,05})_2(\text{OH})_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  обнаружена зависимость относительной интенсивности люминесценции европия от температуры, которая наблюдается в диапазоне физиологических температур и имеет линейный характер в диапазоне температур 20-50 °С. Температурная чувствительность полученной системы приближается к  $3\% \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Выводы

1. Предложен новый метод получения материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Разработаны методы синтеза индивидуальных и смешанных слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных неорганическими (хлорид, нитрат, *клозо*-додекаборат) и органическими (бензолкарбоксилаты, сульфобензоаты и алкансульфонаты) анионами, с близкими к количественному выходами.

2. Предложен экспрессный метод проведения ионообменных реакций между слоистыми гидроксидами РЗЭ и солями органических кислот в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Получены СГ РЗЭ, интеркалированные остатками бензолкарбоновых (терефталат, изофталат и фталат) и сульфобензойных (2-, 3- и 4-сульфобензоат) кислот. Из них впервые в СГ РЗЭ интеркалированы фталат-, изофталат- и сульфобензоат-анионы.

3. Предложен и реализован одностадийный подход к синтезу интеркалированных СГ РЗЭ, в основе которого лежит гомогенный гидролиз катионов РЗЭ в присутствии интеркалируемых анионов в условиях гидротермально-микроволновой обработки. С помощью предложенного подхода получен ряд новых слоистых гидроксосоединений РЗЭ, включая  $Y_2(OH)_{5.46}(B_{12}H_{12})_{0.23}Cl_{0.08} \cdot 4.96H_2O$ ,  $Y_2(OH)_{4.67}(C_7H_4O_5S)_{0.67} \cdot H_2O$ ,  $(Gd_{1-x}Tb_{0.9x}Eu_{0.1x})_2(OH)_{4.67}(C_7H_4O_5S)_{0.67} \cdot H_2O$  ( $x = 0 \div 1$ ),  $Gd_2(OH)_{5.24}(C_6H_{13}SO_3)_{0.76} \cdot nH_2O$  и  $Eu_2(OH)_{4.63}(C_{10}H_9O_7S)_{1.37} \cdot nH_2O$ . Решена кристаллическая структура слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 4-сульфобензоат-анионом,  $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ .

4. Показано, что СГ РЗЭ (Y, Eu, Gd), интеркалированные додецилсульфат-анионами, взаимодействуют с формамидом с образованием неизвестных ранее кристаллических сольватов составов  $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$  ( $Ln = Y, Eu, Gd$ ). Решена структура полученных соединений.

5. Предложен и реализован новый метод расслаивания слоистых гидроксидов РЗЭ, основанный на быстром расширении суспензий в сверхкритическом  $CO_2$ . Обработка сверхкритическим  $CO_2$  слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, приводит к увеличению его межслоевого расстояния на 20% (от 25 до 31 Å) и способствует его расслаиванию в толуоле. Расслаивание проходит обратимо: при удалении толуола происходит самосборка эксфолированных частиц.

6. Показано, что интеркаляция анионов бензойной, изоникотиновой, терефталевой, изофталевой, фталевой, 2-, 3-, 4-сульфобензойной и 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот в слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Tb, Gd), легированные европием, приводит к сенсбилизации люминесценции катиона европия. В рамках модели Джадда-Офельта

показано, что локальная симметрия окружения европия снижается в следующих рядах анионов, интеркалированных в СГ РЗЭ: 1) бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат; 2) нитрат, хлорид, 2-сульфобензоат, фталат, терефталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат.

7. Показано, что в слоистых гидроксидах РЗЭ состава  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Eu}_y)_2(\text{OH})_{5-m}(\text{A})_{0.5+m/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}^{2-}$ ,  $m = 0 \div 0.5$ ) остатки терефталевой и 4-сульфобензойной кислот сенсibiliзируют люминесценцию как катионов европия, так и катионов тербия. Интенсивность люминесценции европия относительно люминесценции тербия в полученных материалах линейно увеличивается с температурой в диапазоне 20–50°C.

### Благодарности

Автор искренне благодарит чл.-корр., д.х.н. К.Ю. Жижина, д.х.н. В.П. Данилова, д.х.н. А.В. Егорышеву, д.х.н. С.А. Козюхина, д.т.н. **В.В. Козика**, к.х.н. А.В. Чуракова, Г.П. Копицу, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, д.х.н. В.В. Уточникову, д.х.н. М.А. Калинин, д.х.н. В.Б. Барановскую, к.х.н. И.В. Колесник, к.х.н. Гаврикова А.В., к.х.н. Н.П. Симоненко, к.х.н. О.И. Покровского, к.х.н. Л.С. Скогареву, к.х.н. Т.О. Козлову, к.х.н. Х.Э. Ёрова, к.х.н. И.А. Якушева, к.х.н. В.А. Лебедева, к.х.н. Е.А. Фролову, к.х.н. А.П. Жданова, к.х.н. Е.В. Фатюшину, А.М. Воробья, А.А. Садовникова за помощь в ряде экспериментов и обсуждение результатов.

### Список литературы

1. Martínez Vargas D.R. et al. Phosphor Dysprosium-Doped Layered Double Hydroxides Exchanged with Different Organic Functional Groups // J. Nanomater. 2013. Vol. 2013. P. 1–8.
2. Monge Á. et al. Lanthanide, Y and Sc MOFs: where amazing crystal structures meet outstanding material properties // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 16. P. 5031.
3. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов // Успехи химии. 1977. Т. 46, № 8. С. 1488–1511.
4. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 2. С. 204–227.
5. Кухарская Э.В., Федосеев А.Д. Органические производные силикатов со слоистой структурой // Успехи химии. 1963. Т. 32, № 9. С. 1113–1123.
6. Krasilin A.A. et al. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls // Appl. Clay Sci. 2019. Vol. 173. P. 1–11.

7. Аксенов В.В, Власов В.М., Шнитко Г.Н. Слоистые соединения щелочных металлов в графите в тонком органическом синтезе // *Успехи химии*. 1990. Т. 59, № 8. С. 1267–1287.
8. Петров Г.С., Скоропанов А.С., Вечер А.А. Физико-химические свойства слоистых соединений графита // *Успехи химии*. 1987. Т. 56, № 8. С. 1233–1252.
9. Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е. Слоистые соединения графита со щелочными металлами // *Успехи химии*. 1971. Т. 40, № 9. С. 1568–1592.
10. Абакумов А.М. и др. Высокотемпературные сверхпроводники на основе сложных слоистых оксофторидов меди // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 5. С. 442–460.
11. Антипов Е. В., Абакумов А.М. Структурный дизайн сверхпроводников на основе сложных оксидов меди // *УФН*. 2008. Т. 51, № 2. Р. 190–202.
12. Кравченко В.С. Образование высокотемпературной сверхпроводящей фазы  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  в функциональных материалах — керамике и композитных лентах // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 5. С. 498–519.
13. Barsoum M.W. The  $\text{MN}+1\text{AXN}$  phases: A new class of solids // *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28, № 1–4. P. 201–281.
14. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // *Nat. Rev. Mater.* 2017. Vol. 2, № 2. P. 16098.
15. Scharf T.W., Prasad S. V. Solid lubricants: a review // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, № 2. P. 511–531.
16. Guo W. et al. Friction of low-dimensional nanomaterial systems // *Friction*. 2014. Vol. 2, № 3. P. 209–225.
17. Goh K.H., Lim T.T., Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review // *Water Res.* 2008. Vol. 42, № 6–7. P. 1343–1368.
18. Oliver S.R. Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, № 7. P. 1868–1881.
19. Radha A.V., Vishnu Kamath P., Shivakumara C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al // *Solid State Sci.* 2005. Vol. 7, № 10. P. 1180–1187.
20. Rives V., del Arco M., Martín C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review // *Appl. Clay Sci.* 2014. Vol. 88–89. P. 239–269.
21. Chen H., Zhang W. Synthesis and characterization of a strong-fluorescent Eu-containing hydrotalcite-like compound // *Sci. China Chem.* 2010. Vol. 53, № 6. P. 1273–1280.
22. Chen H., Zhang W.-G. A Strong-Fluorescent Tb-Containing Hydrotalcite-Like Compound // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 93, № 8. P. 2305–2310.



23. Gándara F. et al. Layered Rare-Earth Hydroxides: A Class of Pillared Crystalline Compounds for Intercalation Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2006. Vol. 45, № 47. P. 7998–8001.
24. Holcombe C.E. Yttria Hydroxy-Salt Binders // *J. Am. Ceram. Soc.* 1978. Vol. 61, № 11–12. P. 481–486.
25. Натадзе В., Мзареулишвили Н., Давиташвили Е. Изучение взаимодействия в системе  $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  // *Сообщения Академии наук Грузинской ССР.* 1968. Т. 49. С. 85–89.
26. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Основные хлориды и гидроокись диспрозия // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, № 2. С. 348–355.
27. Мзареулишвили Н., Давиташвили Е. Изучение состава и свойств основного хлорида и гидроокиси празеодима // *Сообщения Академии наук Грузинской ССР.* 1968. Т. 50, № 2. С. 357–360.
28. Мзареулишвили Н., Давиташвили Е. О реакции образования гидроокиси и основных солей иттербия // *Сообщения Академии наук Грузинской ССР.* 1968. Т. 50, № 3. С. 619–624.
29. Аксельруд Н.В. Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов // *Успехи химии.* 1963. Т. 32, № 7. С. 800–822.
30. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. IV. Изучение основного хлорида и гидроокиси церия // *ЖНХ.* 1959. Т. 4, № 1. С. 56–61.
31. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Основные хлориды эрбия и иттербия // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, № 3. С. 547–557.
32. Аксельруд Н.В., Ермоленко В.И. Основные хлориды и гидроокиси европия, тербия и гольмия // *ЖНХ.* 1961. Т. 6, № 4. С. 777–782.
33. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Основные хлориды и гидроокиси иттрия и лантана // *ЖНХ.* 1960. Т. 5, № 2. С. 327–339.
34. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Основной хлорид и гидроокись самария // *ЖНХ.* 1960. Vol. 5, № 2. С. 340–347.
35. Haschke J.M. Preparation, phase equilibriums, crystal chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13, № 8. P. 1812–1818.
36. Клевцов П.В., Бембель В.М., Гранкина З.А. Кристаллические гидрооксихлориды редкоземельных элементов цериевой группы  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$  // *ЖСХ.* 1969. Т. 10, № 4. С. 638.
37. Клевцов П.В. О ромбической и моноклинной модификациях  $\text{Y}(\text{OH})_2\text{Cl}$  // *ЖСХ.* 1969. Т. 10, № 3. С. 498–503.

38. Тархова Т.Н., Миронов Н.Н., Гришин И.А. Структура основного хлорида самария // ЖСХ. 1970. Т. 11, № 3. С. 556.
39. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А. О кристаллических структурах  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и  $\text{Gd}(\text{OH})_2\text{Cl}$  // ЖСХ. 1969. Т. 10, № 3. С. 494.
40. Клевцов П.В., Лысенина Т.Г., Харченко Л.Ю. Гидротермальный синтез и исследование гидрооксихлоридов  $\text{Ln}_3\text{Cl}_2\text{O}(\text{OH})_5$  и  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$  редкоземельных элементов иттриевой группы // ЖСХ. 1973. Т. 14, № 1. С. 87.
41. Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф., Шеина Л.П. Кристаллический гидрооксихлорид иттрия // ЖСХ. 1965. Т. 6, № 3. Р. 469–471.
42. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Рентгенографическое исследование новой модификации гидрооксихлорида иттрия  $\text{Y}(\text{OH})_2\text{Cl}$  // ЖСХ. 1966. Т. 7, № 4. Р. 556.
43. Carter F.L., Levinson S. Hydrothermal preparation, single-crystal lattice parameters, and decomposition data for some lanthanide dihydroxy chlorides and the related hydroxy chloride,  $\text{Yb}_3\text{O}(\text{OH})_5\text{Cl}_2$  // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, № 12. P. 2788–2791.
44. Serre C. et al. Hydrothermal Synthesis, Structure Determination, and Thermal Behavior of New Three-Dimensional Europium Terephthalates: MIL-51 LT, HT and MIL-52 or  $\text{Eu}(\text{n})_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_z$  (  $\text{n} = \text{III}, \text{III}, \text{II}$ ;  $x = 4, 0, 0$ ;  $y = 2, 0, 0$ ;  $z = 1, 1, 2$  ) // Chem. Mater. 2002. Vol. 14, № 5. P. 2409–2415.
45. Баранчиков А.Е. и др. Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки // ЖНХ. 2006. Т. 51, № 11. С. 1797–1803.
46. Jouve C., Marrot J., Riou D.  $\beta$ - $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ : a new lamellar variety // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 2002. Vol. 58, № 1. P. i14–i15.
47. Pierson H.O. Graphite Structure and Properties // Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. Elsevier, 1993. P. 43–69.
48. Butler S.Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene // ACS Nano. American Chemical Society, 2013. Vol. 7, № 4. P. 2898–2926.
49. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Wiley, 2009. 1002 p.
50. Palamarciuc O. et al. Microwave-assisted post-synthesis modification of layered simple hydroxides // New J. Chem. 2014. Vol. 38, № 5. P. 2016–2023.
51. Si S. et al. Peptide-intercalated layered metal hydroxides: effect of peptide chain length and side chain functionality on structural, optical and magnetic properties // Chem. Sci. 2012. Vol. 3, № 6. P. 1945.
52. Zhang B. et al. Structure, Sodium Ion Role, and Practical Issues for  $\beta$ -alumina as a High- k

- Solution-Processed Gate Layer for Transparent and Low-Voltage Electronics // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. Vol. 3, № 11. P. 4254–4261.
53. Родионов И.А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279.
  54. Kalantar-zadeh K. et al. Two dimensional and layered transition metal oxides // Appl. Mater. Today. 2016. Vol. 5. P. 73–89.
  55. Geng F., Ma R., Sasaki T. Anion-exchangeable layered materials based on rare-earth phosphors: unique combination of rare-earth host and exchangeable anions // Acc. Chem. Res. 2010. Vol. 43, № 9. P. 1177–1185.
  56. Swanson C.H. et al. Antimony Oxide Hydroxide Ethanedisulfonate: a Cationic Layered Metal Oxide for Lewis Acid Applications // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 35. P. 11737–11741.
  57. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals // Developments in Clay Science. 2006. V.5. P. 21–81.
  58. Rayner J.H., Powell H.M. 688. Crystal structure of a hydrated nickel cyanide ammoniate // J. Chem. Soc. 1958. P. 3412.
  59. Pease R.S. Crystal Structure of Boron Nitride // Nature. 1950. Vol. 165, № 4201. P. 722–723.
  60. Bernal J.D. The Structure of Graphite // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 1924. Vol. 106, № 740. P. 749–773.
  61. Chernozatonskii L.A., Artyukh A.A. Quasi-two-dimensional transition metal dichalcogenides: structure, synthesis, properties, and applications // Physics-Uspokhi. 2018. Vol. 61, № 1. P. 2–28.
  62. Beneke K., Lagaly G. Intercalation into niobium oxide phosphate hydrate (NbOPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) and comparison with vanadyl phosphate hydrate (VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, № 10. P. 1503–1507.
  63. Duan X., Evans D.G. Layered Double Hydroxides // Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. № 119. 234 p.
  64. Rogez G. et al. Layered hydroxide hybrid nanostructures: a route to multifunctionality // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40, № 2. P. 1031.
  65. Allou N.B. et al. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects // Colloid Polym. Sci. 2017. Vol. 295, № 5. P. 725–747.
  66. Yu J. et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their

- applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 19. P. 5950–5974.
67. Omwoma S. et al. Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications // *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 258–259. P. 58–71.
  68. Fan G. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 20. P. 7040–7066.
  69. Yan K., Wu G., Jin W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution // *Energy Technol.* 2016. Vol. 4, № 3. P. 354–368.
  70. Qu J. et al. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review // *Appl. Clay Sci.* 2016. Vol. 119. P. 185–192.
  71. He J. et al. Preparation of Layered Double Hydroxides. 2006. Vol. 119. P. 89–119.
  72. Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation methods—A review // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 383. P. 200–213.
  73. Benito P. et al. Microwave-Assisted Homogeneous Precipitation of Hydrotalcites by Urea Hydrolysis // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 12. P. 5453–5463.
  74. Mallakpour S., Dinari M., Behranvand V. Ultrasonic-assisted synthesis and characterization of layered double hydroxides intercalated with bioactive N,N'-(pyromellitoyl)-bis-l- $\alpha$ -amino acids // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, № 45. P. 23303.
  75. Wang Q., O'Hare D., O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2012. Vol. 112, № 7. P. 4124–4155.
  76. Mao N. et al. Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets // *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 144. P. 60–78.
  77. Yin H., Tang Z. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: an emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45, № 18. P. 4873–4891.
  78. Cao Y., Li G., Li X. Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 292. P. 207–223.
  79. Daud M. et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications // *Carbon N. Y.* 2016. Vol. 104. P. 241–252.
  80. Varadwaj G.B.B., Nyamori V.O. Layered double hydroxide- and graphene-based hierarchical nanocomposites: Synthetic strategies and promising applications in energy conversion and conservation // *Nano Res.* 2016. Vol. 9, № 12. P. 3598–3621.

81. Mohapatra L., Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Vol. 4, № 28. P. 10744–10766.
82. Mallakpour S., Hatami M. Condensation polymer/layered double hydroxide NCs: Preparation, characterization, and utilizations // *Eur. Polym. J.* 2017. Vol. 90. P. 273–300.
83. Zhao J. et al. Hierarchical NiMn Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotubes Architecture with Superb Energy Density for Flexible Supercapacitors // *Adv. Funct. Mater.* 2014. Vol. 24, № 20. P. 2938–2946.
84. Miyata S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds // *Clays Clay Miner.* 1983. Vol. 31, № 4. P. 305–311.
85. Costantino U. et al. Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43, № 30. P. 11587.
86. Williams G.R., Khan A.I., O'Hare D. Mechanistic and Kinetic Studies of Guest Ion Intercalation into Layered Double Hydroxides Using Time-resolved, In-situ X-ray Powder Diffraction // *Layered Double Hydroxides*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. P. 161–192.
87. Zümreoglu-Karan B., Ay A. Layered double hydroxides — multifunctional nanomaterials // *Chem. Pap.* 2012. Vol. 66, № 1. P. 1–10.
88. Tian R. et al. Applications of Layered Double Hydroxide Materials: Recent Advances and Perspective. 2016. P. 65–84.
89. Zubair M. et al. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation // *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 143. P. 279–292.
90. Sajid M., Basheer C. Layered double hydroxides: Emerging sorbent materials for analytical extractions // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 75. P. 174–182.
91. Liang J., Ma R., Sasaki T. Layered Rare Earth Hydroxides: Structural Aspects and Photoluminescence Properties // *Photofunctional layered materials* / ed. Yan, D and Wei M. 2015. Vol. 166. P. 69–103.
92. Zhuravleva N.G. et al. Luminescent Materials Based on Tb- and Eu-Containing Layered Double Hydroxides // *Dokl. Chem.* 2004. Vol. 396, № 1–3. P. 87–91.
93. Abellán G. et al. Hybrid Materials Based on Magnetic Layered Double Hydroxides: A Molecular Perspective // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48, № 6. P. 1601–1611.
94. Rabu P., Delahaye E., Rogez G. Hybrid interfaces in layered hydroxides: magnetic and multifunctional superstructures by design // *Nanotechnol. Rev.* 2015. Vol. 4, № 6.
95. Li T., Miras H., Song Y.-F. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications // *Catalysts*. 2017. Vol. 7, № 9. P.

96. Takehira K. Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts –Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application– // *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 136. P. 112–141.
97. Shao M. et al. Layered Double Hydroxide Materials in Photocatalysis. 2015. P. 105–136.
98. Nakagaki S. et al. Recent Advances in Solid Catalysts Obtained by Metalloporphyrins Immobilization on Layered Anionic Exchangers: A Short Review and Some New Catalytic Results // *Molecules.* 2016. Vol. 21, № 3. P. 291.
99. Park D.-H., Choi G., Choy J.-H. Bio-Layered Double Hydroxides Nanohybrids for Theranostics Applications. 2015. P. 137–175.
100. Kuthati Y., Kankala R.K., Lee C.-H. Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects // *Appl. Clay Sci.* 2015. Vol. 112–113. P. 100–116.
101. Oh J.-M. et al. LDH Nanocontainers as Bio-Reservoirs and Drug Delivery Carriers // *Recent Pat. Nanotechnol.* 2012. Vol. 6, № 3. P. 200–217.
102. Bi X., Zhang H., Dou L. Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery // *Pharmaceutics.* 2014. Vol. 6, № 2. P. 298–332.
103. Usman M.S. et al. Gadolinium-based layered double hydroxide and graphene oxide nanocarriers for magnetic resonance imaging and drug delivery // *Chem. Cent. J.* 2017. Vol. 11, № 1. P. 47.
104. Zhang K. et al. Potential for Layered Double Hydroxides-Based, Innovative Drug Delivery Systems // *Int. J. Mol. Sci.* 2014. Vol. 15, № 5. P. 7409–7428.
105. Li X. et al. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5, № 30. P. 15460–15485.
106. XIE S.-D. et al. Application of Inorganic Layered Materials in Electrochemical Sensors // *Chinese J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 43, № 11. P. 1648–1655.
107. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В, Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов // *Успехи химии.* 2004. Т. 73, № 9. С. 974–998.
108. Nikiforov M. P. et al. Synthesis of iron oxide nanocomposites using layered double hydroxides // *Mater. Sci. Eng. B.* 2004. Vol. 109, № 1–3. P. 226–231.
109. Zhong J., Yuan Z., Lu C. Layered-nanomaterial-amplified chemiluminescence systems and their analytical applications // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408, № 30. P. 8731–8746.
110. Wu X. et al. One-step freezing temperature crystallization of layered rare-earth hydroxide ( $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) nanosheets for a wide spectrum of Ln (Ln = Pr–Er, and Y), anion

- exchange with fluorine and sulfate, and microscopic coordination probed via photolumin // J. Mater. Chem. C. 2015. Vol. 3, № 14. P. 3428–3437.
111. Geng F. et al. General synthesis and structural evolution of a layered family of  $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Y}$ ) // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 48. P. 16344–16350.
  112. McIntyre L.J., Prior T.J., Fogg A.M. Observation and Isolation of Layered and Framework Ytterbium Hydroxide Phases Using In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, № 8. P. 2635–2645.
  113. Geng F. et al. New layered rare-earth hydroxides with anion-exchange properties // Chem. - A Eur. J. 2008. Vol. 14, № 30. P. 9255–9260.
  114. Thomas G.S., Kamath P.V. Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder // J. Chem. Sci. Springer India, 2006. Vol. 118, № 1. P. 127–133.
  115. Li N., Yanagisawa K. Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181, № 8. P. 1738–1743.
  116. Sato F. et al. Changes in crystal phases and morphologies of rare earth hydroxide nitrates with ionic radius // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. Vol. 125, № 10. P. P10-1-P10-3.
  117. Liang J., Ma R., Sasaki T. Layered rare earth hydroxides (LREHs): synthesis and structure characterization towards multifunctionality // Dalt. Trans. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, № 27. P. 10355–10364.
  118. Geng F. et al. Synthesis and properties of well-crystallized layered rare-earth hydroxide nitrates from homogeneous precipitation // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 14. P. 6724–6730.
  119. Hindocha S.A., McIntyre L.J., Fogg A.M. Precipitation synthesis of lanthanide hydroxynitrate anion exchange materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, Eu-Er}$ ) // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182, № 5. P. 1070–1074.
  120. McIntyre L.J., Jackson L.K., Fogg A.M. Synthesis and anion exchange chemistry of new intercalation hosts containing lanthanide cations,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, Gd-Lu}$ ) // J. Phys. Chem. Solids. 2008. Vol. 69, № 5–6. P. 1070–1074.
  121. Poudret L. et al. Synthesis and Crystal Structures of New Lanthanide Hydroxyhalide Anion Exchange Materials,  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br; Ln} = \text{Y, Dy, Er, Yb}$ ) // Chem. Mater. American Chemical Society, 2008. Vol. 20, № 24. P. 7447–7453.
  122. McIntyre L.J., Jackson L.K., Fogg A.M.  $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Gd-Lu}$ ): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts // Chem. Mater. 2008. Vol. 20, № 1. P. 335–

- 340.
123. McIntyre L. Synthesis and characterisation of layered hydroxy anion exchange materials. University of Liverpool, 2009. 266 p.
  124. Zhu Q. et al. Oriented and Yellow-Emitting Nano-Phosphor Films of High Transparency Assembled from Exfoliated Nanosheets of Layered Rare-Earth Hydroxide (LRH) // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. Vol. 17, № 4. P. 2471–2477.
  125. Xiang Y. et al. Synthesis of Highly Luminescent and Anion-Exchangeable Cerium-Doped Layered Yttrium Hydroxides for Sensing and Photofunctional Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21, № 22. P. 4388–4396.
  126. Hu L. et al. Synthesis of a solid solution series of layered  $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  and its transformation into  $(\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3$  with enhanced photoluminescence properties // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 6. P. 2960–2968.
  127. Wu L. et al. Tunable photoluminescence from layered rare-earth hydroxide/polymer nanocomposite hydrogels by a cascaded energy transfer effect // *J. Mater. Chem. C.* 2017. Vol. 5, № 21. P. 5207–5213.
  128. Wu L., Chen G., Li Z. Layered Rare-Earth Hydroxide/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels with Highly Tunable Photoluminescence // *Small.* 2017. Vol. 13, № 23. P. 1604070.
  129. Wang L. et al. Tunable compositions and luminescent performances on members of the layered rare-earth hydroxides  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$ ) // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40, № 44. P. 11781–11787.
  130. Wu X. et al. The effects of  $\text{Gd}^{3+}$  substitution on the crystal structure, site symmetry, and photoluminescence of Y/Eu layered rare-earth hydroxide (LRH) nanoplates // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 6. P. 1854–1861.
  131. Wu X. et al. Layered rare-earth hydroxide and oxide nanoplates of the Y/Tb/Eu system: phase-controlled processing, structure characterization and color-tunable photoluminescence via selective excitation and efficient energy transfer // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013. Vol. 14, № 1. P. 15006.
  132. Wu X.L. et al. Structural Features and Color Tunable Photoluminescence of the Binary and Ternary Layered Rare-Earth Hydroxides of  $(\text{Y},\text{Ln})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}$ ) // *Key Eng. Mater.* 2013. Vol. 544. P. 252–258.
  133. Watanabe T. et al. Synthesis of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  nanosheets from layered yttrium hydroxide precursor and their photoluminescence properties // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 23. P. 14107–14113.
  134. Jobbágy M., Iyi N. Interplay of Charge Density and Relative Humidity on the Structure of



- Nitrate Layered Double Hydroxides // *J. Phys. Chem. C*. American Chemical Society, 2010. Vol. 114, № 42. P. 18153–18158.
135. Su F. et al. Tunable and purified luminescence via energy transfer and delamination of LRH (R = Tb, Y) composites with 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulphonate // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. Vol. 496. P. 353–363.
  136. Xie L. et al. A unique delaminated MoS<sub>2</sub>/OS-LEuH composite exhibiting turn-on luminescence sensing for detection of water in formamide // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 10. P. 3110–3114.
  137. Ye T. et al. CeO<sub>2-x</sub> platelet from monometallic cerium layered double hydroxides and its photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> // *Appl. Catal. B Environ.* 2017. Vol. 210. P. 141–148.
  138. Wang X. et al. Controlled Hydrothermal Crystallization of Anhydrous Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> (Ln=Eu-Lu, Y) as a New Family of Layered Rare Earth Metal Hydroxides // *Chem. - A Eur. J.* 2017. Vol. 23, № 63. P. 16034–16043.
  139. Zehnder R.A. et al. Investigation of the Structural Properties of an Extended Series of Lanthanide Bis-hydroxychlorides Ln(OH)<sub>2</sub>Cl (Ln = Nd–Lu, except Pm and Sm) // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 11. P. 4781–4790.
  140. Louer D., Louer M. Crystal structure of Nd(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O completely solved and refined from X-ray powder diffraction // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 68, № 2. P. 292–299.
  141. Mullica D.F., Sappenfield E.L., Grossie D.A. Crystal structure of neodymium and gadolinium dihydroxy-nitrate, Ln(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 63, № 2. P. 231–236.
  142. Song Y. et al. Structural Modulation of Nitrate Group with Cations to Affect SHG Responses in RE(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (RE = La, Y, and Gd): New Polar Materials with Large NLO Effect after Adjusting pH Values of Reaction Systems // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 2. P. 896–903.
  143. Geng F. et al. Structural study of a series of layered rare-earth hydroxide sulfates // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 14. P. 6667–6672.
  144. Wang X. et al. Layered hydroxyl sulfate: Controlled crystallization, structure analysis, and green derivation of multi-color luminescent (La,RE)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and (La,RE)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phosphors (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, and Dy) // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 302. P. 577–586.
  145. Feng P. et al. Modification and Restacking of Layered Terbium Hydroxide 2D Crystals // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 41. P. 4861–4865.
  146. Liang J. et al. New Family of Lanthanide-Based Inorganic–Organic Hybrid Frameworks: Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>[O<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; n = 3, 4) and Their Derivatives // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 4. P. 1755–1761.

147. Wu J. et al. Highly Enhanced and Switchable Photoluminescence Properties in Pillared Layered Hydroxides Stabilizing Ce<sup>3+</sup> // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, № 46. P. 26229–26236.
148. Sergo K.M. et al. Erbium Hydroxide Ethanedisulfonate: A Cationic Layered Material with Organic Anion Exchange Capability // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 8. P. 3883–3888.
149. Li H. et al. Synthesis, structure, characterization, and multifunctional properties of a family of rare earth organic frameworks // *CrystEngComm*. 2017. Vol. 19, № 15. P. 2106–2112.
150. Бутова В.В. и др. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 3. С. 280–307.
151. Chai B.H.T., Mroczkowski S. Synthesis of rare-earth carbonates under hydrothermal conditions // *J. Cryst. Growth*. 1978. Vol. 44, № 1. P. 84–97.
152. Lee B.-I., Jeong H., Byeon S.-H. Oxychloride–Hydroxychloride–Trihydroxide Phase Relationships of Rare Earths in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, № 10. P. 5212–5221.
153. Zhu Q. et al. Well-defined crystallites autoclaved from the nitrate/NH<sub>4</sub>OH reaction system as the precursor for (Y,Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red phosphor: Crystallization mechanism, phase and morphology control, and luminescent property // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 192, № 0. P. 229–237.
154. Аксельруд Н.В., Спиваковский В.Б. Изучение основных солей и гидроксидов металлов. Сообщение 1 // *ЖНХ*. 1957. Vol. 2, № 12. P. 2709–2715.
155. Ионова Г.В. Периодичность изменения свойств в сериях d- и f-элементов // *Успехи химии*. 1990. Т. 59, № 1. С. 39–51.
156. Степенчикова С.А. и др. Экспериментальное изучение поведения гидроксидных комплексов в близонейтральных и щелочных растворах редкоземельных элементов и иттрия при 25°C // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55, № 8. С. 941–944.
157. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Chapter 127 Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis. 1994. P. 529–558.
158. Rizkalla E.N., Choppin G.R. Hydration of lanthanides and actinides in solution // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 180, № 1–2. P. 325–336.
159. Li J.-G. et al. Two-step crystallization of a phase-pure Ln<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O layered compound for the smallest Ln ions of Tm, Yb and Lu, anion exchange, and exfoliation // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 37. P. 12683–12691.
160. Li J. et al. Room-temperature fluorination of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to fluoride nanocrystals and elucidation of down-/up-conversion photoluminescence // *Mater. Des.* 2016. Vol. 112. P. 207–216.

161. Yoo S.S. et al. Layered gadolinium-based nanoparticle as a novel delivery platform for microRNA therapeutics // *Nanotechnology*. 2014. Vol. 25, № 42. P. 425102.
162. Demel J. et al. Lanthanide-porphyrin hybrids: from layered structures to metal-organic frameworks with photophysical properties // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 5. P. 2779–2786.
163. Wu M. et al. Multifunctional Layered Gadolinium Hydroxide Nanoplates for Ultrahigh Field Magnetic Resonance Imaging, Computed Tomography and Fluorescence Bioimaging // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2014. Vol. 10, № 12. P. 3620–3630.
164. Lee K.-H., Byeon S.-H. Extended Members of the Layered Rare-Earth Hydroxide Family,  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (RE = Sm, Eu, and Gd): Synthesis and Anion-Exchange Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 2009, № 7. P. 929–936.
165. Liu L. et al. Dramatically Enhanced Luminescence of Layered Terbium Hydroxides as Induced by the Synergistic Effect of  $\text{Gd}^{3+}$  and Organic Sensitizers // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2014. Vol. 118, № 26. P. 14511–14520.
166. Wang S., Shi W., Lu C. Chemisorbed Oxygen on the Surface of Catalyst-Improved Cataluminescence Selectivity // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88, № 9. P. 4987–4994.
167. Lu B. et al. Controlled Synthesis of Layered Rare-Earth Hydroxide Nanosheets Leading to Highly Transparent  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98, № 5. P. 1413–1422.
168. Lee K.-H., Byeon S.-H. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of  $\text{RE}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (RE = Nd and La) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 2009, № 31. P. 4727–4732.
169. Lee B.I. et al. Synthesis of colloidal aqueous suspensions of a layered gadolinium hydroxide: a potential MRI contrast agent // *Dalt. Trans.* 2009. № 14. P. 2490–2495.
170. Stefanakis D., Ghanotakis D.F. Synthesis and characterization of gadolinium nanostructured materials with potential applications in magnetic resonance imaging, neutron-capture therapy and targeted drug delivery // *J. Nanoparticle Res.* 2010. Vol. 12, № 4. P. 1285–1297.
171. Xi Y., Davis R.J. Intercalation of ethylene glycol into yttrium hydroxide layered materials // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 8. P. 3888–3895.
172. Zhu L. et al. Selenium Sequestration in a Cationic Layered Rare Earth Hydroxide: A Combined Batch Experiments and EXAFS Investigation // *Environ. Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, № 15. P. 8606–8615.
173. Yoon Y. et al. Surface Modification of Exfoliated Layered Gadolinium Hydroxide for the Development of Multimodal Contrast Agents for MRI and Fluorescence Imaging // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19, № 21. P. 3375–3380.

174. Lee B.-I., Lee E., Byeon S.-H. Assembly of Layered Rare-Earth Hydroxide Nanosheets and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Fabricate Multifunctional Transparent Films Capable of Combinatorial Color Generation // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 17. P. 3562–3569.
175. Lee B.-I.B. II et al. Synthesis and Photoluminescence of Colloidal Solution Containing Layered Rare-earth Hydroxide Nanosheets // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. Vol. 33, № 2. P. 601–607.
176. Kim H., Lee B.I., Byeon S.H. The inner filter effect of Cr(VI) on Tb-doped layered rare earth hydroxychlorides: new fluorescent adsorbents for the simple detection of Cr(VI) // *Chem Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51, № 4. P. 725–728.
177. Zhu Q. et al. [(Y<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.50) layered rare-earth hydroxides: exfoliation of unilamellar and single-crystalline nanosheets, assembly of highly oriented and transparent oxide films, and greatly enhanced red photoluminescence // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 79. P. 64588–64595.
178. Wu X. et al. Structure characterization and photoluminescence properties of (Y<sub>0.95-x</sub>Gd<sub>x</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red phosphors converted from layered rare-earth hydroxide (LRH) nanoflake precursors // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 559. P. 188–195.
179. Zhu Q. et al. Layered Rare-Earth Hydroxides (LRHs) of (Y<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (x=0–1): Structural Variations by Eu<sup>3+</sup>-Doping, Phase Conversion to Oxides, and the Correlation of Photoluminescence Behaviors // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 14. P. 4204–4213.
180. Qi Z. et al. Tens of micron-sized unilamellar nanosheets of Y/Eu layered rare-earth hydroxide: efficient exfoliation via fast anion exchange and their self-assembly into oriented oxide film with enhanced photoluminescence // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. Vol. 15, № 1. P. 014203.
181. Q. Zhu X. D. Li, X. D. Sun J.G.L. Ultra-Large Unilamellar Nanosheets Efficiently Exfoliated from (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O and their Self-Assembly into Oriented Oxide Film with Enhanced Photoluminescence Properties // *Key Eng. Mater.* 2014. Vol. 602–603. P. 1017–1020.
182. Wang P.P. et al. General synthesis and characterization of a family of layered lanthanide (Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) hydroxide nanowires // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3, № 6. P. 2529–2535.
183. Gándara F. et al. Controlling the Structure of Arenedisulfonates toward Catalytically Active Materials // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, № 4. P. 655–661.
184. Zhu Q. et al. Nanometer-thin layered hydroxide platelets of (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O: exfoliation-free synthesis, self-assembly, and the

- derivation of dense oriented oxide films of high transparency and greatly enhanced luminescence // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 19. P. 6903.
185. Lee S.-S., Joh C.-H., Byeon S.-H. Highly enhanced blue-emission of LnOCl:Tm prepared by dehydration of Ln(OH)<sub>2</sub>Cl:Tm (Ln=La and Gd) // *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. Vol. 151, № 2. P. 163–168.
186. Niinistö L., Leskelä M. Chapter 59 Inorganic complex compounds II. 1987. P. 91–320.
187. Li J.-G. et al. (La<sub>0.97</sub>RE<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S Nanophosphors Converted from Layered Hydroxyl Sulfate and Investigation of Upconversion Photoluminescence (RE=Ho, Er) // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. Vol. 12, № 1. P. 508.
188. Xu Y. et al. Layered gadolinium hydroxides for simultaneous drug delivery and imaging // *Dalt. Trans.* 2018. Vol. 47, № 9. P. 3166–3177.
189. Wang P.P. et al. Family of multifunctional layered-lanthanum crystalline nanowires with hierarchical pores: hydrothermal synthesis and applications // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 46. P. 16953–16960.
190. Xu Y. et al. Reverse microemulsion synthesis of layered gadolinium hydroxide nanoparticles // *J. Solid State Chem.* 2018. Vol. 258. P. 320–327.
191. Willard H.H., Tang N.K. A study of the precipitation of aluminum basic sulfate by urea // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1937. Vol. 59, № 7. P. 1190–1196.
192. Tada H. Decomposition Reaction of Hexamine by Acid // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 1960. Vol. 82, № 2. P. 255–263.
193. Dreyfors J.M., Jones S.B., Sayed Y. Hexamethylenetetramine: A Review // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1989. Vol. 50, № 11. P. 579–585.
194. Долгополова Е.А. и др. Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметиленetetрамина // *ЖНХ.* 2012. Т. 57, № 10. С. 1387–1391.
195. Antonyraj C.A., Koilraj P., Kannan S. Synthesis of delaminated LDH: a facile two step approach // *Chem Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2010. Vol. 46, № 11. P. 1902–1904.
196. Hu L. et al. Oriented Monolayer Film of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05 Eu Crystallites: Quasi-Topotactic Transformation of the Hydroxide Film and Drastic Enhancement of Photoluminescence Properties // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009. Vol. 48, № 21. P. 3846–3849.
197. Ma L. et al. Enhanced luminescence of delaminated layered europium hydroxide (LEuH) composites with sensitizer anions of coumarin-3-carboxylic acid // *Dalt. Trans.* 2017. Vol. 46, № 37. P. 12724–12731.
198. Sun Y. et al. Hybrid of Europium-Doped Layered Yttrium Hydroxide and Organic

- Sensitizer - Effect of Solvent on Structure and Luminescence Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* WILEY-VCH Verlag, 2013. Vol. 2013, № 1. P. 32–38.
199. Sun Y. et al. Structural transformation and photoluminescence behavior during calcination of the layered europium-doped yttrium hydroxide intercalate with organic-sensitizer // *Mater. Res. Bull.* 2013. Vol. 48, № 11. P. 4460–4468.
200. Li W. et al. Intercalation of azamacrocyclic crown ether into layered rare-earth hydroxide (LRH): secondary host-guest reaction and efficient heavy metal removal // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2013. Vol. 52, № 24. P. 14010–14017.
201. Gu Q. et al. Controllable luminescence of layered rare-earth hydroxide composites with a fluorescent molecule: blue emission by delamination in formamide // *Chem Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51, № 13. P. 2514–2517.
202. Gu Q. et al. Eu<sup>3+</sup> luminescence enhancement by intercalation of benzenepolycarboxylic guests into Eu<sup>3+</sup>-doped layered gadolinium hydroxide // *Mater. Res. Bull.* 2014. Vol. 53, № 0. P. 234–239.
203. Ju R., Gu Q. Biohybrid based on layered terbium hydroxide and applications as drug carrier and biological fluorescence probe // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. Vol. 32, № 1. P. e3926.
204. Gu Q. et al. Intercalation of Amino Acids into Eu<sup>3+</sup>-Doped Layered Gadolinium Hydroxide and Quenching of Eu<sup>3+</sup>Luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 2012, № 28. P. 4407–4412.
205. Gu Q. et al. Intercalation of Diverse Organic Guests into Layered Europium Hydroxides - Structural Tuning and Photoluminescence Behavior // *Eur. J. Inorg. Chem.* WILEY-VCH Verlag, 2014. Vol. 2014, № 3. P. 559–566.
206. Gu Q. et al. Fabrication of a nano-drug delivery system based on layered rare-earth hydroxides integrating drug-loading and fluorescence properties // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 30. P. 12137–12143.
207. Gu Q. et al. Structures and photoluminescence properties of organic-inorganic hybrid materials based on layered rare-earth hydroxides // *J. Lumin.* 2017. Vol. 192. P. 1211–1219.
208. Gu Q. et al. Structure and luminescence investigations on the chromophore intercalated layered rare-earth hydroxides hybrids // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2017. Vol. 335. P. 268–275.
209. Zhao Y. et al. Structural and photoluminescent investigation of LTbH/LEuH nanosheets and their color-tunable colloidal hybrids // *J. Mater. Chem. C.* 2013. Vol. 1, № 22. P. 3584.
210. Wang X. et al. Structure, Delamination and Luminescence of Layered Dysprosium Hydroxides and the Generation of White Light with 2D Crystals // *ChemistrySelect.* 2016. Vol. 1, № 1. P. 17–22.

211. Zhong Y. et al. Layered rare-earth hydroxide nanocones with facile host composition modification and anion-exchange feature: topotactic transformation into oxide nanocones for upconversion // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9, № 24. P. 8185–8191.
212. Watanabe M., Fujihara S. One-step synthesis of layered yttrium hydroxides in immiscible liquid–liquid systems: Intercalation of sterically-bulky hydrophobic organic anions and doping of europium ions // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 210, № 1. P. 130–137.
213. Okay O., Oppermann W. Polyacrylamide–Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization // *Macromolecules*. American Chemical Society, 2007. Vol. 40, № 9. P. 3378–3387.
214. Negrete et al. Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites // *Langmuir*. American Chemical Society, 2004. Vol. 20, № 5. P. 1564–1571.
215. A. R. Mermut, Lagaly G. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers // *Clays Clay Miner.* 2001. Vol. 49, № 5. P. 393–397.
216. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 1990. Vol. 29, № 26. P. 5201–5207.
217. Carrado K.A. et al. Incorporation of phthalocyanines by cationic and anionic clays via ion exchange and direct synthesis // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 1993. Vol. 5, № 4. P. 472–478.
218. Newman S.P., Jones W. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions // *J. Solid State Chem.* 1999. Vol. 148, № 1. P. 26–40.
219. Chu N. et al. Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 24. P. 7409–7414.
220. Liu L. et al. Facile fabrication of color-tunable and white light emitting nano-composite films based on layered rare-earth hydroxides // *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3, № 10. P. 2326–2333.
221. Liu L.-L.L. et al. Intercalation assembly of optical hybrid materials based on layered terbium hydroxide hosts and organic sensitizer anions guests // *Chinese Chem. Lett.* 2013. Vol. 24, № 2. P. 93–95.
222. Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 402. P. 114–121.
223. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Ленинград: Химия, 1980. 152 р.
224. Wang Z. et al. Sacrificial conversion of layered rare-earth hydroxide (LRH) nanosheets into  $(Y_{1-x}Eu_x)PO_4$  nanophosphors and investigation of photoluminescence // *Dalt. Trans.* 2016.

Vol. 45, № 12. P. 5290–5299.

225. Kim H. et al. Relationship between interlayer anions and photoluminescence of layered rare earth hydroxides // *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3, № 28. P. 7437–7445.
226. Su F. et al. Layered rare-earth hydroxide (LRH, R = Tb, Y) composites with fluorescein: delamination, tunable luminescence and application in chemosensing for detecting Fe(III) ions // *Dalt. Trans.* 2018. Vol. 47, № 15. P. 5380–5389.
227. Wang X., Chen W., Song Y.-F. Directional Self-Assembly of Exfoliated Layered Europium Hydroxide Nanosheets and  $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  for Application in Desulfurization // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 17. P. 2779–2786.
228. Lee B.-I.I., Byeon S.-H.H. Highly enhanced photoluminescence of a rose-like hierarchical superstructure prepared by self-assembly of rare-earth hydroxocation nanosheets and polyoxomolybdate anions // *Chem Commun.* 2011. Vol. 47, № 14. P. 4093–4095.
229. Stefanakis D., Ghanotakis D.F. Rare earth fluorescent nanoparticles for specific cancer cell targeting // *J. Nanoparticle Res.* 2016. Vol. 18, № 7. P. 177.
230. Zhang L. et al. Enhanced fluorescence of europium-doped yttrium hydroxide nanosheets modified by 2-thienyltrifluoroacetone // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 34. P. 17856.
231. Jeong H., Lee B.-I., Byeon S.-H. Directional self-assembly of rare-earth hydroxocation nanosheets and paradodecatungstate anions // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41, № 46. P. 14055.
232. Shen T. et al. Novel multi-color photoluminescence emission phosphors developed by layered gadolinium hydroxide via in situ intercalation with positively charged rare-earth complexes // *J. Mater. Chem. C*. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 8. P. 1807–1816.
233. Zhu Q. et al. Luminescent Thermometry by a Y/Eu Binary Layered Rare-Earth Hydroxide (LRH) via In Situ Intercalation with Neutral Terbium(III) Complexes // *Chem. - An Asian J.* 2018. Vol. 13, № 23. P. 3664–3669.
234. Mas-Balleste R. et al. 2D materials: to graphene and beyond // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3, № 1. P. 20–30.
235. Асланов Л.А., Дунаев С.Ф. Эксфолиация кристаллов // *Успехи химии*. 2018. Т. 87, № 9. С. 882–903.
236. Hu L. et al. Exfoliation of layered europium hydroxide into unilamellar nanosheets // *Chem Asian J.* 2010. Vol. 5, № 2. P. 248–251.
237. Gorb L. et al. The Mechanism of Formamide Hydrolysis in Water from Ab Initio Calculations and Simulations // *Chem. - A Eur. J.* 2005. Vol. 11, № 22. P. 6743–6753.
238. Legendziewicz J. et al. Spectroscopy studies and crystal structure determination of  $[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$  crystals // *J. Less Common Met.* 1986. Vol. 125, № 0. P. 45–229



239. Zhu Q. et al. Hydrothermal-assisted exfoliation of Y/Tb/Eu ternary layered rare-earth hydroxides into tens of micron-sized unilamellar nanosheets for highly oriented and color-tunable nano-phosphor films // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10, № 1. P. 132.
240. Shao B. et al. Phase-Tunable Synthesis of Monodisperse  $\text{YPO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) Micro/Nanocrystals via Topotactic Transformation Route with Multicolor Luminescence Properties // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 11. P. 6114–6121.
241. Yoon Y.S., Byeon S.H., Lee I.S. Unexplored thermal transformation behavior of two-dimensionally bound gadolinium hydroxide layers: fabrication of oriented crystalline films of gadolinium oxychloride nanosheets suitable for the multicolor luminescence with color tunability // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 30. P. 3272–3276.
242. Jeon K.-W. et al. Colloids of Holey  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanosheets Converted from Exfoliated Gadolinium Hydroxide Layers // *Small.* 2018. Vol. 14, № 36. P. 1802174.
243. Liang J. et al.  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  to  $\text{Tb}$ ;  $n = 2$ ): A New Family of Layered Rare-Earth Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 21. P. 6001–6007.
244. Lee K.-H. et al. Transparent  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphor layer derived from exfoliated layered gadolinium hydroxide nanosheets // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 9. P. 1461–1463.
245. Lee B.-I., Byeon S.-H. Memory Effect of Calcined Layered Samarium Hydroxychlorides in Aqueous Solution // *Bull. Korean Chem. Soc. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2015. Vol. 36, № 3. P. 804–809.
246. Lee S.-S. et al. Thermal Decomposition and Recovery Behaviors of Layered Gadolinium Hydroxychloride // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 19. P. 10222–10232.
247. Wang X. et al. Hydrothermal crystallization of a  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  layered compound for a wide range of Ln ( $\text{Ln} = \text{La}–\text{Dy}$ ), thermolysis, and facile transformation into oxysulfate and oxysulfide phosphors // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7, № 22. P. 13331–13339.
248. Wang X. et al. Photoluminescence of  $(\text{La},\text{Eu})_2\text{O}_2\text{SO}_4$  red-emitting phosphors derived from layered hydroxide // *J. Mater. Res.* 2016. Vol. 31, № 15. P. 2268–2276.
249. Cursino A.C.T. et al. Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer // *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 70. P. 336–342.
250. Narushima S. et al. A novel synthesis method of delafossite-type  $\text{CuYO}_2$  using a layered yttrium hydroxide as an yttrium source // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2018. Vol. 126, № 5. P. 286–291.
251. Yoon Y. et al. Fabrication of a silica sphere with fluorescent and MR contrasting  $\text{GdPO}_4$

- nanoparticles from layered gadolinium hydroxide // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 21. P. 3654.
252. Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V. *Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds* // *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier, 2013. P. 339–398.
253. Wang Y. et al. Remote manipulation of upconversion luminescence // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47, № 17. P. 6473–6485.
254. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантанидов // *Координационная химия*. 2016. Т. 42, № 10. P. 640–656.
255. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 295. P. 1–45.
256. Jeong H., Lee B.-I., Byeon S.-H. Antenna Effect on the Organic Spacer-Modified Eu-Doped Layered Gadolinium Hydroxide for the Detection of Vanadate Ions over a Wide pH Range // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 17. P. 10946–10953.
257. Capobianco J.A. et al. Absorption and emission spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> in metaphosphate glasses // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1990. Vol. 42, № 10. P. 5936–5944.
258. Drezdson M.A. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1988. Vol. 27, № 25. P. 4628–4632.
259. Dimotakis E.D., Pinnavaia T.J. New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 1990. Vol. 29, № 13. P. 2393–2394.
260. Kwon T., Pinnavaia T.J. Pillaring of a layered double hydroxide by polyoxometalates with Keggin-ion structures // *Chem. Mater. American Chemical Society*, 1989. Vol. 1, № 4. P. 381–383.
261. Sakuma K., Fujihara S. Synthesis of carboxylate-intercalated layered yttrium hydroxides by anion exchange reactions and their application to Ln<sup>3+</sup>-activated luminescent materials // *J. Ceram. Process. Res.* 2013. Vol. 14. P. s26–s29.
262. Su F. et al. Enhanced Tb<sup>3+</sup> luminescence in layered terbium hydroxide by intercalation of benzenepolycarboxylic species // *Mater. Res. Bull.* 2017. Vol. 88. P. 301–307.
263. Khudoleeva V. et al. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? // *J. Lumin.* 2018. Vol. 201. P. 500–508.
264. Davesne C. et al. Energy transfer mechanism between terbium and europium ions in zinc oxide and zinc silicates thin films // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 553. P. 33–37.
265. Matthes P.R. et al. Luminescence tuning of MOFs via ligand to metal and metal to metal

- energy transfer by co-doping of  $2\infty[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$  with europium and terbium // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, № 20. P. 10179.
266. Feng P. et al. Energy transfer between rare earths in layered rare-earth hydroxides // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, № 7. P. 3592–3598.
267. Зак П.П. и др. Люминесцентные материалы для современных источников света // *Успехи химии* 2017. Т. 86, № 9. С. 831–844.
268. Gu Q. et al. Intercalation of coumaric acids into layered rare-earth hydroxides: controllable structure and photoluminescence properties // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3, № 18. P. 4742–4750.
269. Coronado E. et al. Coexistence of superconductivity and magnetism by chemical design // *Nat. Chem.* 2010. Vol. 2, № 12. P. 1031–1036.
270. Wang J. et al. Magnetic, Luminescent Eu-Doped Mg-Al Layered Double Hydroxide and Its Intercalation for Ibuprofen // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 48. P. 14404–14411.
271. Abellán G. et al. Layered gadolinium hydroxides for low-temperature magnetic cooling // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 75. P. 14207–14210.
272. Coutinho J.T. et al. A magnetic study of a layered lanthanide hydroxide family:  $\text{Ln}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) // *Dalt. Trans.* 2018. Vol. 47, № 45. P. 16211–16217.
273. Monteiro B. et al. Magnetic Properties of the Layered Lanthanide Hydroxide Series  $\text{Y}_x\text{Dy}_{8-x}(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : From Single Ion Magnets to 2D and 3D Interaction Effects // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 4. P. 1949–1957.
274. Monteiro B. et al. A 2D Layered Lanthanide Hydroxide Showing Slow Relaxation of Magnetization -  $\text{Dy}_8(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 2013, № 29. P. 5059–5063.
275. Lee B.-I., Jeong H., Byeon S.-H. Tunable color generation of transparent composite films reinforced with luminescent nanofillers // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, № 97. P. 11397.
276. Pereira C.C.L. et al. Layered europium hydroxide system for phosphorous sensing and remediation // *Appl. Clay Sci.* 2017. Vol. 146. P. 216–222.
277. Fritz J.S., Oliver R.T., Pietrzyk D.J. Chelometric Titrations Using Azoarsonic Acid Indicator // *Anal. Chem. American Chemical Society*, 1958. Vol. 30, № 6. P. 1111–1114.
278. В.Ф.Гиллебранд et al. Практическое руководство по аналитической химии. М.: Химия, 1966. P. 866.
279. Г.Шарло. Методы аналитической химии. М.: “Химия,” 1965. P. 645.
280. Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 1977. Vol. 81A, № 1. P. 89.

281. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Иностр. литер., 1958. 450, 460, 545. p.
282. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* 2014. Vol. 229, № 5.
283. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1991. 536 p.
284. Pettersson M., Tuominen S., Räsänen M. IR Spectroscopic Study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HDO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Isolated in Ar, Kr, and Xe Matrices // *J. Phys. Chem. A.* 1997. Vol. 101, № 6. P. 1166–1171.
285. Л.Н. Комиссарова Г.Я. Пушкина, Л.Г. Щербакова, Л.Г. Масмурова, Г.Е. Суханова В.М.Ш. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. // *Химия редких элементов.* М.: Наука, 1984. 235 p.
286. Nakagawa I. Optically Active Crystal Vibrations of the Alkali-Metal Nitrates // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, № 4. P. 1389.
287. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод. Недра, 1965. 308 p.
288. Uwamino Y., Ishizuka T., Yamatera H. X-ray photoelectron spectroscopy of rare-earth compounds // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 1984. Vol. 34, № 1. P. 67–78.
289. Vasquez R.P. XPS Core level spectra of some Y compounds // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 1990. Vol. 50, № 2. P. 167–170.
290. Simon V. et al. X-ray photoemission study of yttrium contained in radiotherapy systems // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005. Vol. 7, № 6. P. 2853–2857.
291. Ulrich M.D. et al. Bonding and structure of ultrathin yttrium oxide films for Si field effect transistor gate dielectric applications // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2003. Vol. 21, № 4. P. 1792.
292. Battye T.G.G. et al. iMOSFLM : a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM // *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2011. Vol. 67, № 4. P. 271–281.
293. Evans P. Scaling and assessment of data quality // *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2006. Vol. 62, № 1. P. 72–82.
294. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
295. Sheldrick G.M. SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. Germany: University of Göttingen, 1997.
296. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. A.* 2008. Vol. 64, № Pt 1. P. 112–122.

297. Егорышева А.В. et al. Люминесценция стекол системы BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных европием // Неорганические материалы. 2010. Vol. 46, № 12. P. 1518–1524.
298. Werts M.H. V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu<sup>3+</sup> in luminescent lanthanide complexes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 9. P. 1542–1548.
299. Wu X. et al. One-step freezing temperature crystallization of layered rare-earth hydroxide (Ln<sub>2</sub>(OH)(5)NO(3 center dot)nH(2)O) nanosheets for a wide spectrum of Ln (Ln = Pr-Er, and Y), anion exchange with fluorine and sulfate, and microscopic coordination probed via // J. Mater. Chem. C. 2015. Vol. 3, № 14. P. 3428–3437.
300. Roy R., McKinstry H.A. Concerning the so-called Y(OH)<sub>3</sub>-type structure and the structure of La(OH)<sub>3</sub> // Acta Crystallogr. 1953. Vol. 6, № 4. P. 365–366.
301. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.
302. Shi Y. et al. Ultrarapid Sonochemical Synthesis of ZnO Hierarchical Structures: From Fundamental Research to High Efficiencies up to 6.42% for Quasi-Solid Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Mater. American Chemical Society, 2013. Vol. 25, № 6. P. 1000–1012.
303. Xu A.W. et al. Uniform Hexagonal Plates of Vaterite CaCO<sub>3</sub> Mesocrystals Formed by Biomimetic Mineralization // Adv. Funct. Mater. WILEY-VCH Verlag, 2006. Vol. 16, № 7. P. 903–908.
304. Yang J. et al. Coordination Self-Assembly of Heterogenite Nanosheets into Uniform Nanospheres Through an Ultrasonic-Assisted Process // J. Inorg. Organomet. Polym. Springer US, 2013. Vol. 23, № 6. P. 1240–1246.
305. Wang Q. et al. A facile sonochemical route to morphology controlled nickel complex mesostructures // CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry, 2009. Vol. 11, № 7. P. 1317.
306. Shende P., Kasture P., Gaud R.S. Nanoflowers: the future trend of nanotechnology for multi-applications // Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol. 2018. Vol. 46, № sup1. P. 413–422.
307. Xia H., Xu Q., Zhang J. Recent Progress on Two-Dimensional Nanoflake Ensembles for Energy Storage Applications // Nano-Micro Lett. 2018. Vol. 10, № 4. P. 66.
308. Chen X. et al. Spherical nanoflower-like bimetallic (Mo,Ni)(S,O)<sub>3</sub>-sulfo-oxide catalysts for efficient hydrogen evolution under visible light // Appl. Catal. B Environ. 2021. Vol. 287. P. 119992.
309. You Y.-H., Lin Y.-W., Chen C.-Y. Surface-enhanced Raman scattering-active desert-rose-

- like Ag mesoparticles prepared using cyclic voltammetric methods // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 113. P. 93293–93300.
310. Rizzi V. et al. Amino-grafted mesoporous MCM-41 and SBA-15 recyclable adsorbents: Desert-rose-petals-like SBA-15 type as the most efficient to remove azo textile dyes and their mixture from water // Sustain. Mater. Technol. 2020. Vol. 26. P. e00231.
  311. О.Г. Козлова, А.О. Орлова. Образование сферолитов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, № 3. С. 628–630.
  312. Lu B. et al. Fabrication and Characterization of Transparent  $(Y_{0.98-x}Tb_{0.02}Eu_x)_2O_3$  Ceramics with Color-Tailorable Emission // J. Am. Ceram. Soc. / ed. Ballato J. 2015. Vol. 98, № 12. P. 3877–3883.
  313. Lu B. et al. Effects of Gd Substitution on Sintering and Optical Properties of Highly Transparent  $(Y_{0.95-x}Gd_xEu_{0.05})_2O_3$  Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. / ed. Ballato J. 2015. Vol. 98, № 8. P. 2480–2487.
  314. Jeong H., Lee B. Il, Byeon S.H. Antenna Effect on the Organic Spacer-Modified Eu-Doped Layered Gadolinium Hydroxide for the Detection of Vanadate Ions over a Wide pH Range // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 17. P. 10946–10953.
  315. Li Y. et al. Effects of A-site cationic radius and cationic disorder on the electromagnetic properties of  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  ceramic with added Sr, Pb, and Ba // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, № 5. P. 5378–5384.
  316. Giri R. et al. Effect of cationic size in  $Hg(Tl/Bi)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  on superconducting and microstructural characteristics // Bull. Mater. Sci. 2001. Vol. 24, № 5. P. 523–528.
  317. Muralidhar M. et al. Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of  $REBa_2Cu_3O_y$  // Supercond. Sci. Technol. 1997. Vol. 10, № 9. P. 663–670.
  318. Zn M., Phor L., Kumar V. Structural, thermomagnetic, and dielectric properties of. 2020. Vol. 9, № 2. P. 243–254.
  319. Lee B.-I., Lee S.-Y., Byeon S.-H. Grafting of dodecylsulfate groups on gadolinium hydroxocation nanosheets for self-construction of a lamellar structure // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21, № 9. P. 2916.
  320. Nakamoto K. Applications in Coordination Chemistry // Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc., 2008. P. 1–273.
  321. Kobayashi T., Kobayashi M., Tadokoro H. Polymorphism in n -Fatty Acids and Vibrational Spectra: New Modifications ( A 2 and A 3 Forms) of Even-Numbered n -Fatty Acids // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. Vol. 104, № 3–4. P. 193–206.
  322. Gunstone F.D. Fatty Acid and Lipid Chemistry. Boston, MA, MA: Springer US, 1996.
  323. Bailey M., Brown C.J. The crystal structure of terephthalic acid // Acta Crystallogr. 1967.

- Vol. 22, № 3. P. 387–391.
324. Tammer M. G. Sokrates: Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts // *Colloid Polym. Sci.* Springer-Verlag, 2004. Vol. 283, № 2. P. 235.
325. Newman S.P., Jones W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22, № 2. P. 105–115.
326. Shao B. et al. Orientation of (Hetero)aromatic Anions in the LEuH Interlayer and Enhanced Photoluminescence // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 12. P. 7467–7474.
327. Zheng Z. Chapter // *Cluster Compounds of Rare-Earth Elements.* 2010. P. 109–239.
328. Rezende Souza E. et al. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds // *J. Lumin.* 2010. Vol. 130, № 2. P. 283–291.
329. Sim G.A., Robertson J.M., Goodwin T.H. The crystal and molecular structure of benzoic acid // *Acta Crystallogr.* 1955. Vol. 8, № 3. P. 157–164.
330. Кузнецов Н.Т. // *ЖНХ.* 2002. Т. 47. С. 68–104.
331. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры. М.: Наука. 2009. С. 486.
332. Muetterties E.L. et al. Chemistry of Boranes. VIII. Salts and Acids of B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>-2 and B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>-2 // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 3. P. 444–451.
333. Bertrand G.H. V., Hamel M., Sguerra F. Current Status on Plastic Scintillators Modifications // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 48. P. 15660–15685.
334. Wunderlich J.A., Lipscomb W.N. STRUCTURE OF B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>-2 ION // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82, № 16. P. 4427–4428.
335. Meller A. B Boron Compounds / ed. Faust J., Niedenzu K. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991.
336. Alcock N.W. Secondary Bonding to Nonmetallic Elements. 1972. P. 1–58.
337. Belkova N. V. et al. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 15. P. 8545–8587.
338. Малинина Е.А. и др. Специфические взаимодействия в солях и комплексах металлов с кластерными анионами бора B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>2-</sup> (n = 6, 10, 12) // *ЖНХ.* 2011. Т. 56, № 5. С. 735–745.
339. Shubina E.S. et al. Crown Compounds for Anions: Sandwich and Half-Sandwich Complexes of Cyclic Trimeric Perfluoro-o-phenylenemercury with Polyhedralcloso-[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> and closo-[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> Anions // *Chem. - A Eur. J.* 2001. Vol. 7, № 17. P. 3783–3790.
340. Hine J. et al. Hydrolysis of formamide at 80.degree.C and pH 1-9 // *J. Org. Chem.* 1981. Vol. 46, № 16. P. 3186–3189.

341. Slebocka-Tilk H. et al. Aspects of the hydrolysis of formamide: revisitation of the water reaction and determination of the solvent deuterium kinetic isotope effect in base // *Can. J. Chem.* 2002. Vol. 80, № 10. P. 1343–1350.
342. Vysotskii V. V. et al. On the feasibility of determining nanoparticle concentration by the dynamic light scattering method // *Colloid J.* 2009. Vol. 71, № 6. P. 739–744.
343. Samarasekere P. et al. Reactions of Rare Earth Hydrated Nitrates and Oxides with Formamide: Relevant to Recycling Rare Earth Metals // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15, № 3. P. 1119–1128.
344. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii and crystal chemistry // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32, № 5. P. 1427–1441.
345. Rao K.S. et al. Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 4, № 1. P. 4237.
346. Obut A., Girgin İ. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite // *Miner. Eng.* 2002. Vol. 15, № 9. P. 683–687.
347. Gonzalez Rodriguez P. et al. Porous Layered Double Hydroxides Synthesized using Oxygen Generated by Decomposition of Hydrogen Peroxide // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 481.
348. Трипольская Т.А. и др. Синтез пероксидных супрамолекулярных структур на основе Mg-Al слоистых двойных гидроксидов // *ЖНХ.* 2004. Т. 49, № 10. С. 1608–1613.
349. Поликанова А.С. Синтез наноразмерных оксидов циркония и иттрия пиролизом пероксосоединений. Автореф. канд. дисс. М. 2007.
350. Jenkins H.D.B., Thakur K.P. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions // *J. Chem. Educ. American Chemical Society*, 1979. Vol. 56, № 9. P. 576.
351. Medvedev A.G. et al. Potassium, Cesium, and Ammonium Peroxogermanates with Inorganic Hexanuclear Peroxo Bridged Germanium Anion Isolated from Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, № 16. P. 8058–8065.
352. Mikhaylov A.A. et al. Peroxide Coordination of Tellurium in Aqueous Solutions // *Chem. - A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 9. P. 2980–2986.
353. Волинов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов // *М. Наука.* 1983. P. 66.
354. Гришанов Д.А. Пероксогерманат и пероксотеллулаты аммония: синтез, строение и применение для получения наноматериалов. Автореф. канд. дисс. М. 2018.
355. Dupont A. et al. Size and morphology control of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders via a sol-gel route // *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 171, № 1–2. P. 152–160.
356. Djuričić B., Kolar D., Memić M. Synthesis and properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder obtained by



- different methods // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 9, № 1. P. 75–82.
357. Wang Y. et al. Preparation of Two Dimensional Atomic Crystals BN, WS<sub>2</sub>, and MoS<sub>2</sub> by Supercritical CO<sub>2</sub> Assisted with Ultrasound // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 11. P. 4379–4382.
358. Pu N.-W. et al. Production of few-layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite // *Mater. Lett.* 2009. Vol. 63, № 23. P. 1987–1989.
359. Gao H., Hu G. Graphene production via supercritical fluids // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 12. P. 10132–10143.
360. Hu G., Yi L., Liu C. Supercritical N,N-dimethylformamide exfoliation of the layered bulk titanate material into titania nanosheets // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. Vol. 72. P. 59–67.
361. Zhang X., Heinonen S., Levänen E. Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 105. P. 61137–61152.
362. Abdelbaky M. et al. Synthesis, Structures and Luminescence Properties of Metal-Organic Frameworks Based on Lithium-Lanthanide and Terephthalate // *Polymers (Basel)*. 2016. Vol. 8, № 3. P. 86.
363. Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. 2016. P. 339–427.
364. Bao G. et al. A stoichiometric terbium-europium dyad molecular thermometer: energy transfer properties // *Light Sci. Appl.* 2018. Vol. 7, № 1. P. 96.
365. Zolin V. et al. Charge transfer bands in the luminescence excitation spectra of isomeric pyridinedicarboxylic salts of europium // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 341, № 1–2. P. 376–380.
366. Judd B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127, № 3. P. 750–761.
367. Ofelt G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37, № 3. P. 511–520.
368. Hehlen M.P., Brik M.G., Krämer K.W. 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application // *J. Lumin.* 2013. Vol. 136. P. 221–239.
369. Капустин А.Е. Неорганические аниониты // *Успехи химии*. 1991. Т. 60, № 12. С. 2685–2717.
370. Reineke T.M. et al. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, № 8. P. 1651–1657.

## Приложение 1

Таблица П1. Экспериментальные данные по растворимости в системе  $Y^{3+}, K^+ \parallel NO_3^-, OH^- + H_2O$  при 25 °С. Твёрдые фазы: А -  $Y(OH)_3$ , В -  $Y_2(OH)_5(NO_3)xH_2O$ .

№ точки	Время установления равновесия, сутки	Жидкая фаза									
		Весовые %					Индексы				
		$Y(OH)_3$	КОН	$Y(NO_3)_3$	$KNO_3$	$H_2O$	$Y^{3+}$	$3K^+$	$3OH^-$	$3NO_3^-$	$H_2O$
1	7	0.00	0.02	0.00	5.40	94.58	0.00	100.00	0.56	99.44	293.54
2	7	0.00	0.16	0.28	9.69	89.87	2.95	97.05	2.80	97.20	147.23
3	7	0.00	0.47	0.74	13.41	85.38	5.38	94.62	0.59	99.41	95.54
4	7	0.00	0.26	0.49	4.55	94.70	9.71	90.29	8.46	91.54	287.18
5	14	0.00	0.00	0.00	5.33	94.67	0.00	100.00	0.00	100.00	305.84
6	14	0.00	0.00	0.00	9.98	90.02	0.00	100.00	0.00	100.00	151.96
7	14	0.00	0.00	0.00	13.91	86.09	0.00	100.00	0.00	100.00	104.27
8	14	0.00	0.00	0.00	5.12	94.88	0.00	100.00	0.00	100.00	312.27
9	14	0.00	0.00	1.35	4.83	93.83	23.50	76.50	0.00	100.00	250.40
10	14	0.00	0.00	0.46	5.79	93.75	8.79	91.21	0.00	100.00	274.41
11	14	0.00	0.21	0.00	5.10	94.69	0.00	100.00	6.86	93.14	291.12
12	14	0.00	0.55	0.00	4.60	94.85	0.00	100.00	17.70	82.30	286.07
13	22	0.00	0.02	2.07	4.58	93.33	33.04	66.96	0.44	99.56	228.42
14	22	0.00	0.00	2.73	4.37	92.90	40.74	59.26	0.00	100.00	212.40
15	22	0.00	0.00	3.48	4.16	92.36	47.91	52.09	0.00	100.00	195.10
16	22	0.00	0.02	4.50	9.07	86.41	54.33	45.67	0.33	99.67	160.02
№ точки	Остаток										Твердая фаза
	Весовые %					Индексы					
	$Y(OH)_3$	КОН	$Y(NO_3)_3$	$KNO_3$	$H_2O$	$Y^{3+}$	$3K^+$	$3OH^-$	$3NO_3^-$	$H_2O$	
1	14.50	0.00	1.37	4.27	79.86	88.46	11.54	84.40	15.60	36.38	А+В
2	13.39	0.00	2.35	7.91	76.35	79.88	20.12	73.31	26.69	32.71	- " -
3	18.28	0.00	3.31	10.68	67.73	80.10	19.90	73.32	26.68	21.27	- " -
4	12.17	0.00	1.86	4.16	81.81	87.15	12.85	80.83	19.17	42.55	- " -

5	13.8 2	0.00	2.50	4.29	79.3 9	88.33	11.67	80.8 5	19.1 5	36.3 8	- " -
6	16.4 6	0.00	2.59	7.91	73.0 4	82.87	17.13	76.7 0	23.3 0	26.6 4	- " -
7	17.5 0	0.00	2.83	10.9 1	68.7 6	78.88	21.12	72.8 7	27.1 3	22.4 2	- " -
8	18.0 2	0.00	1.36	3.93	76.6 9	91.11	8.89	87.7 2	12.1 8	29.2 3	- " -
9	18.2 1	0.00	6.79	3.72	71.2 8	92.61	7.39	77.7 9	22.2 1	23.8 4	B
10	18.4 6	0.00	5.62	3.90	72.0 2	92.16	7.84	79.7 6	20.2 4	24.3 7	- " -
11	16.5 2	0.87	0.00	3.56	79.0 5	87.41	12.59	91.2 6	8.74	32.7 5	A+B
12	18.9 0	1.67	0.00	2.18	77.2 5	88.67	11.33	95.2 4	4.76	28.3 8	- " -
13	17.3 8	0.00	7.53	3.40	71.6 9	93.08	6.92	76.2 1	23.7 9	24.6 2	B
14	19.9 0	0.00	8.80	3.09	62.2 1	94.44	5.56	77.0 3	22.9 7	20.6 7	- " -
15	21.4 8	0.00	10.1 5	2.79	65.5 8	95.36	4.64	76.8 1	23.1 9	18.3 6	- " -
16	16.2 5	0.00	8.22	3.12	72.4 1	93.37	6.63	74.2 0	25.8 0	25.8 9	- " -

\*) - при температуре кипения

Примечание. Твердые фазы: А -  $Y(OH)_3$ , В -  $Y_2(OH)_5(NO_3)xH_2O$

Таблица П2. Данные по растворимости в системе  $Y^{3+}, K^+ || NO_3^-, OH^- + H_2O$  при 25 °С. Твердые фазы: А -  $Y(OH)_3$ , В -  $Y_2(OH)_5(NO_3)xH_2O$ .

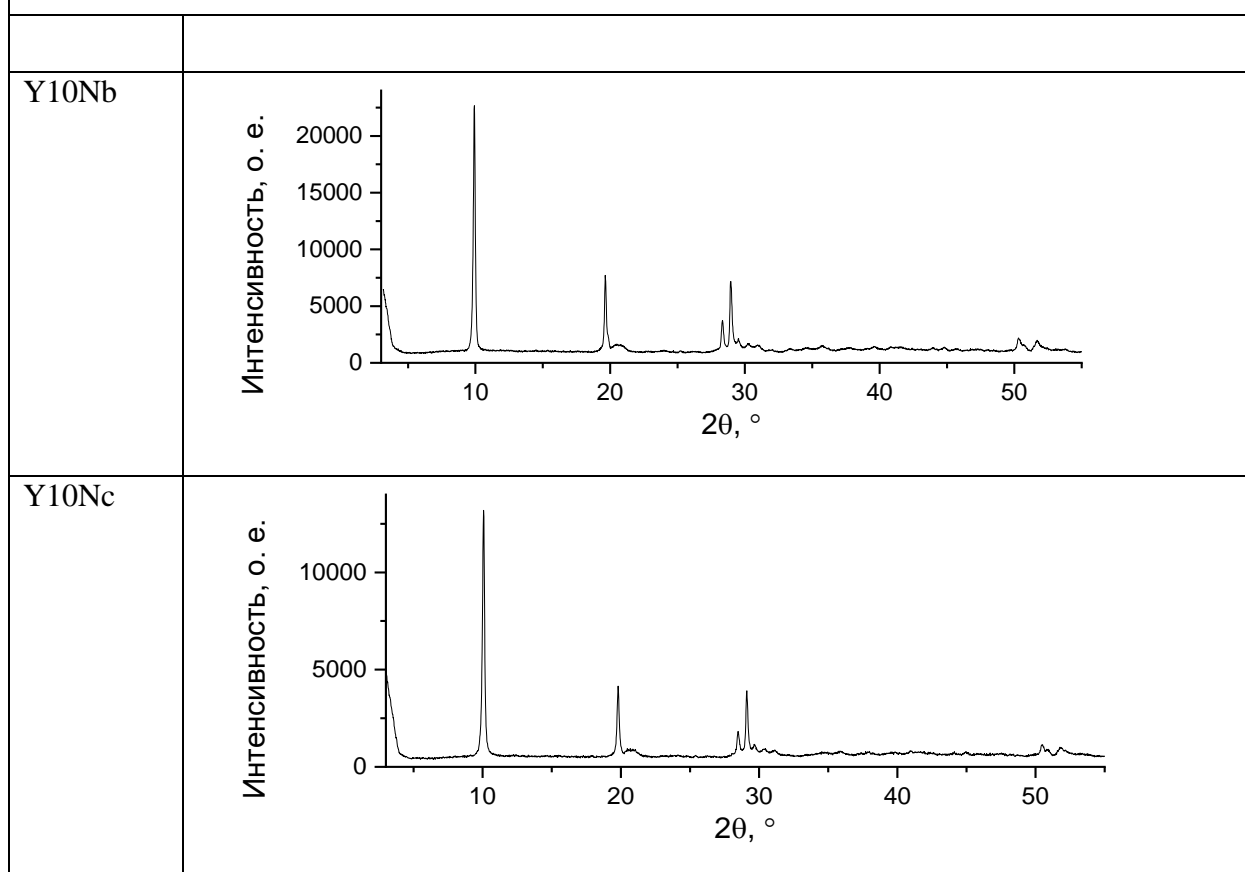
№ точки	Время установления равновесия, сутки	Жидкая фаза									
		Весовые %					Индексы				
		$Y(OH)_3$	КОН	$Y(NO_3)_3$	$KNO_3$	$H_2O$	$Y^{3+}$	$3K^+$	$3OH^-$	$3NO_3^-$	$H_2O$
1'	13	0.00	0.00	0.00	5.64	94.36	0.00	100.00	0.00	100.00	281.60
2'	13	0.00	0.00	1.90	5.46	92.64	27.71	72.29	0.00	100.00	206.51
3'	13	0.00	0.00	3.34	4.91	91.75	42.76	57.24	0.00	100.00	179.97
4'	13	0.00	0.00	4.94	4.12	90.94	56.83	43.17	0.00	100.00	160.26
9**)	0.33	0.00	0.0041	1.41	3.08	95.47	32.97	67.03	1.59	98.41	341.55
Итого	Остаток										

	Весовые %					Индексы					Твердая фаза
	Y(OH) <sub>3</sub>	KOH	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Y <sup>3+</sup>	3K <sup>+</sup>	3OH <sup>-</sup>	3NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	
1'	16.09	0.00	4.61	4.22	75.08	90.40	9.60	78.87	21.13	28.78	A+B
2'	22.59	0.00	8.66	3.37	65.38	94.53	5.47	79.04	20.96	17.90	- " -
3'	19.28	0.00	10.62	3.61	66.49	93.64	6.36	73.08	26.92	19.72	B
4'	16.11	0.00	9.24	3.09	71.56	93.54	6.46	72.34	27.66	25.14	- " -
9"*)	24.25	0.00	10.41	2.07	62.77	96.85	3.15	79.43	20.57	16.08	- " -

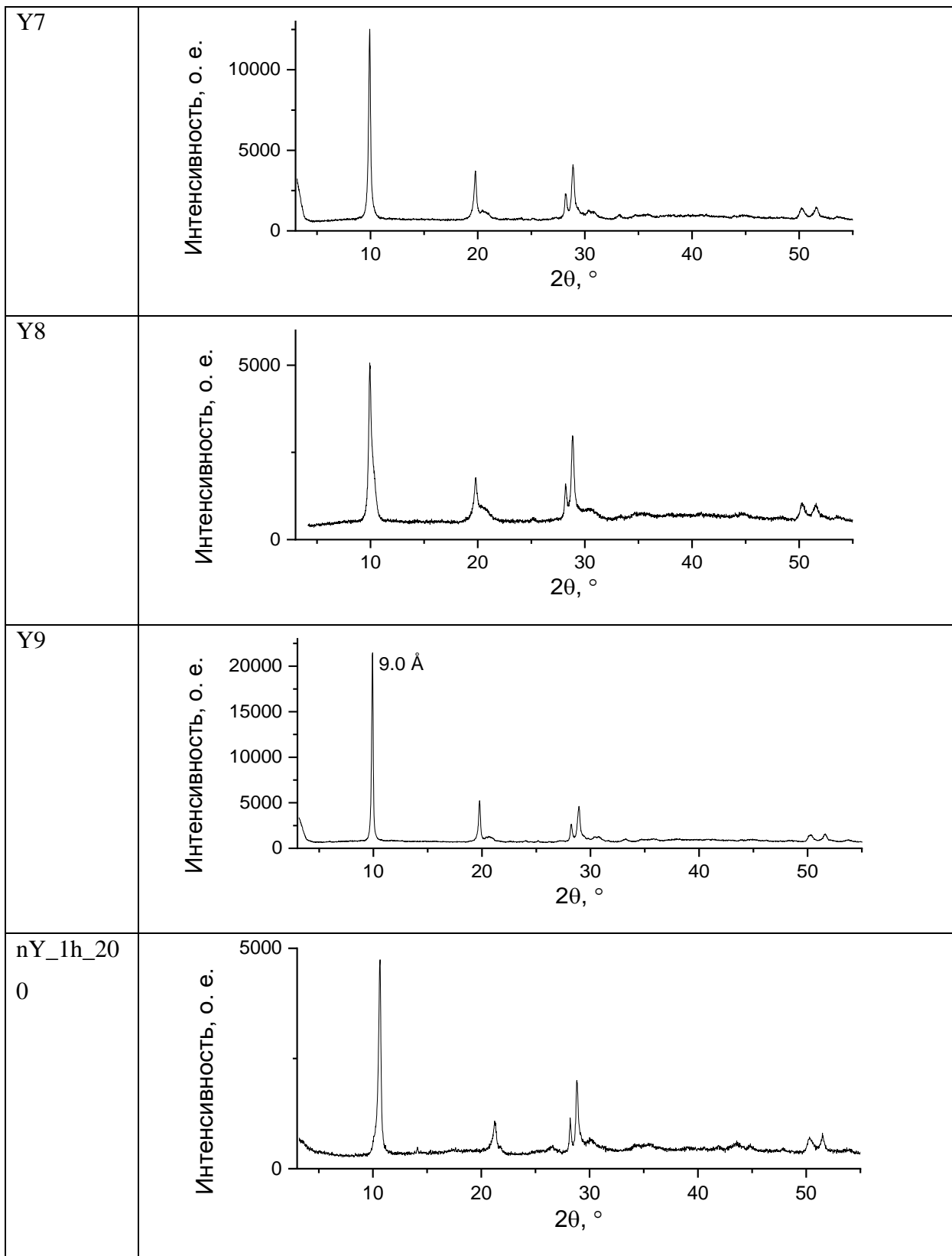
\*) – образец получен при температуре кипения реакционной смеси

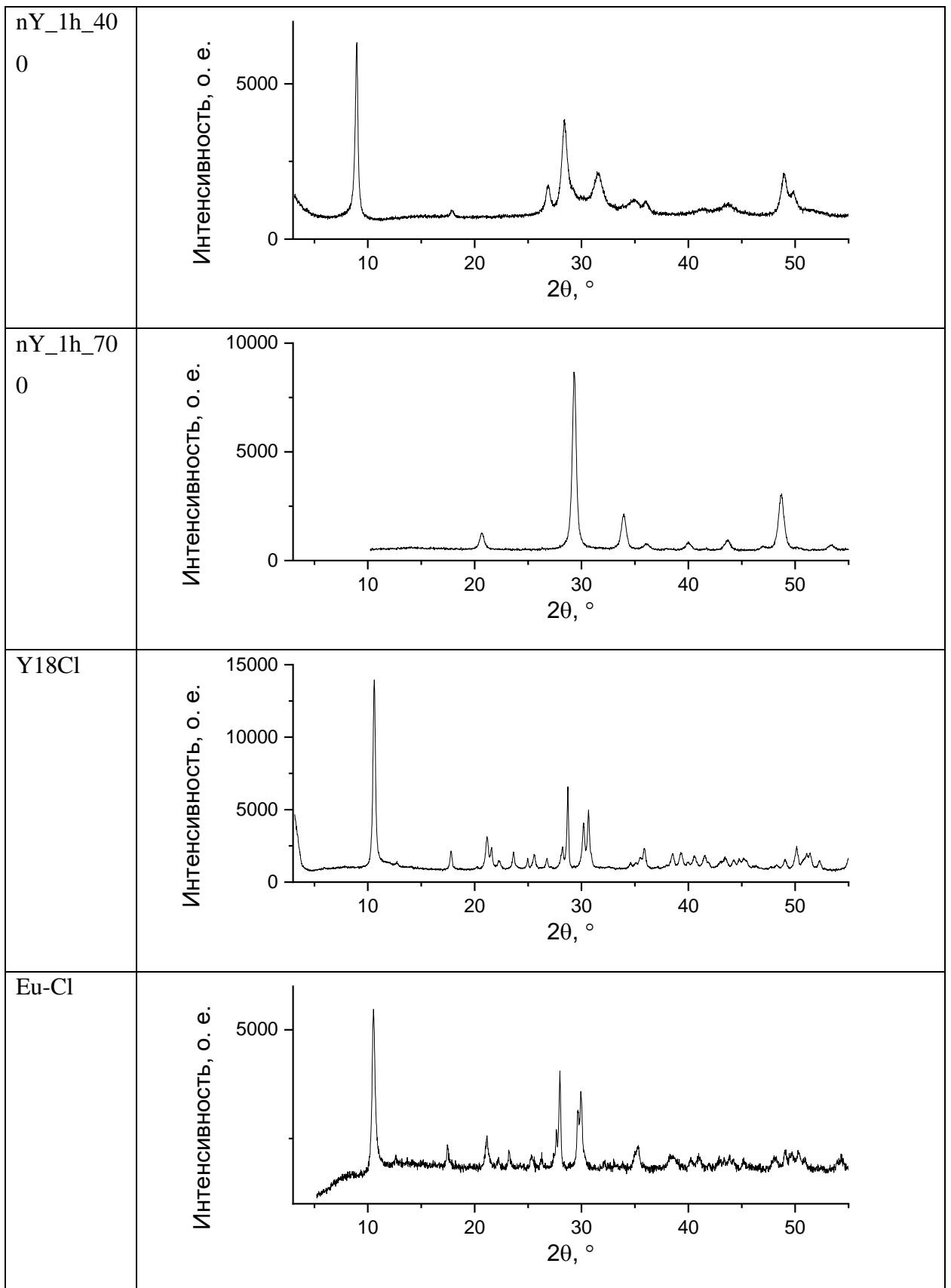
Таблица П3. Кристаллооптические характеристики продукта взаимодействия растворов гидроксида калия и нитрата иттрия		
Соединение	Показатели преломления	
	Ng	Np
Гидроксонитрат иттрия, опыт 3'	1,570	1,479

Таблица П4. Рентгенограммы всех полученных образцов гидроксохлоридов и гидроксонитратов РЗЭ, а также продуктов их термической обработки.



Y10Nd	
Yap3	
G7N	
TK	





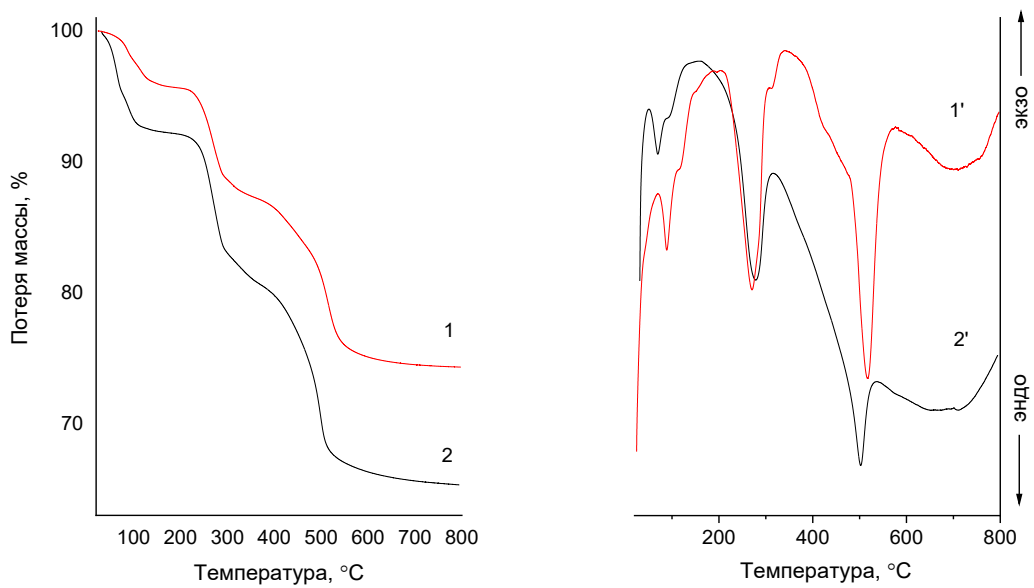
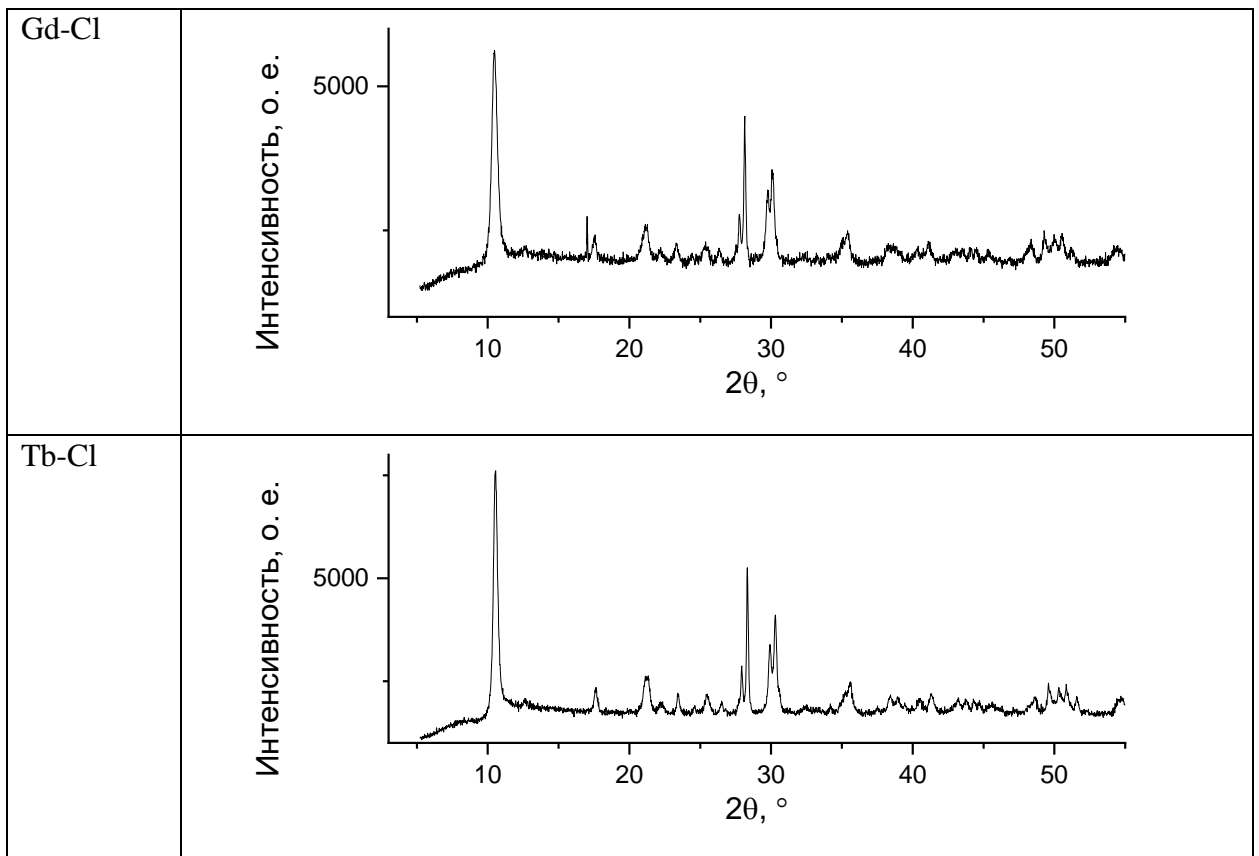


Рис. П1. Данные термогравиметрии и ДСК (1, 1') для слоистого гидроксонитрата иттрия (Y14N); данные термогравиметрии и ДСК (2, 2') для слоистого гидроксонитрата гадолиния (G14N).



Таблица П5. Заложенные при синтезе составы и составы по данным РСМА для продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА, нитрата натрия и  $Y(NO_3)_3$ ,  $Eu(NO_3)_3$  в различном соотношении.

Задаваемый состав	Состав по данным РСМА (Y:Eu)
$Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	-
$(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	$(Y_{0.98}Eu_{0.02})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$
$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	$(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$
$(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	$(Y_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$
$(Y_{0.75}Eu_{0.25})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	$(Y_{0.78}Eu_{0.22})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$
$Eu_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$	-

Таблица П6. Параметры элементарной ячейки и состав продуктов кипячения с обратным холодильником смеси растворов ГМТА, хлорида натрия и хлоридов РЗЭ.

Состав по данным РСМА	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Gd_2(OH)_{5.07}Cl_{0.93} \cdot nH_2O$	12.8796(5)	7.2998(2)	8.4542(4)	794.85(6)
$(Gd_{0.91(1)}Eu_{0.09(1)})_2(OH)_{5.06(20)}Cl_{0.94(20)} \cdot nH_2O$	12.8832(9)	7.3021(4)	8.4479(4)	794.73(8)
$Eu_2(OH)_{5.16}Cl_{0.84} \cdot 2H_2O$	12.9298(6)	7.3344(3)	8.4386(6)	800.26(9)

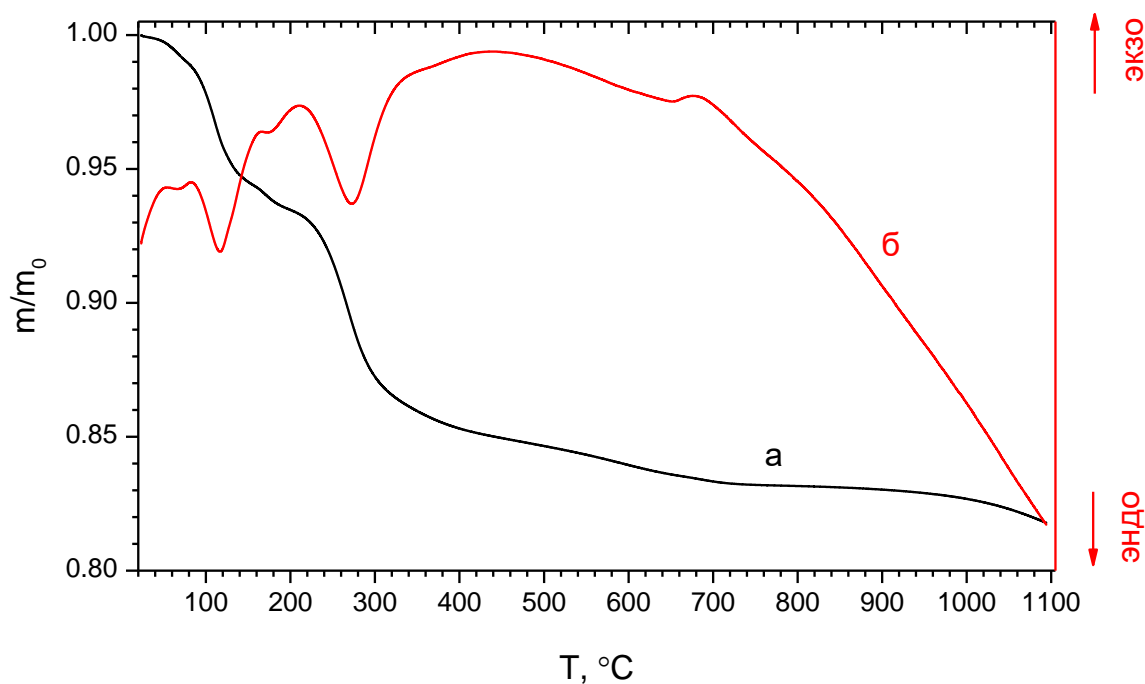


Рис. П2. Кривая потери массы (а) и ДСК кривая (б) продукта кипячения смеси растворов ГМТА, хлорида натрия и  $EuCl_3$ .

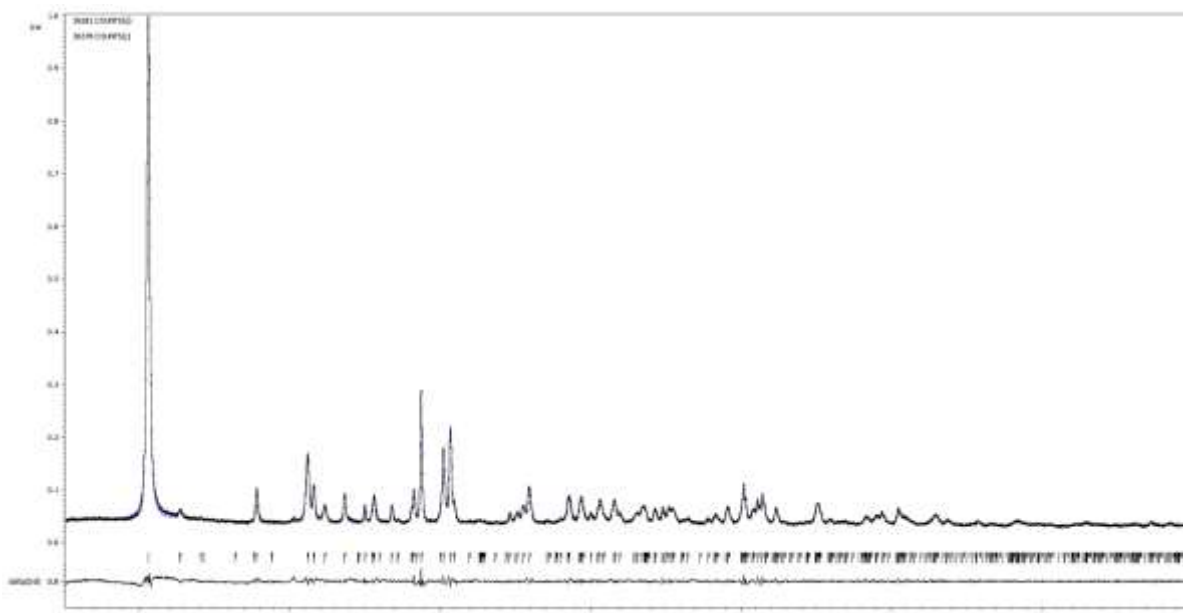


Рис. ПЗ. Экспериментальная, вычисленная и разностная диаграммы для образца **CI-LYN**.

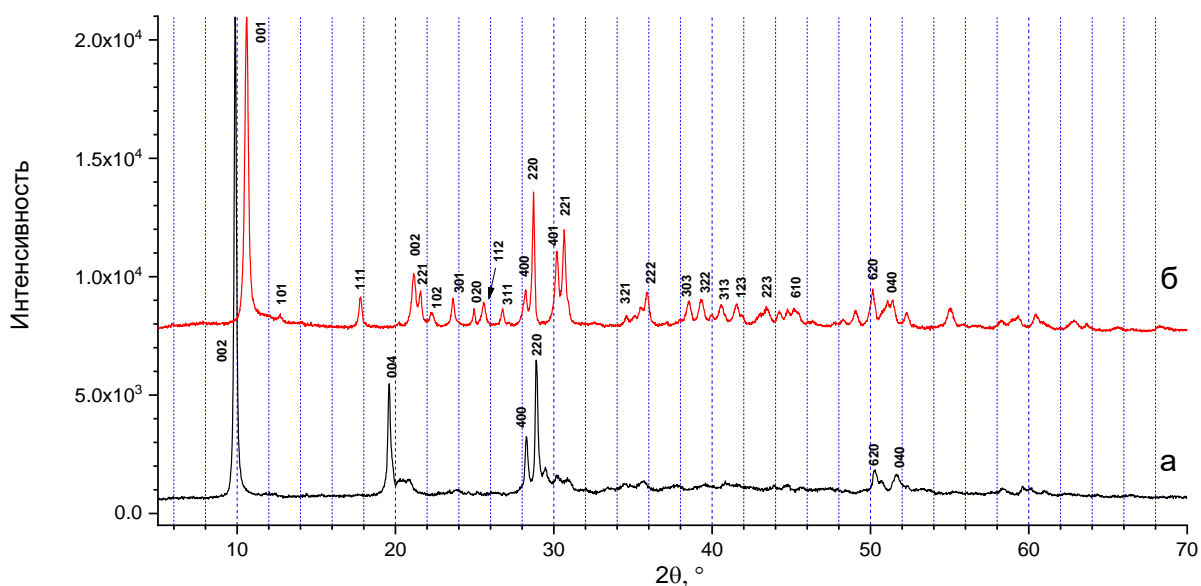


Рис. П4. Рентгенограммы образцов слоистого гидроксонитрата иттрия (**Y18N**) и слоистого гидроксохлорида иттрия (**Y18Cl**), полученных гидротермально-микроволновых условиях при температуре 180 °С.

Таблица П7. Отнесение полос ИК-спектров гидроксолей иттрия.		
$Y_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ , $cm^{-1}$	$Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ , $cm^{-1}$	Отнесение полос
3659	~3600	антисимметричные и симметричные валентные колебания OH в металл-гидроксидных слоях
3577		
3538		
3389	3400-3200	валентные колебания OH воды
3335		

-	1763	составное колебание $\nu_1+\nu_4 \text{NO}_3^-$
1658, 1638	1634	$\delta(\text{НОН})$
1520, 1357		$\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ (рис. 29)
	1411, 1350	$\nu_3 \text{NO}_3^-$ (рис. 29)
1110		$\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ (рис. 29)
1045	1052	$\delta(\text{YOH})$
861		$\nu_2 (\text{CO}_3^{2-})$ (рис. 29)
	818	$\nu_2 (\text{NO}_3^-)$ (рис. 29)
787, 725		$\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ (рис. 29)
	~700	$\nu_4 \text{NO}_3^-$ (рис. 29)
639		либрационные $\text{H}_2\text{O}$ ?

Таблица П8. Выходы, составы (по данным РСМА) и уточненные параметры элементарной ячейки слоистых гидроксохлоридов  $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Состав по данным РСМА	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Выход, %
$\text{Y}_2(\text{OH})_{5.26}\text{Cl}_{0.84}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.6928(5)	7.1633(3)	8.4411(4)	767.49(7)	83
$(\text{Y}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2(\text{OH})_{5.11}\text{Cl}_{0.89}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.6814(3)	7.1615(2)	8.4420(3)	766.69(5)	81
$(\text{Y}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2(\text{OH})_{5.1}\text{Cl}_{0.9}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.6835(4)	7.1616(2)	8.4428(3)	766.89(5)	78
$(\text{Y}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_{5.01}\text{Cl}_{0.99}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.7045(5)	7.1781(2)	8.4420(4)	769.86(6)	69
$(\text{Y}_{0.79}\text{Eu}_{0.21})_2(\text{OH})_{5.04}\text{Cl}_{0.96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.7254(6)	7.2055(3)	8.4511(6)	774.90(10)	80
$(\text{Y}_{0.58}\text{Eu}_{0.42})_2(\text{OH})_{5.06}\text{Cl}_{0.94}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.7739(12)	7.2566(6)	8.4886(13)	786.85(20)	69
$(\text{Y}_{0.13}\text{Eu}_{0.87})_2(\text{OH})_{4.96}\text{Cl}_{1.04}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	12.8699(19)	7.3362(9)	8.5628(23)	808.46(37)	77
$\text{Eu}_2(\text{OH})_{4.9}\text{Cl}_{1.1}\cdot n\text{H}_2\text{O} (n>1.5)$	12.9114(16)	7.3803(8)	8.6849(19)	827.58(30)	74
$\text{Eu}_2(\text{OH})_{4.9}\text{Cl}_{1.1}\cdot n\text{H}_2\text{O} (n<1.5)$	12.9337(9)	7.3461(5)	8.4391(11)	801.81(17)	-

Таблица П9. Параметры элементарной ячейки и составы (по данным РСМА) слоистых гидроксохлоридов  $\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Название образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Соотношение Tb:Eu по данным РСМА
BTCL	12.7985	7.25596	8.4207	772.02	1:0
BTE5Cl	12.8077	7.26546	8.4375	785.13	$\text{Tb}_{0.946}\text{Eu}_{0.054}$
BTE15Cl	12.82205	7.27212	8.4153	784.67	$\text{Tb}_{0.903}\text{Eu}_{0.097}$
BTECl	12.8537	7.29673	8.4229	789.98	$\text{Tb}_{0.599}\text{Eu}_{0.401}$
BT15ECl	12.91258	7.33327	8.44345	799.52	$\text{Tb}_{0.169}\text{Eu}_{0.831}$
BT5ECl	12.9264	7.34096	8.4393	800.82	$\text{Tb}_{0.071}\text{Eu}_{0.929}$
nT9ECl	12.815(3)	7.268(9)	8.412(7)	783.48	$\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}$
BECl	12.9394	7.35754	8.4381	801.81	0:1

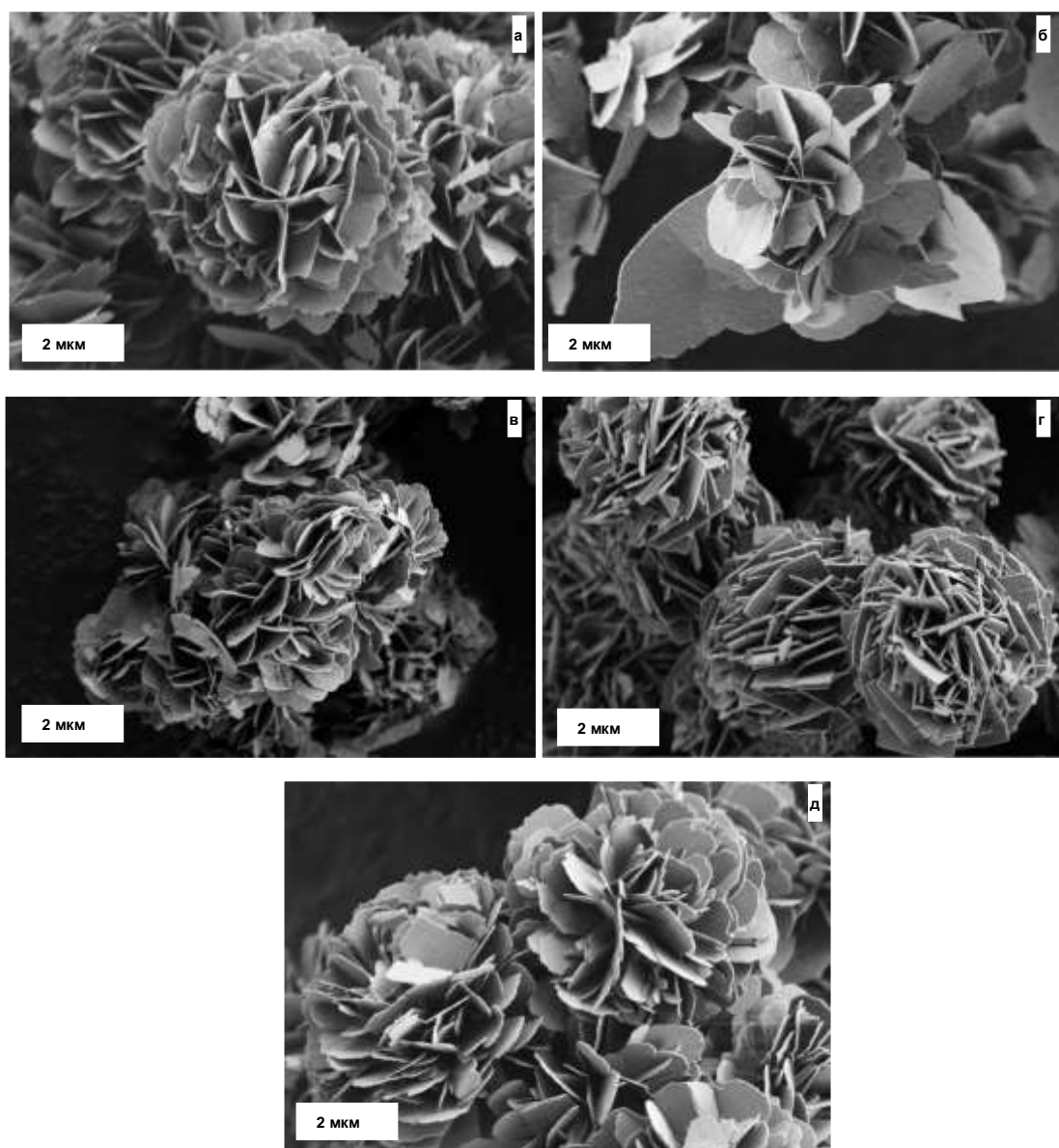


Рис. П5. Микрофотографии образцов  $Tb_{1-x}Eu_x(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ , где (а)  $x = 0.05$ , (б)  $0.15$ , (в)  $0.4$ , (г)  $0.85$  и (д)  $0.95$ .

Таблица. П10. Параметры решетки, R<sub>p</sub>-фактор и составы (по данным РСМА) слоистых гидроксохлоридов РЗЭ  $(Gd_{1-x-y}Eu_xTb_y)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ .

заданный состав	вычисленный состав без учета примесных карбонат-анионов	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	<R>, пм	R <sub>p</sub>
Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5.13</sub> Cl <sub>0.87</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.94(2)	7.357(8)	8.44(2)	803(2)	107	2.16
Tb <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Tb <sub>2</sub> (OH) <sub>4.88</sub> Cl <sub>1.12</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.80(1)	7.256(6)	8.42(1)	782(2)	104	2.47
Gd <sub>0.1</sub> Eu <sub>1.6</sub> Tb <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.12</sub> Eu <sub>1.52</sub> Tb <sub>0.36</sub> (OH) <sub>4.92</sub> Cl <sub>1.08</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.91(1)	7.335(6)	8.44(1)	799(2)	106.32	2.12
Gd <sub>0.3</sub> Eu <sub>1.4</sub> Tb <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.36</sub> Eu <sub>1.3</sub> Tb <sub>0.34</sub> (OH) <sub>5.06</sub> Cl <sub>0.94</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.899(9)	7.329(5)	8.46(1)	799(1)	106.10	2.14
Gd <sub>0.1</sub> EuTb <sub>0.9</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.12</sub> Eu <sub>0.98</sub> Tb <sub>0.9</sub> (OH) <sub>5.06</sub> Cl <sub>0.94</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.88(1)	7.321(6)	8.44(2)	796(2)	105.44	2.12
Gd <sub>0.3</sub> EuTb <sub>0.7</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.34</sub> Eu <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.76</sub> (OH) <sub>5.08</sub> Cl <sub>0.92</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.87(1)	7.313(5)	8.45(1)	796(1)	105.52	2.15
Gd <sub>0.7</sub> E <sub>1</sub> Tb <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.78</sub> Eu <sub>0.9</sub> Tb <sub>0.32</sub> (OH) <sub>5.02</sub> Cl <sub>0.98</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.89(1)	7.319(5)	8.45(1)	797(2)	105.73	2.08
GdEu <sub>35</sub> Tb <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.08</sub> Eu <sub>0.6</sub> Tb <sub>0.32</sub> (OH) <sub>5.04</sub> Cl <sub>0.96</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.88(1)	7.319(6)	8.45(1)	797(2)	105.45	2.19

Gd <sub>1.4</sub> Eu <sub>0.3</sub> Tb <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.46</sub> Eu <sub>0.25</sub> Tb <sub>0.29</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	12.88(1)	7.314(6)	8.45(2)	796(2)	105.11	2.15
Gd <sub>0.7</sub> Eu <sub>0.3</sub> Tb(OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.75</sub> Eu <sub>0.31</sub> Tb <sub>0.94</sub> (OH) <sub>4.96</sub> Cl <sub>1.04</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.85(1)	7.291(6)	8.44(1)	791(2)	104.86	2.26
EuGd(OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.18</sub> Eu <sub>0.82</sub> (OH) <sub>4.98</sub> Cl <sub>1.02</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.886(9)	7.319(5)	8.45(1)	797(1)	105.82	1.97
EuTb(OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Eu <sub>0.88</sub> Tb <sub>1.12</sub> (OH) <sub>4.96</sub> Cl <sub>1.04</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.83(1)	7.300(6)	8.49(1)	796(1)	105.33	2.17
Gd <sub>0.1</sub> Eu <sub>0.3</sub> Tb <sub>1.6</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.1</sub> Eu <sub>0.28</sub> Tb <sub>1.62</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	12.81(1)	7.270(6)	8.42(1)	785(1)	104.46	2.32
Gd <sub>0.3</sub> Eu <sub>0.1</sub> Tb <sub>1.6</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.32</sub> Eu <sub>2</sub> Tb <sub>1.64</sub> (OH) <sub>4.94</sub> Cl <sub>1.06</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.827(9)	7.275(5)	8.42(1)	786(1)	104.22	2.29
Gd <sub>0.3</sub> Eu <sub>0.3</sub> Tb <sub>1.4</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.32</sub> Eu <sub>0.27</sub> Tb <sub>1.41</sub> (OH) <sub>5.08</sub> Cl <sub>0.92</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.83(2)	7.282(7)	8.42(2)	787(2)	104.56	2.31
Gd <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>2</sub> (OH) <sub>5.00</sub> Cl <sub>1.00</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.85(2)	7.292(9)	8.43(2)	790(3)	105	2.05
GdTb(OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.99</sub> Tb <sub>1.01</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O·nH <sub>2</sub> O	12.84(1)	7.283(6)	8.44(1)	789(2)	104.49	2.32
Gd <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> Tb(OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	GdEu <sub>0.3</sub> Tb <sub>0.97</sub> (OH) <sub>5.02</sub> Cl <sub>0.98</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.843(9)	7.285(5)	8.43(1)	789(1)	104.55	2.04
Gd <sub>0.9</sub> EuTb <sub>0.1</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.01</sub> Eu <sub>0.89</sub> Tb <sub>0.1</sub> (OH) <sub>5.04</sub> Cl <sub>0.96</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.885(9)	7.318(5)	8.45(1)	797(1)	105.82	2.01
GdEu <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.9</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.14</sub> Eu <sub>0.4</sub> Tb <sub>0.46</sub> (OH) <sub>4.92</sub> Cl <sub>1.08</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.88(1)	7.311(6)	8.44(1)	795(2)	105.17	2.03
GdEu <sub>0.3</sub> Tb <sub>0.7</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.1</sub> Eu <sub>0.24</sub> Tb <sub>0.66</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	12.86(1)	7.299(6)	8.44(2)	792(2)	104.92	2.12
Gd <sub>0.3</sub> Eu <sub>1.6</sub> Tb <sub>0.1</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.36</sub> Eu <sub>1.5</sub> Tb <sub>0.14</sub> (OH) <sub>4.98</sub> Cl <sub>1.02</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.93(1)	7.339(6)	8.45(1)	801(2)	106.42	2.17
Gd <sub>0.6</sub> Eu <sub>1.4</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.7</sub> Eu <sub>1.3</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	12.91(1)	7.330(5)	8.44(1)	799(1)	106.40	2.04
Gd <sub>1.4</sub> Eu <sub>0.6</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.5</sub> Eu <sub>0.51</sub> (OH) <sub>5.02</sub> Cl <sub>0.98</sub> ·nH <sub>2</sub> O	12.89(1)	7.318(5)	8.44(1)	796(2)	105.60	2.01
Gd <sub>0.66</sub> Eu <sub>0.66</sub> Tb <sub>0.66</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	Gd <sub>0.76</sub> Eu <sub>0.6</sub> Tb <sub>0.64</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·nH <sub>2</sub> O	12.865(8)	7.299(4)	8.44(1)	792(1)	105.33	2.12

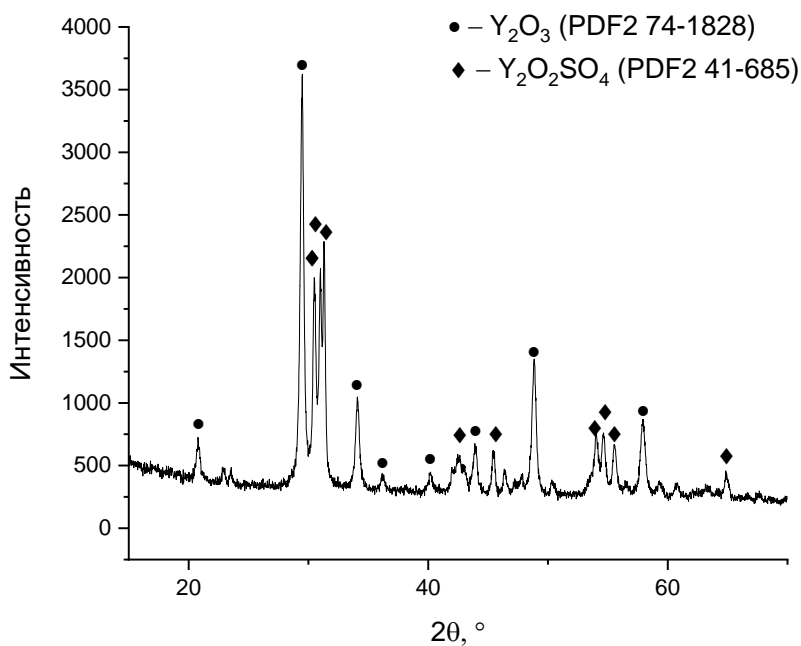


Рис. Пб. Рентгенограмма **Yd\_DS1\_1000**, продукта термического разложения слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, при 1000 °С.

Таблица П11. Соотношения S:PЗЭ (по данным PCMA) для продуктов взаимодействия СГН иттрия, европия и гадолиния с водными растворами додецилсульфата натрия.			
Шифр образца	Соотношение S:PЗЭ	Ширина*толщина частиц исходных СГН PЗЭ	$d_{баз}$ , Å
YNb_DS	0.44±0.02	10*0.2 мкм	24.8

Yap3_DS	0.8±0.1	2*0.01 мкм	-
YE1014_DS	0.72±0.09	3*0.02 мкм	25.1
Y9u_DS	0.72±0.05	3*0.01 мкм	25.1
Gd3_DS	0.52±0.06	3*0.1 мкм	24.5
nY15h_DS	0.52±0.02	2*1 мкм	25.1
C10x_DS	0.52±0.03	3*0.01 мкм	25.1
Yap2_DS	0.46±0.02	5*0.02 мкм	24.9
Y2DS	0.5±0.06	2*0.05 мкм	25.3
Gd5DS	0.34±0.06	5*0.02 мкм	-
Y10Nc_DS	0.47±0.04	2*0.1 мкм	25.1

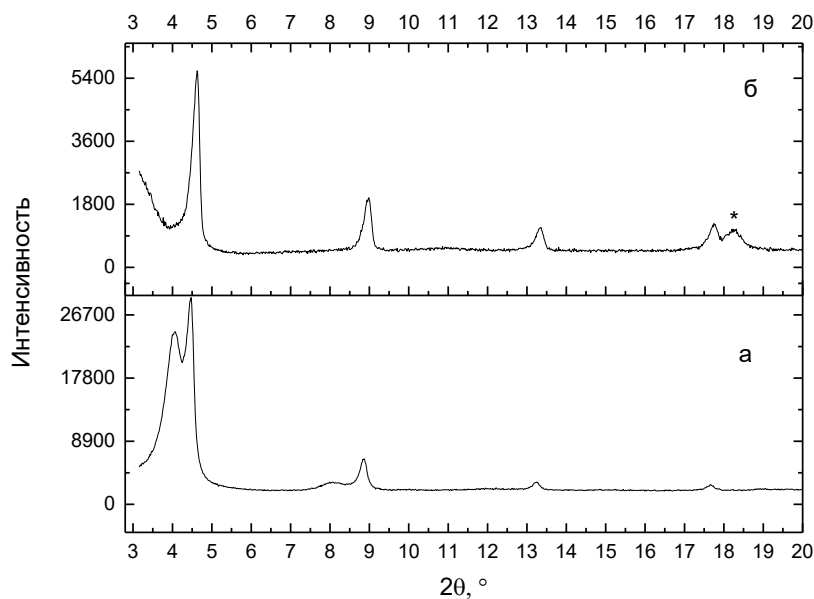


Рис. П7. Рентгенограммы образца Yc10 интеркалированного анионом C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: (а) реакция проводилась в течение суток, (б) реакция проводилась в течение месяца. Звездочкой обозначено образование неидентифицированной примеси.

Таблица П12. Результаты PCMA для образцов YC10, интеркалированных анионами различных сульфокислот: C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>H (Y-СГ: C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H (Y-СГ: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>3</sub>H (Y-СГ: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

	Y-СГ: C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Y-СГ: C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Y-СГ: C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Y-СГ: C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Y:S	1:0.4	1:0.36	1:0.55	2:0.55

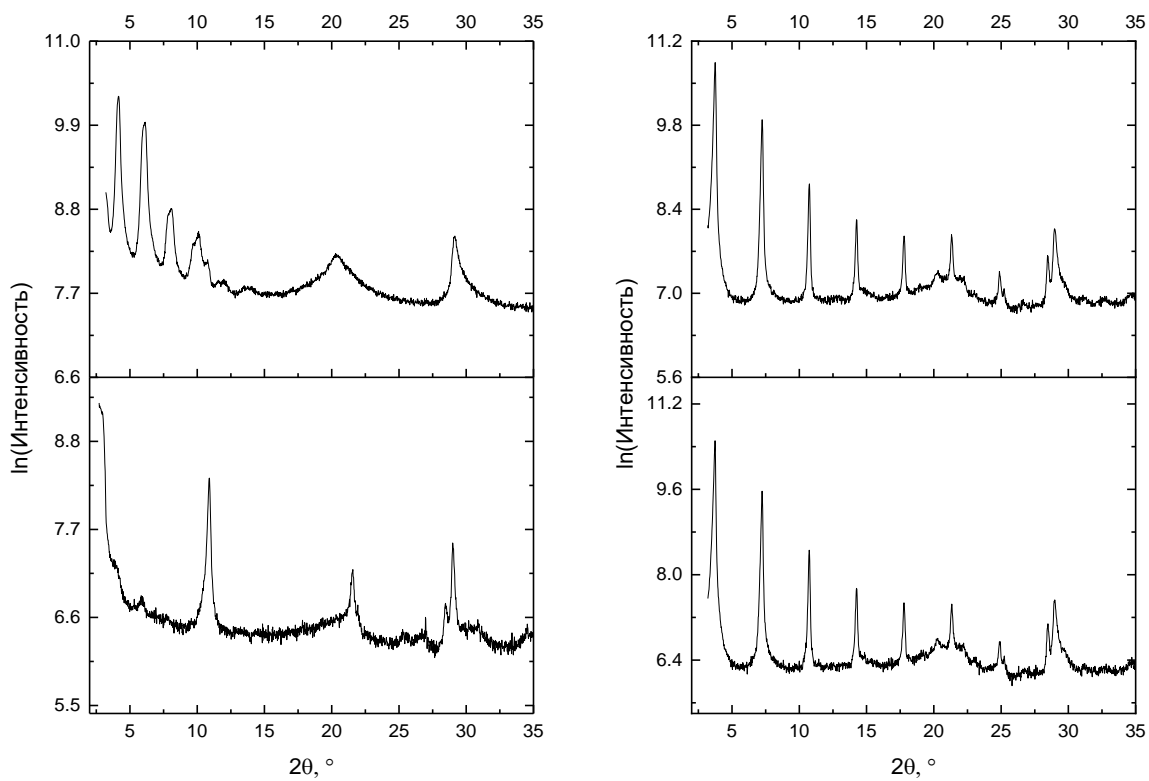


Рис. П8. Рентгенограммы продуктов взаимодействия СГН иттрия (**Y10Nd**) с  $8 \cdot 10^{-4}$  (**Yd\_ol5**, **Yd2\_DS3**) и  $7 \cdot 10^{-3}$  М (**Yd\_ol4**, **Yd2\_DS2**) водными растворами олеата натрия (**Yd\_ol4**, **Yd\_ol5**) и додецилсульфата натрия (**Yd2\_DS2**, **Yd2\_DS3**).

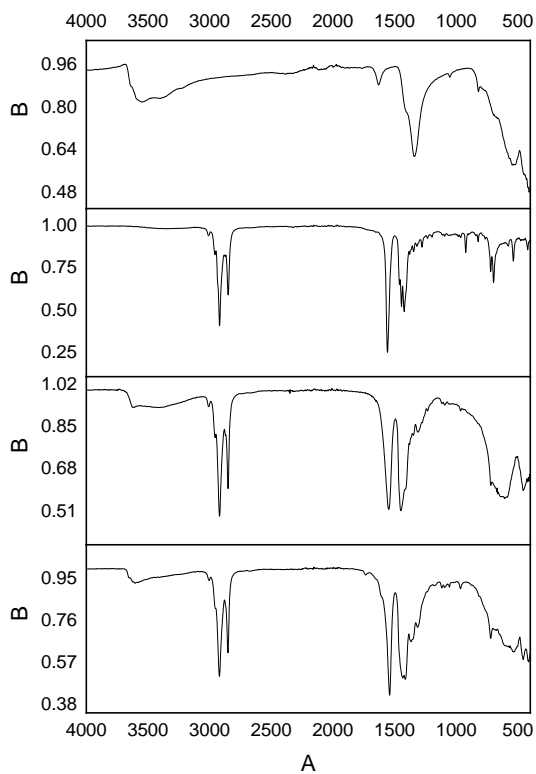


Рис. П9. ИК-спектры СГН иттрия ( $Y_{10}Nd$ ), олеата натрия (**ol**) и продуктов их взаимодействия до критической концентрации мицеллообразования ( $Yd_{ol5}$ ) и после ( $Yd_{ol4}$ ).

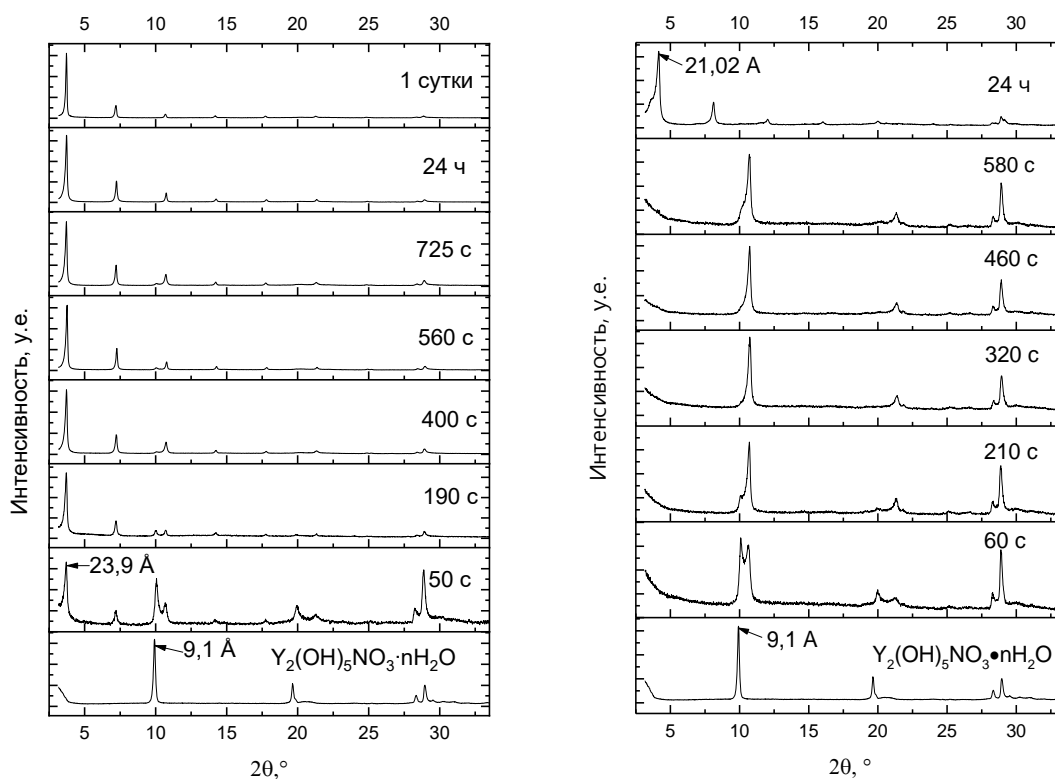


Рис. П10. Рентгенограммы серии проб, отобранных через обозначенные промежутки времени, в ходе анионообменных реакций (слева) СГИ с додецилсульфатом натрия и (справа) СГИ с декансульфонатом натрия.



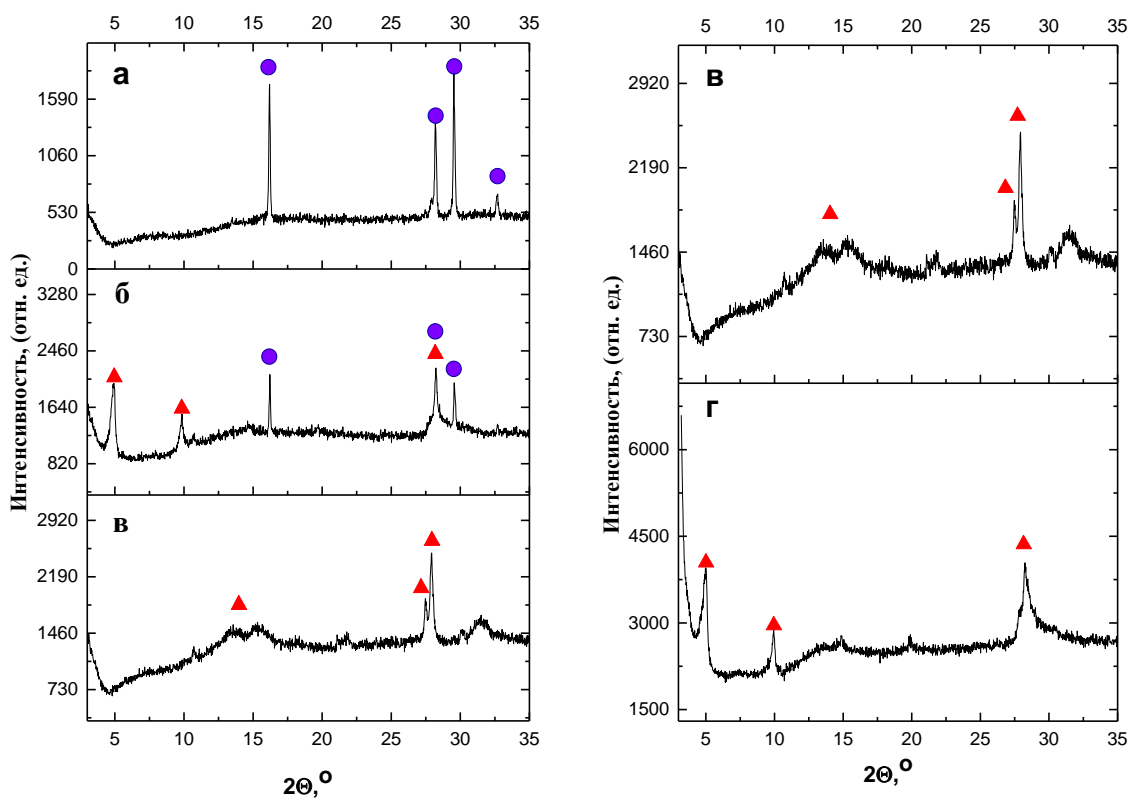


Рис. П11. Рентгенограммы продуктов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой при (а-в) 200 и (г)140°C смеси растворов ГМТА, нитрата гадолиния и гексансульфоната при различных соотношениях, а -  $C_6H_{13}SO_3^-:Gd=1$ , б -  $C_6H_{13}SO_3^-:Gd=0.7$ , в,г -  $C_6H_{13}SO_3^-:Gd=0.6$ . • -  $Gd(OH)_3$ , ▲ -  $Gd_2(OH)_5(NO_3)_{1-x}(C_6H_{13}SO_3)_x \cdot nH_2O$ .

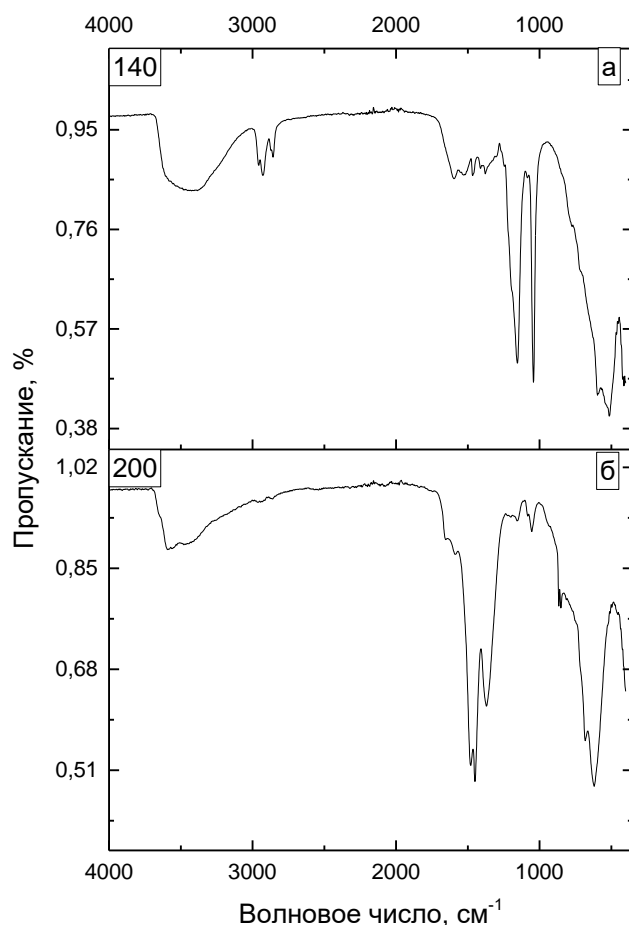


Рис. П12. ИК-спектр продуктов, полученных гидротермально-микроволновой обработкой при (а) 140°C и (б) 200°C смеси растворов ГМТА, нитрата гадолиния и гексансульфоната при соотношениях,  $C_6H_{13}SO_3^-:Gd=0.6$ .

Таблица П13. Размер ОКР и межплоскостные расстояния для продуктов анионообменных реакций между  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5NO_3 \cdot 1.7H_2O$  и водными растворами бензолдикарбоксилатов.

	$d_{002}$ , Å	$D_{002}$ , нм	$d_{004}$ , Å	$D_{004}$ , нм	$d_{220}$ , Å	$D_{220}$ , нм
КТ	9.0	51	4.5	27	3.1	50
КТo5_25	13.3	16	6.6	9	3.1	7
КТo5_200	14.5	37	7.2	19	3.1	14
КТo7_25	12.6	14	-	-	3.0	7
КТo7_170	14.2	84	7.1	69	3.1	40
КТo7_200	14.3	85	7.2	54	3.1	33
КТm7_25	11.8	13	6.2	6	3.1	12
КТm7_170	12.4	20	6.1	22	3.1	9
КТm7_200	12.5	45	6.2	79	3.1	13
КТp7_25	12.4	12	6.4	8	3.1	11
КТp7_170	12.8	74	6.4	56	3.1	39
КТp7_200	13.1	54	6.5	46	3.1	13

Таблица П14. Теоретически рассчитанные мольные доли кислотных остатков  $\text{HA}^-$  и  $\text{A}^{2-}$  бензолдикарбоновых кислот  $\text{H}_2\text{A}$  при рН 5 и 7.

	рН	доля $\text{HA}^-$	доля $\text{A}^{2-}$
фталевая	5	0.3	0.7
	7	0.02	0.98
изофталевая	5	0.28	0.72
	7	0	1
терефталевая	5	0.23	0.77
	7	0	1

Таблица П15. Размеры ОКР ( $D$ , нм) и межплоскостные расстояния ( $d$ , Å) для продуктов анионообменных реакций между  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$  и водными растворами сульфобензоатов.

Анион	Температура проведения анионообменных реакций, °С	$d_{002}$ , Å	$D_{002}$ , нм	$d_{004}$ , Å	$D_{004}$ , нм	$d_{220}$ , Å	$D_{220}$ , нм
нитрат	-	9.0	51	4.5	27	3.1	50
2-сульфобензоат	25	11.8	50	-	-	3.1	7
	200	13.6	13	6.9	11	3.0	5
3-сульфобензоат	25	12.1	10	6.6	6	3.1	6
	200	12.2	17	6.4	10	3.1	17
4-сульфобензоат	25	12.0	6	6.6	8	3.1	23
	200	13.2	57	6.6	61	3.1	35

Таблица П16. Составы продуктов анионообменных реакций в условиях гидротермально-микроволновой обработки между  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$  и водными растворами бензолкарбоксилатов (фталата, изофталата, терефталата, 2-, 3-, 4-сульфобензоата) по данным CHNS-анализа и комплексонометрии.

Анион	Состав
фталат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.6}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.17} \cdot 1.96\text{H}_2\text{O}$
изофталат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.7}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.15} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$
терефталат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.66}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.17} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
2-сульфобензоат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.56}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_{0.22} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3-сульфобензоат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.56}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_{0.22} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
4-сульфобензоат	$\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{OH})_{2.54}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S})_{0.23} \cdot 1.9\text{H}_2\text{O}$

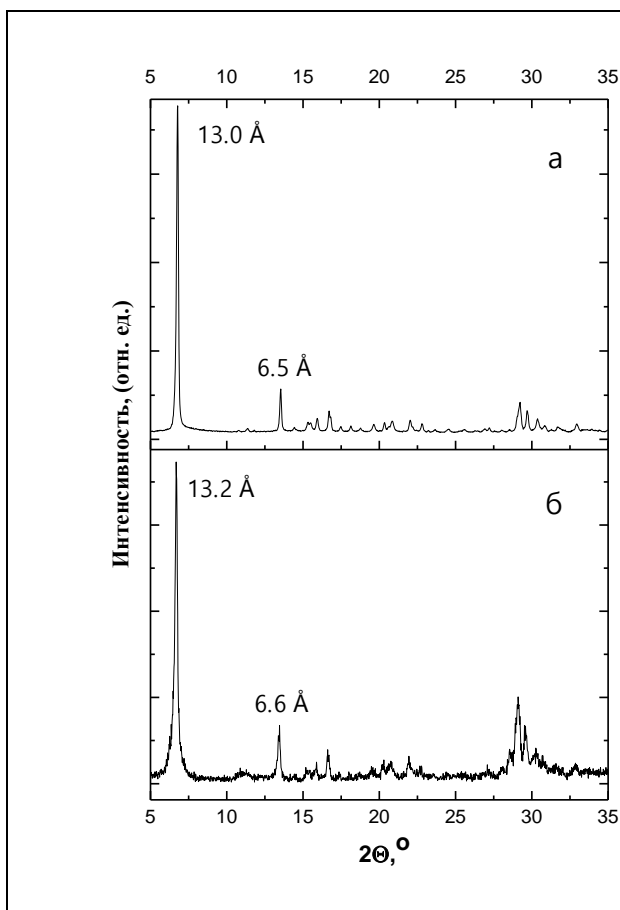


Рис. П13. Рентгенограммы (а) продукта анионообменной реакции гидроксонитрата иттрия/европия с 4-сульфобензоата калия и (б) продукта одностадийного синтеза в присутствии 4-сульфобензоата.

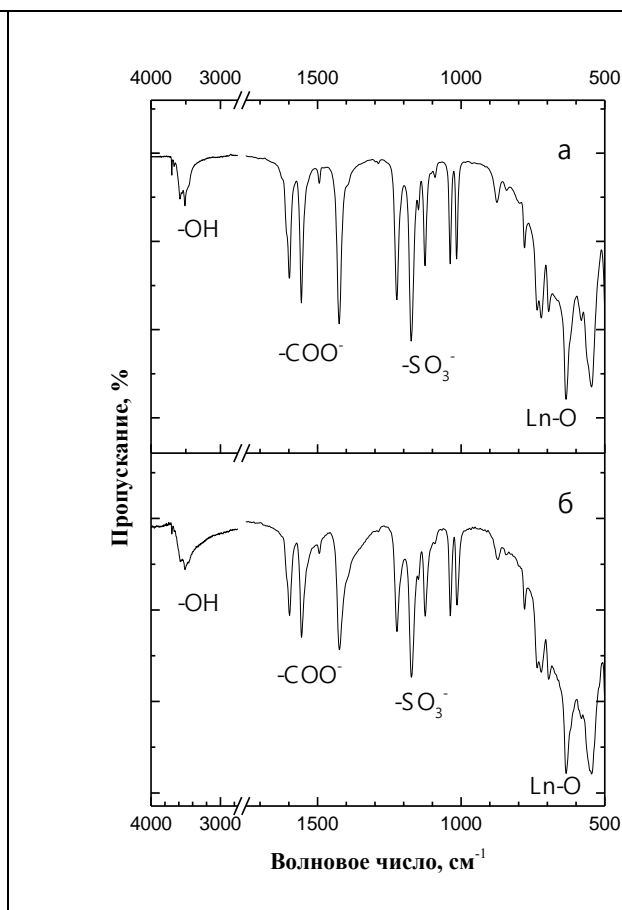


Рис. П14. ИК-спектры (а) продукта анионообменной реакции гидроксонитрата иттрия/европия с 4-сульфобензоата калия и (б) продукта одностадийного синтеза в присутствии 4-сульфобензоата.

Таблица П17. Crystal data and structure refinement for compound **1**.

	<b>1</b>
Wavelength, $\text{\AA}$	0.80246
empirical formula	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_{13}\text{SY}_3$
f.w.	603.96
colour, habit	colourless prism
crystal dimensions, mm	$0.100 \times 0.080 \times 0.060$
temp (K)	100(2)
crystal system	Monoclinic
space group	$P 2_1/c$
$a$ , $\text{\AA}$	13.964(3)
$b$ , $\text{\AA}$	10.539(2)
$c$ , $\text{\AA}$	12.351(3)
$\beta$ , deg.	109.96(3)

$V(\text{\AA}^3)$	1708.5(7)
$Z (Z')$	4 (1)
$\rho(\text{calculated}) (\text{g/cm}^3)$	2.348
$\mu(\text{mm}^{-1})$	2.481
$F(000)$	1168
$\theta$ range for data collection	2.799 -30.893
index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 13, -15$
reflns collected	18013
independent reflns ( $R_{\text{int}}$ )	3720 (0.1012)
observed reflns [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3473
data / restraints / params	3720 / 168 / 282
goodness-of-fit on $F^2$	1.060
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.1089$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0426, wR_2 = 0.1104$
extinction coefficient	0.0043(6)
Tmin / Tmax	0.800 / 0.870
largest diff. peak and	1.646 / -1.260

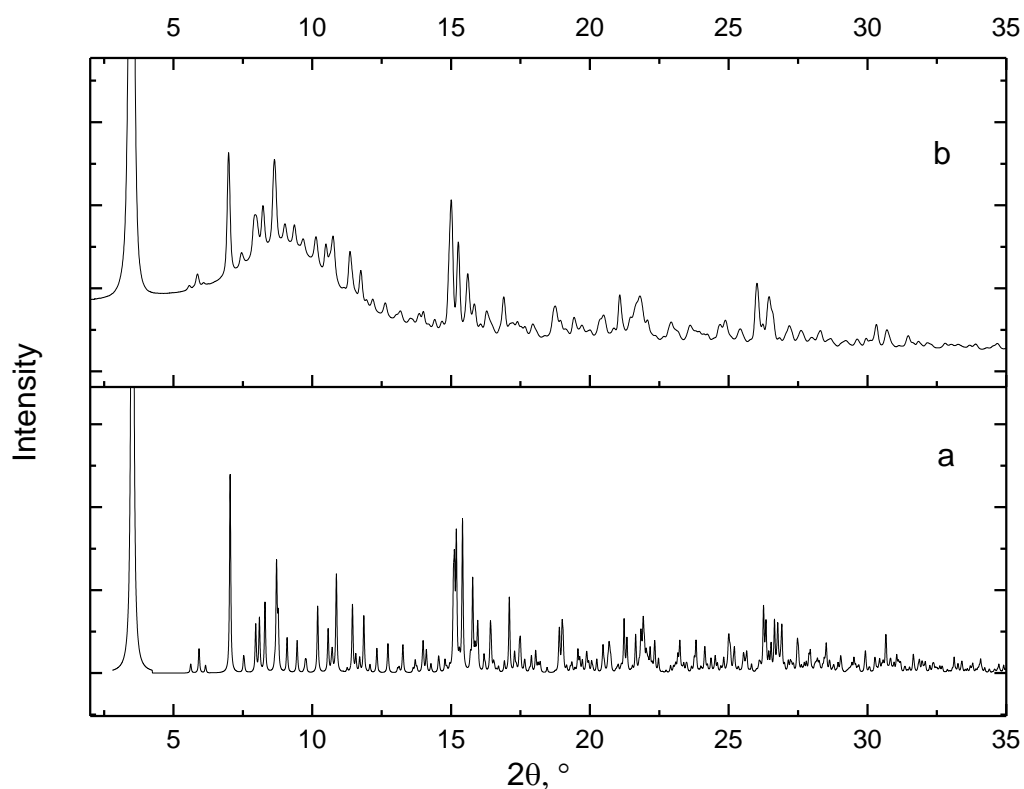


Рис. П15. (a) Calculated and (b) experimental X-ray diffraction patterns of **1** compound.

Таблица П18. Hydrogen bonds for **1** compound [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

---

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
---------	--------	----------	----------	----------------------

O(13)-H(13A)...O(3)	0.896(17)	1.990(17)	2.850(4)	161(5)
O(6)-H(6)...O(13)#1	0.85	2.15	2.976(4)	164.1
O(7)-H(7)...O(3)#2	0.82	2.25	3.060(3)	166.7
O(10)-H(10)...O(3)#2	0.85	2.22	3.010(3)	155.5
O(11)-H(11)...O(2)#2	0.84	2.05	2.838(3)	155.7
O(8)-H(8)...O(13)#3	0.85	2.17	2.982(4)	159.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+1, -y-1/2, -z+1/2$  #2  $x+1, y, z$  #3  $x+1, -y+3/2, z-1/2$

Таблица П19. Параметры решетки слоистых гидроксидов европия, тербия и гадолиния, интеркалированных 4-сульфобензоат анионом.

РЗЭ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	beta (°)	R (pm)	V (Å <sup>3</sup> )	R-фактор
Eu	14.223(3)	10.815(2)	12.635(2)	113.22(1)	107	1786.2(7)	2.78
Gd	14.172(2)	10.796 (1)	12.598(2)	113.07(1)	105	1773.4(4)	3.00
Tb	14.303(3)	10.609(3)	12.595(2)	113.77(1)	104	1749.2(7)	3.15
Y	13.964(3)	10.539(2)	12.351(3)	109.96(3)	105	1708.5(7)	-
Jet-s	14.044(2)	10.811(7)	12.612(9)	112.20(9)	105.4	1773.1(3)	2.52

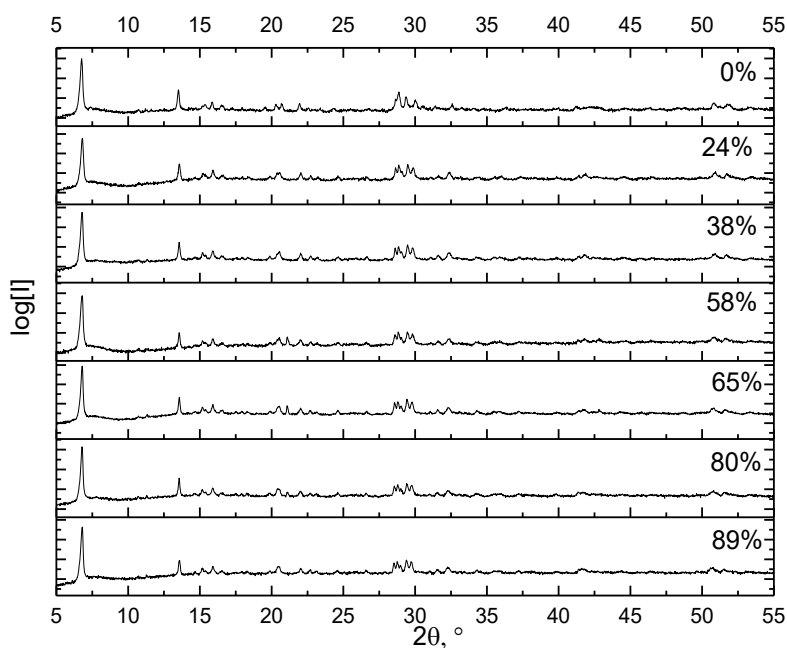


Рис. П16. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки (200°C, 30 мин) смеси растворов 4-сульфобензоата калия, гексаметилентетрамина, хлорида европия, гадолиния и тербия.

Таблица П20. Assignment of the peaks in IR spectra for  $Y_2(OH)_5(B_{12}H_{12})_{0.5} \cdot xH_2O$  (B-LYH).

The position of absorption peaks, with characteristics of their profile *, $cm^{-1}$				Assignment
Cl-LYH	N-LYH	B-LYH	$K_2B_{12}H_{12}$	
3659 w, sh	~3600s, br	3564 m, br		antisymmetric and symmetric valence vibrations of OH in metal-hydroxide layers
3577 m, sh				
3538 s, sh				
3389 s, sh	3400-3200 m, br	3300-3200 w, br		valence vibrations of OH in water
3335 s, sh				
-	-	2484 m 2384 w 2350 w, sh	2477 s, sh	valence vibrations of B-H in $B_{12}H_{12}^{2-}$
-	1763 vw	-		combination of vibrations $\nu_1 + \nu_4$ of $NO_3^-$
1658, 1638 w	1634 m	~1600 w, br		$\delta(OH)$
1520, 1357 m				$\nu_3 CO_3^{2-}$
	1411, 1350 s			$\nu_3 NO_3^-$
1110 vw				$\nu_1 CO_3^{2-}$
1045 w, sh	1052 w			$\delta(YOH)$
		1062 vw	1072 s, sh	“cage” bands of $B_{12}H_{12}^{2-}$
861 vw, sh				$\nu_2 (CO_3^{2-})$
	818 w			$\nu_2 (NO_3^-)$
787, 725 vw				$\nu_4 CO_3^{2-}$
		720 m, sh	714 m, sh	$\nu_5 B_{12}H_{12}^{2-}$
	~700 vw			$\nu_4 NO_3^{2-}$
639 vw				water vibrations
800-500 s, br	800-500 s, br			valence vibration of Y-O

\*br – broad, m – medium, s – strong, sh – sharp, vs – very strong, vw – very weak, w – weak.

Таблица П21. Кристаллографические данные для  $[Y(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ .

параметр	значение	параметр	значение
формула э.я.	$C_5H_9N_2O_8Y$	$F(000)$	312
масса э.я., а.е.м.	314.05	размер кристалла, мм	0.35 × 0.15 × 0.04
$T, K$	150(2)	диапазон $\theta$ ,	3.29–27.92

$\lambda$ , Å	0.71073, MoK $\alpha$	диапазон $hkl$ -индексов	-14 < $h$ < 14
сингония	моноклинная		-9 < $k$ < 9
простр. группа	C2		-8 < $l$ < 8
$a$ , Å	11.2697(13)	кол-во рефлексов	2544
$b$ , Å	7.0632(8)	независимые рефлексы	1180
$c$ , Å	6.5440(7)	макс. / мин. пропускание	0.2296 / 0.7966
$\alpha, \beta, \gamma$ , °	90, 109.097(1), 90	R-фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0212
$V$ , Å <sup>3</sup>	492.24(10)	$wR_2$	0.0531
$Z$	2	GOF	1.047
$\rho_{\text{геор.}}$ , г/см <sup>-3</sup>	2.119	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$	-0.492 / -0.330
коэф. поглощения, мм <sup>-1</sup>	5.957	параметр абс. структуры	-0.028(6)

Таблица П22. Параметры решетки для соединений [Ln(HCOO)<sub>3</sub>·2(HCONH<sub>2</sub>)], где Ln- Y, Gd, Eu, пространственная группа C2.

	R, пм	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V$ , Å <sup>3</sup>
Y	102	11,2697	7,0632	6,544	109,097	492,24
Gd	105	11,36161	7,18533	6,62141	109,7425	508,778
Eu	107	11,39707	7,2045	6,63906	109,8524	512,738

Таблица П23. Отнесение полос на ИК-спектрах слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его обработки водными растворами пероксида водорода различной концентрации.

Максимумы полос, см <sup>-1</sup>			Отнесение линий
СГИ	СГИ+12% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	СГИ+87% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
3648, 3557			$\nu$ (ОН)
3600	3600	3600	$\nu$ (ОН)
~3400~	3381	3375	$\nu$ (H <sub>2</sub> O)
3226	3228	3223	$\nu$ (H <sub>2</sub> O)
1634	1638	1637,66	$\delta$ (НОН)
~1516	1508	1511	$\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), $\nu$ (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1411			$\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
	1396	1395	$\nu$ (OOH), $\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
1342	1344	1333	$\nu$ (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
1091	1084	1087	$\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
1051	1045	1041	$\nu$ (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), $\delta$ (ОН)



	846	846	$\nu(\text{O-O}), \delta(\text{CO}_3^{2-})$
822	825	818	$\delta(\text{NO}_3^-)$
784		774	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$
740	741	747	$\delta(\text{NO}_3^-), \delta(\text{CO}_3^{2-})$
686,703	686	686	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$
543	638	651	$\nu(\text{Y-O})$ [12]

Таблица П24. Отнесение полос на спектрах КР слоистого гидроксонитрата иттрия и продуктов его обработки водными растворами пероксида водорода различной концентрации (12% и 87%).

Максимумы полос, $\text{см}^{-1}$			Отнесение линий
СГИ	СГИ+12% $\text{H}_2\text{O}_2$	СГИ+87% $\text{H}_2\text{O}_2$	
	1084	1088	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
1054	1050	1048	$\nu(\text{NO}_3^-), \delta(\text{OH})$
	828	840	$\nu(\text{O-O})$ [6, 10, 28]
	811	829	$\nu(\text{O-O})$ [6, 10, 28]
	744	750	$\nu_4(\text{CO}_3^{2-}), \delta(\text{Y-O-O})$ [10, 28]
716	714	713	$\delta(\text{NO}_3^-)$

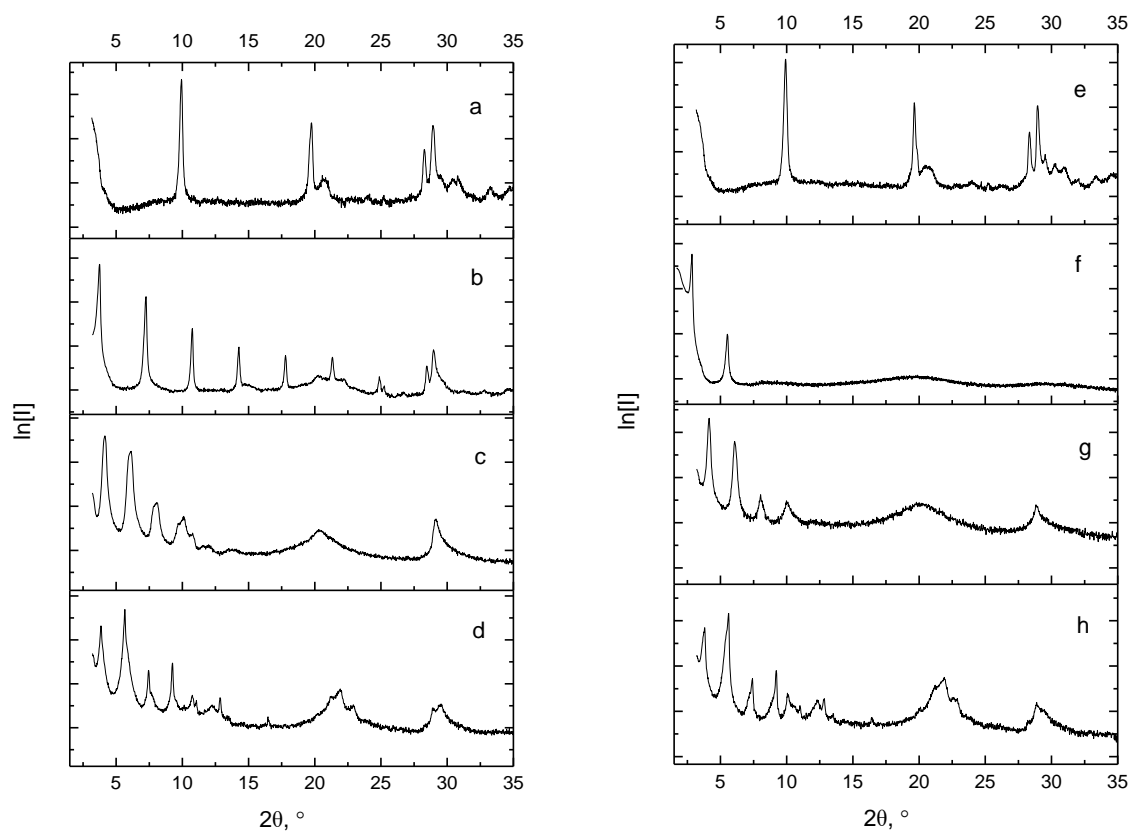


Рис. П17. Рентгенограммы гидроксонитрата иттрия (а,е) и продуктов анионного обмена с  $C_{12}H_{25}SO_4^-$  (b,f),  $C_{17}H_{33}COO^-$  (c,g) и  $C_{17}H_{35}COO^-$  (d,h) до (a-d) и после (e-h) обработки сверхкритическим  $CO_2$  при давлении 100 бар.

Таблица. П25. Результаты анализа методом низкотемпературной адсорбции азота образцов интеркалированного додецилсульфат-анионами слоистого гидроксида иттрия после RESS-обработки при давлении 100-300 бар.

Давление сверхкритического $CO_2$ , бар	0	100	200	300
Удельная площадь поверхности, $m^2/g$	$10 \pm 1$	$12 \pm 1$	$10 \pm 1$	$74 \pm 5$

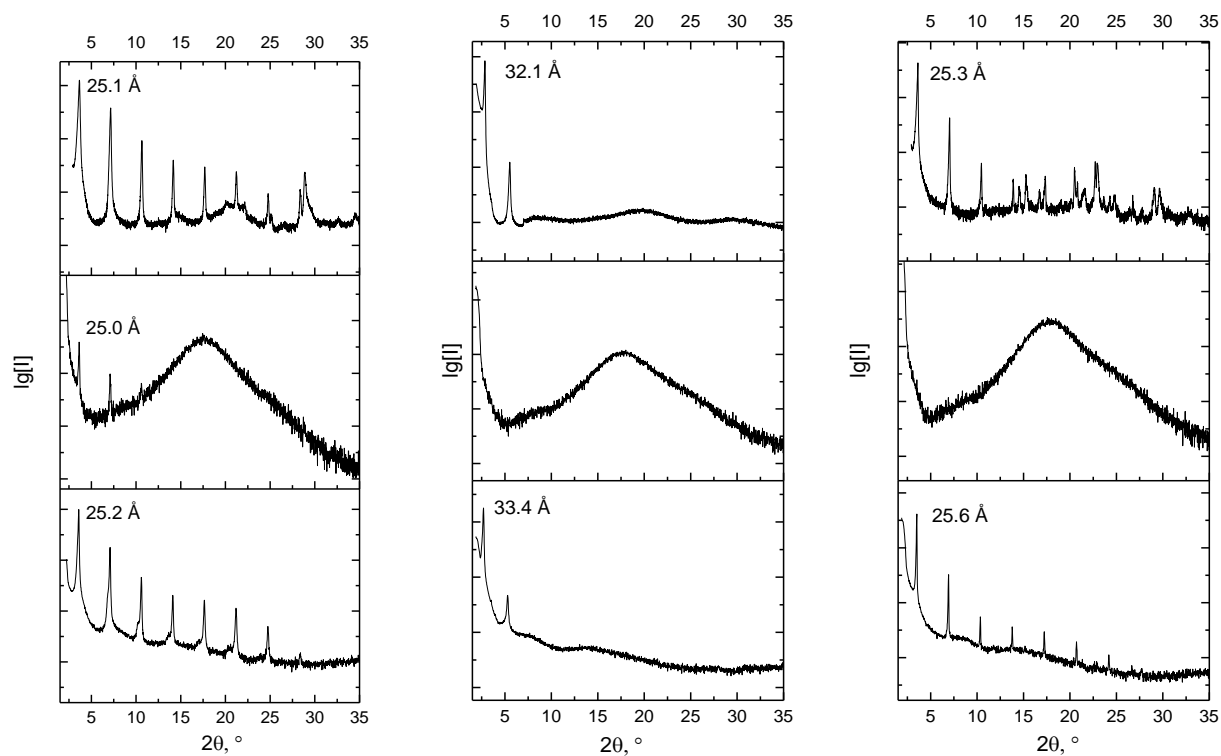
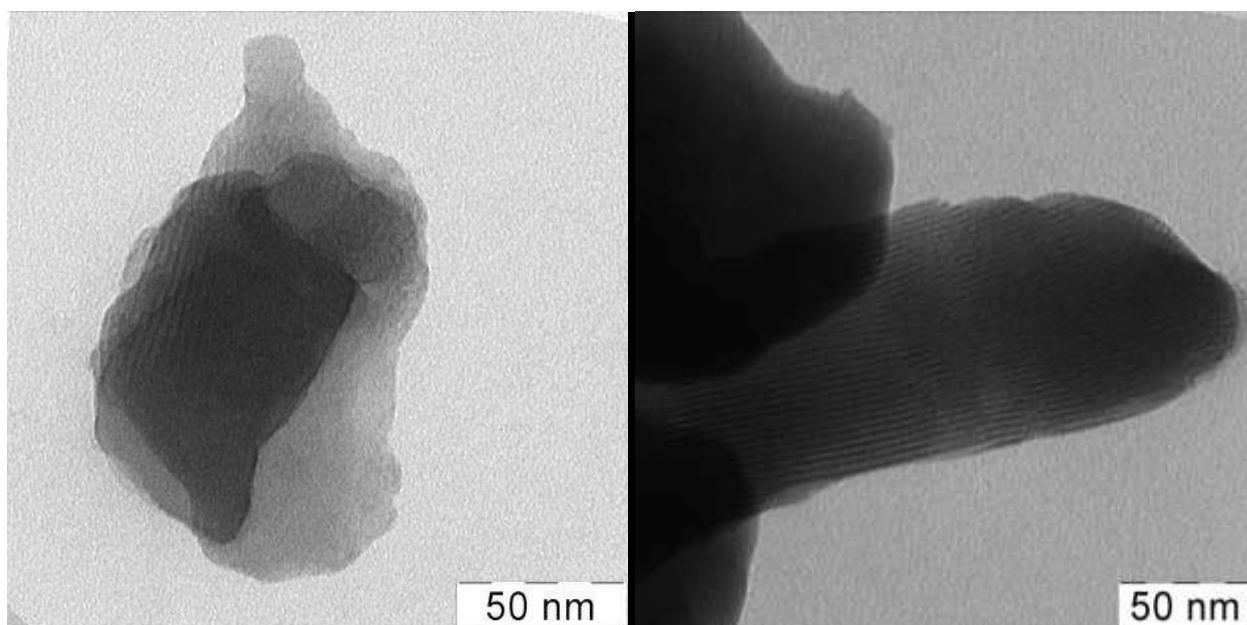


Рис. П18. Рентгенограммы порошков (а), толуольных суспензий (б) и их сухих остатков (с) для СГИ-ДС до обработки (1) и после выдержки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при давлении (2) 100 бар и 300 бар (3).



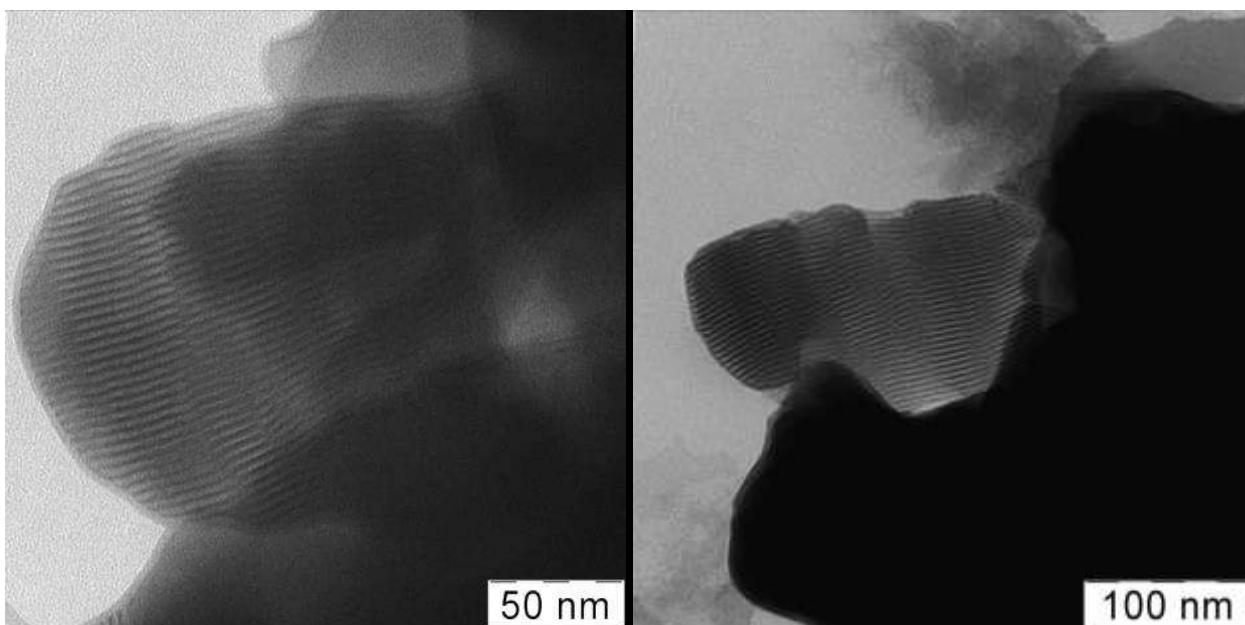


Рис. П19. Изображения ПЭМ образцов СГИ-ДС (а, с) и их толуольных суспензий (b,d) до обработки (а,b) и после обработки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при давлении 100 бар (с,d).

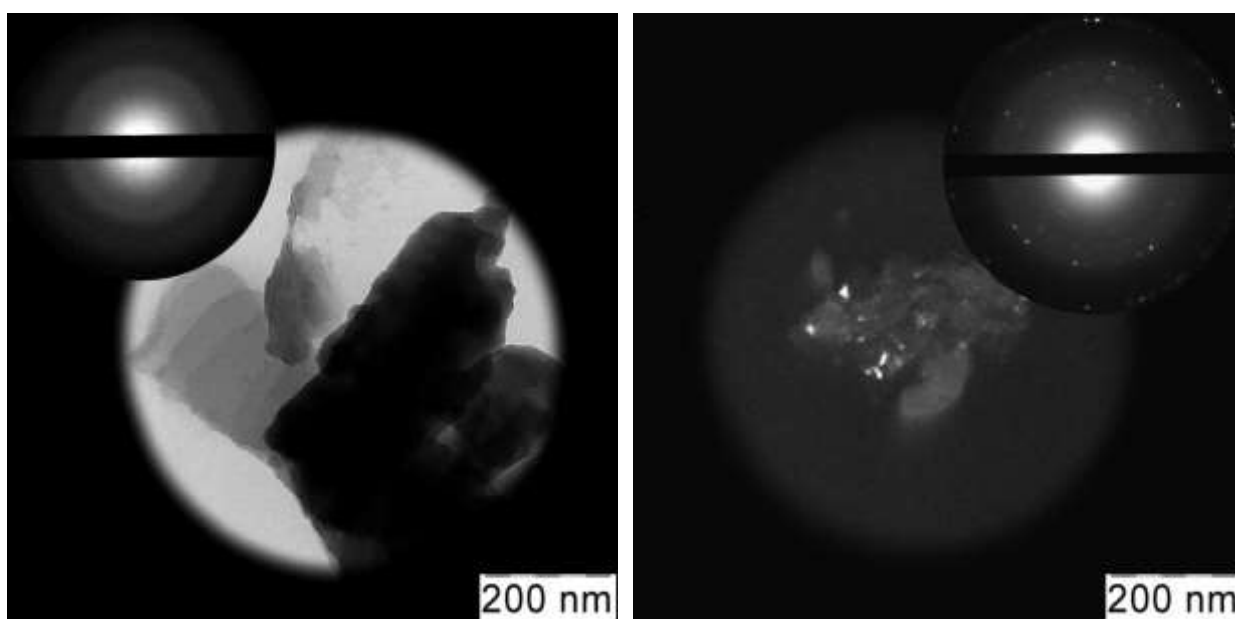


Рис. П20. Данные электронной дифракции и изображение ПЭМ для образца СГИ-ДС после выдержки в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при давлении (а) 100 и (б) 300 бар.

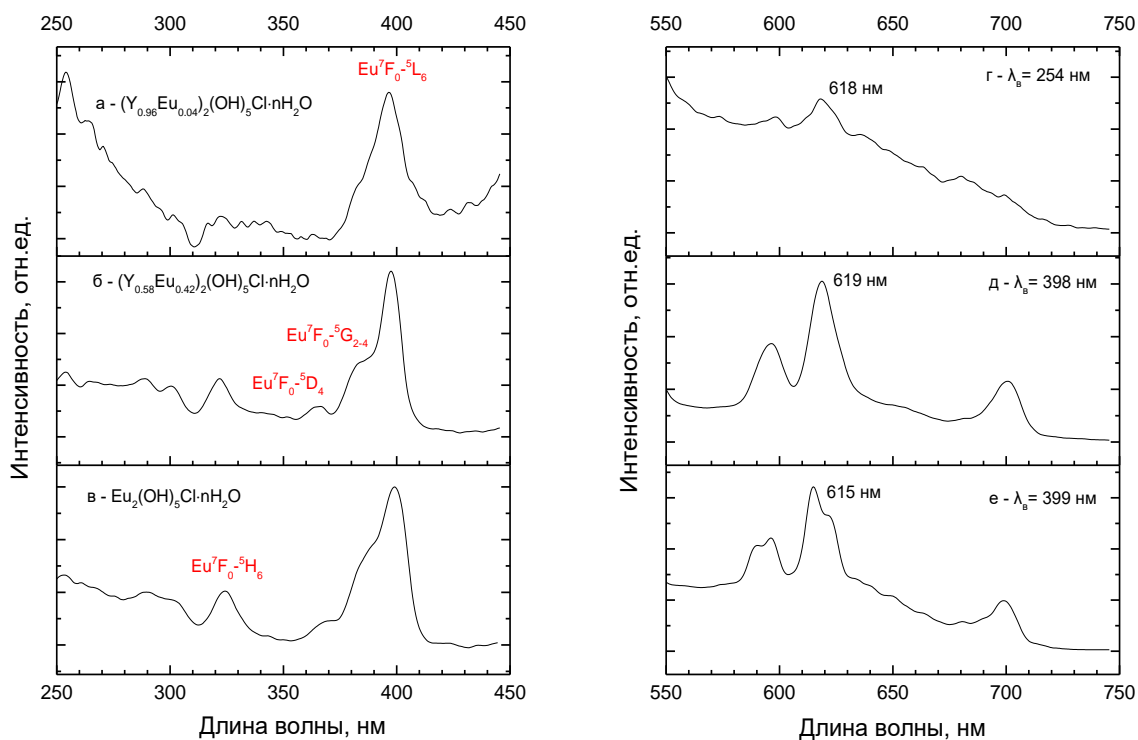


Рис. П21. Спектры возбуждения (а-в) и испускания (г-е)  $(Y_{0.96}Eu_{0.04})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (а,г),  $(Y_{0.58}Eu_{0.42})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (б,д) и  $Eu_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (в,е).

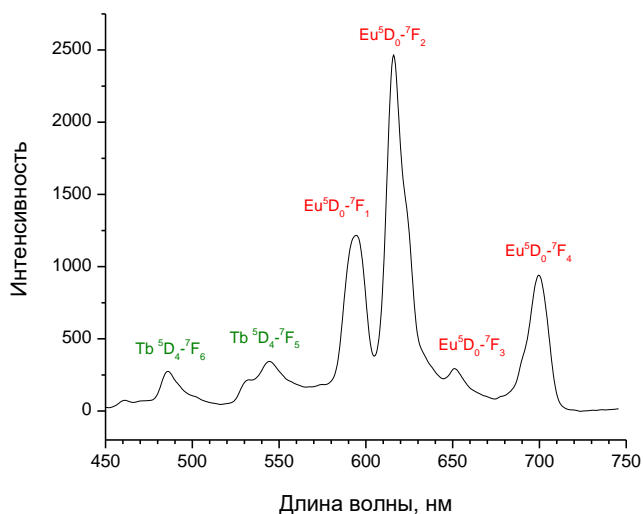


Рис. П22. Спектр испускания  $(Tb_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_{5.04}Cl_{0.96} \cdot 1.5H_2O$  на длине волны возбуждения 252 нм.

Таблица. П26. Длины волн возбуждения и испускания, а также отношение интенсивностей переходов  $I(^5D_{0-7}F_2)/I(^5D_{0-7}F_1)$  для  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(OH)_5A \cdot nH_2O$  и продуктов его анионного обмена с бензолдикарбоксилатами и сульфобензоатами.

Анион	$\lambda$ возбуждения, нм	$\lambda$ испускания, нм	$I(^5D_0-^7F_2)/I(^5D_0-^7F_1)$
нитрат	399	622	1.4
фталат	287	615	3.1
изофталат	286	616	3.5
терефталат	299	614	2.8
2-сульфобензоат	276	616	2.8
3-сульфобензоат	282	616	3.3
4-сульфобензоат	282	613	4

Таблица. П27.

Переход	Энергия, см <sup>-1</sup>	Ютн	$S_{JJ} \cdot 10^{42}$ , ГГС <sup>2</sup> см <sup>2</sup>	$A_{ed}$ , с <sup>-1</sup>	$A_{md}$ , с <sup>-1</sup>	$\beta_R$	$\sigma_{JJ} \cdot 10^{22}$ , см <sup>2</sup>
$(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16883	-	9.6	-	52.4	0.33	3.2
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16220	1.64	30.3	77.4	-	0.49	5.1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14346	0.57	14.9	27.0	-	0.17	2.6
$(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5(\text{фталат}) \cdot nH_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16842	-	9.6	-	51.5	0.26	3.2
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16167	2.65	48.5	123	-	0.63	7.7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14312	0.45	11.7	20.7	-	0.11	2.2
$(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5(\text{терефталат}) \cdot nH_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16871	-	9.6	-	51.3	0.24	2.9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16185	3.01	55.9	139.2	-	0.64	10.9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14357	0.59	15.6	27.2	-	0.12	2.8
$(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5(\text{бензоат}) \cdot nH_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16848	-	9.6	-	54.0	0.23	3.0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16152	3.15	61.6	152.9	-	0.66	14.0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14366	0.48	13.2	23.2	-	0.1	2.6
$(Gd_{0.9}Eu_{0.05}Tb_{0.05})_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16897	-	9.6	-	54.0	0.22	3.2
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16216	3.76	70.8	182.8	-	0.73	28.7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14330	0.28	7.6	13.6	-	0.05	1.9
$(Gd_{0.9}Eu_{0.05}Tb_{0.05})_2(OH)_5(\text{терефталат}) \cdot nH_2O$							
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16893	-	9.6	-	52.2	0.26	3.1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16171	2.83	52.9	133.2	-	0.66	12.0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14373	0.36	9.44	17.1	-	0.08	2.0

Таблица. П28. Параметры люминесценции  $(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  и продуктов его взаимодействия с водными растворами терефталата, фталата и бензоата калия при 25°C.

Интеркалированны й анион	$E_T, \text{см}^{-1}$	$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$A_T(^5D_0), \text{с}^{-1}$	$\tau_R(^5D_0), \text{мс}$
Cl-	-	4.11	2.81	156.74	6.4
фталат	23810	6.57	2.21	195.29	5.1
терефталат	23256	7.57	2.95	217.68	4.6
бензоат	21300	8.34	2.49	230.12	4.3

Таблица. П29. Параметры люминесценции продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов нитратов РЗЭ (5% Eu, 5% Tb, 90% Gd), терефталевой кислоты и ГМТА в различном соотношении: 1:0.6 и 1:11.9.

	$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^2$	$A_T(^5D_0), \text{с}^{-1}$	$\tau_R(^5D_0), \text{мс}$
комплекс	9.59	1.43	250.40	5.1
гидроксид	7.16	1.78	202.58	6.4

## Приложение 2

*Анионообменные реакции между СГ РЗЭ и терефталатом калия при температурах 20-100°C.* Синтезированные слоистые гидроксиды РЗЭ подвергали анионообменным реакциям с водными растворами ароматических карбоксилатов. Взаимодействие последних с СГ РЗЭ происходит уже при комнатной температуре. На рис. П23 представлены рентгенограммы продуктов анионного обмена СГ РЗЭ различного состава с водным раствором терефталата калия. В результате анионообменных реакций возможно одновременное формирование трех фаз. Первая фаза – это непрореагировавший СГ РЗЭ, как в случае анионообменных реакций с участием  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 23и,  $\blacklozenge$ ) и  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. П23н,  $\blacklozenge$ ). Вторая фаза – интеркалированный терефталат-анионами СГ РЗЭ, образующийся в большинстве случаев (рис. П23ж,к-н,  $\bullet$ ). Третья фаза – комплекс РЗЭ с терефталатом (рис. П23и,  $*$ ).

Как будет показано далее, ключевым фактором, влияющем на состав продукта анионообменной реакции, является рН. Однако на ход анионообменных реакций также может влиять целый ряд других параметров, включая соотношение реагентов, температуру, состав и микроструктуру исходного СГ РЗЭ. По-видимому, присутствие непрореагировавшего СГ РЗЭ в продуктах анионного обмена обусловлено в первую очередь специфической микроструктурой, препятствующей быстрой диффузии интеркалируемых анионов вглубь вещества. Так, образец  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. 23н), для которого реакция проходит не полностью, состоит из пластинчатых частиц большого размера, сросшихся в плотные агрегаты (см. рис. П24). В свою очередь, образование комплекса РЗЭ с терефталатом возможно при использовании большого избытка интеркалируемого аниона, как в случае  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. П23и). Для этого соединения реакция проводилась в 5-кратном избытке терефталата калия, а для всех остальных – в 3-кратном. Также можно видеть, что для разных составов СГ РЗЭ формируются продукты различной степени кристалличности, что проявляется в различном уширении рефлексов на дифрактограммах. Причиной этому может быть как разбиение СГ РЗЭ на мелкие кристаллиты в ходе анионообменных реакций, так и специфическое взаимодействие терефталат-аниона со слоями, содержащим тот или иной РЗЭ, приводящее к их разупорядочению. Отметим также, что по данным РСМА обмен с терефталатом калия происходит не полностью: в случае реакций с гидроксохлоридами РЗЭ в продукте остается до 15% хлорид-анионов. Одновременное присутствие двух анионов в структуре СГ РЗЭ также может быть причиной низкой кристалличности продукта [369].



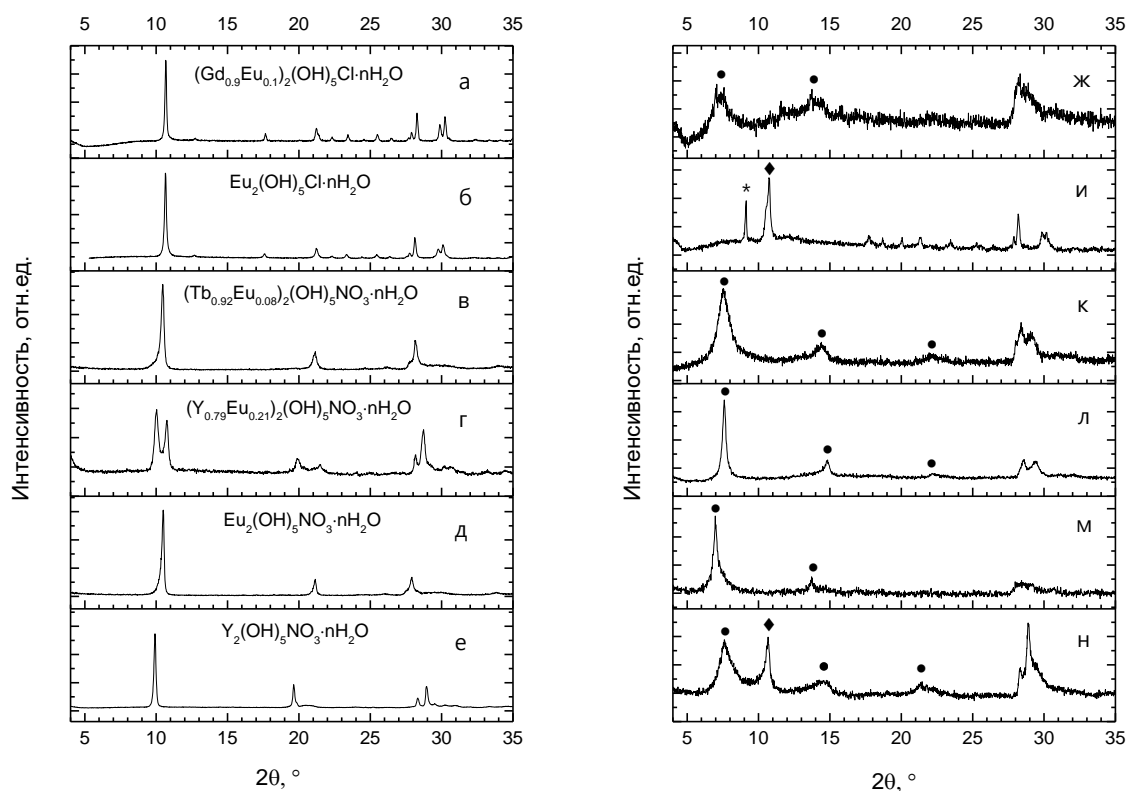


Рис. П23. Рентгенограммы СГ РЗЭ различного состава (а-е) и продуктов их анионного обмена с терефталатом калия (ж-н).

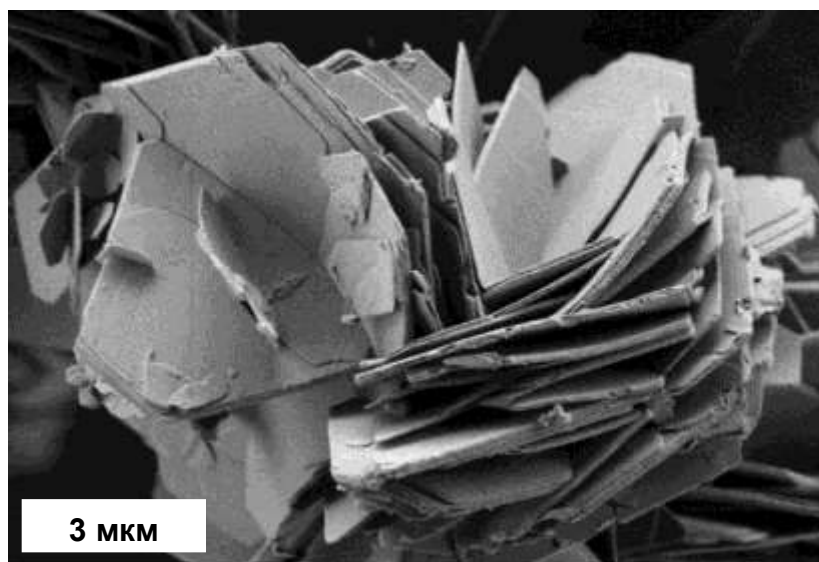


Рис. П24. Микрофотография продукта кипячения смеси растворов ГМТА, нитрата натрия и  $Y(NO_3)_3$  (образец **Y10Nb**).

На рис. П25 приведены рентгенограммы продуктов анионного обмена  $(Tb_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  с терефталатом калия при pH 4.5, 5.3 и 7. В результате обмена

образуются две фазы, соотношение между которыми определяется рН обмена. Фаза с базальным расстоянием  $d_{\text{basal}} = 9.4 \text{ \AA}$  формируется при низком рН ( $\sim 5$ ) и повышенной температуре (необходимой для увеличения растворимости терефталата калия). При высоком рН ( $>6$ ) образуется фаза с  $d_{\text{basal}} = 11.7 \text{ \AA}$ . Согласно Суну с соавторами [198] фаза с  $d_{\text{basal}} = 9.4 \text{ \AA}$  (полученная ими в присутствии формамида) является фазой слоистого гидроксида РЗЭ. Поскольку она образуется при низком рН, можно предположить, что эта фаза содержит анионы гидротерефталата, так как терефталевая кислота – двухосновная ( $pK_{a1}=3.51$ ,  $pK_{a2}=4.82$ ). Однако, согласно базе данных PDF, рентгенограмма этой фазы совпадает с рентгенограммами терефталатов РЗЭ состава  $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$ ; PDF 57-1127, PDF 57-1128, PDF 57-1130). Действительно, как понижение рН, так и присутствие формамида в реакционной смеси способствует растворению СГ РЗЭ с последующим образованием комплекса РЗЭ.

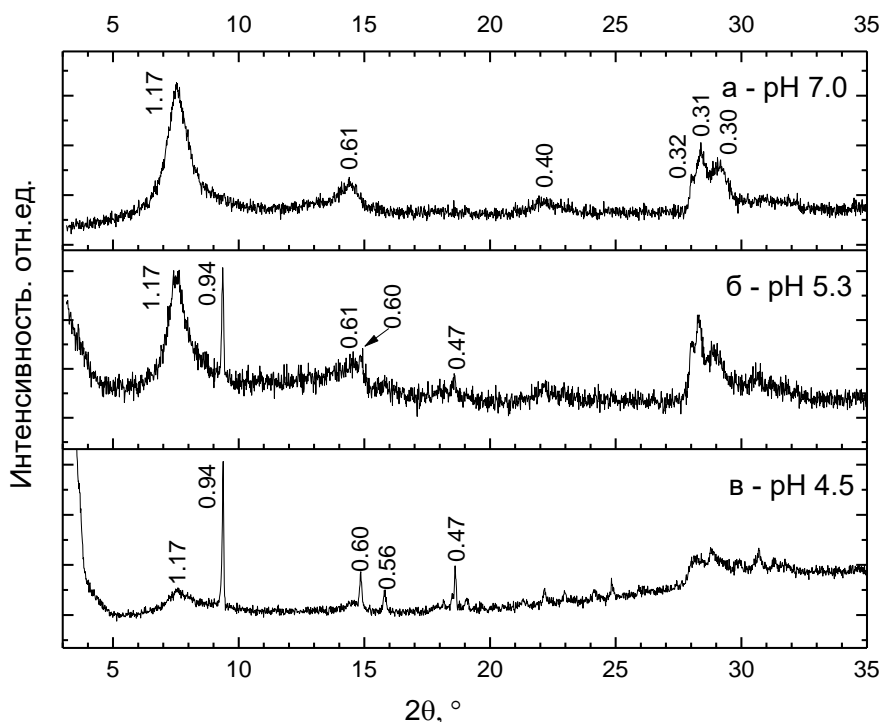


Рис. П25. Рентгенограммы продуктов анионного обмена между  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и терефталатом калия при различных температурах и рН: (а)  $80^\circ\text{C}$ , рН 4.5; (б)  $25^\circ\text{C}$ , рН 5.3; (с)  $25^\circ\text{C}$ , рН 7.0.

Результаты термического анализа (рис. П26) подтверждают сделанные предположения. В случае СГ РЗЭ наблюдаются три хорошо разделенные стадии термоллиза (рис. П26б). На первой стадии ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) удаляется физически связанная вода. На второй стадии ( $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ) удаляется химически связанная вода и разрушается слоистая структура. Выше

400 °С наблюдается удаление терефталат- и хлорид-анионов. На кривой ДСК (рис. П26ж) наблюдается экзотермический пик в районе 400-500 °С, соответствующий окислению терефталат-анионов. Разложения комплекса терефталата РЗЭ (рис. 26 г,и) происходит в одну основную стадию при 400-500 °С, вследствие окисления терефталат-анионов. Отметим, что экзотермический эффект при разложении комплекса носит намного более выраженный характер, чем для интеркалированных СГ тербия и европия. Согласно данным РСМА и термического анализа, состав соединения, полученного анионным обменом при рН 7, можно записать как  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_{4.65}\text{Cl}_{0.15}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.6} \cdot 1.44\text{H}_2\text{O}$ .

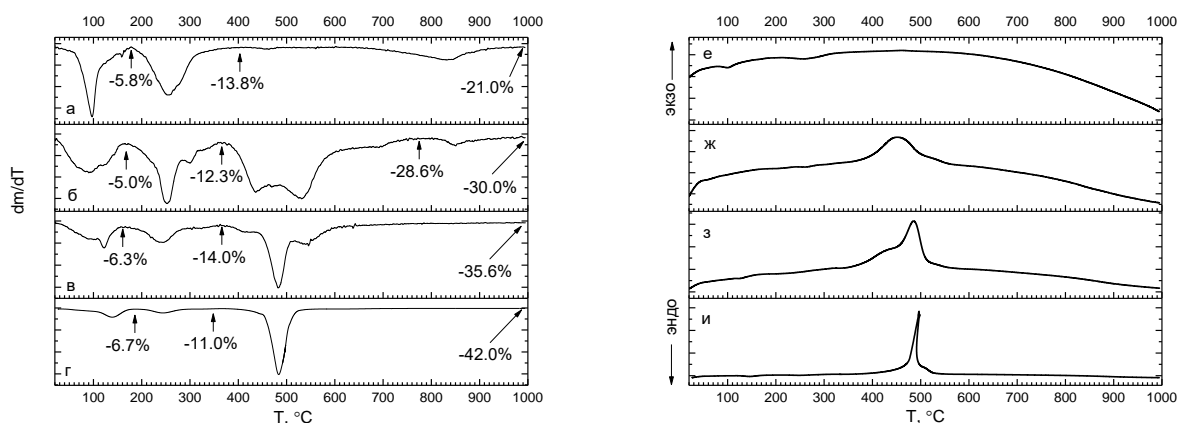


Рис. П26. Данные (а-г) дифференциальной термогравиметрии и (е-и) данные ДСК (а) для (а, е)  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и (б-г, ж-и) продуктов его анионного обмена с терефталатом калия при различных температурах и рН: (б,ж) 25°С, рН 7.0; (в,з) 25°С, рН 5.3; (г,и) 80°С, рН 4.5.

В случае слоистого гидроксонитрата иттрия  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**Y10Nb**) диапазон рН, в котором образуется однофазный продукт анионного обмена, составляет от 5 до 7. Примесная фаза (рис. П27а,г ♦), образующаяся при более высоких и низких рН, может являться как непрореагировавшим слоистым гидроксонитратом иттрия, так и продуктом анионного обмена. В последнем случае терефталат-анион может располагаться под углом к металл-гидроксидным слоям, либо вообще быть им параллелен. Образование фаз с различной геометрией анионов внутри слоистой структуры СГ РЗЭ встречается достаточно часто, в т.ч. и для ароматических анионов [262].

Согласно данным рентгенофазового анализа для  $(\text{Tb}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (образец **T9EN**), образование комплекса терефталата РЗЭ начинается при рН 5.3 и менее (рис. П28), что хорошо согласуется с аналогичными результатами для слоистого гидроксохлорида тербия-европия (рис. 25). Таким образом, диапазон рН, в котором образуется однофазный

продукт, точно включает интервал от 6 до 7, а анионный состав (хлорид, нитрат) исходного СГ РЗЭ не влияет на состав продукта анионного обмена.

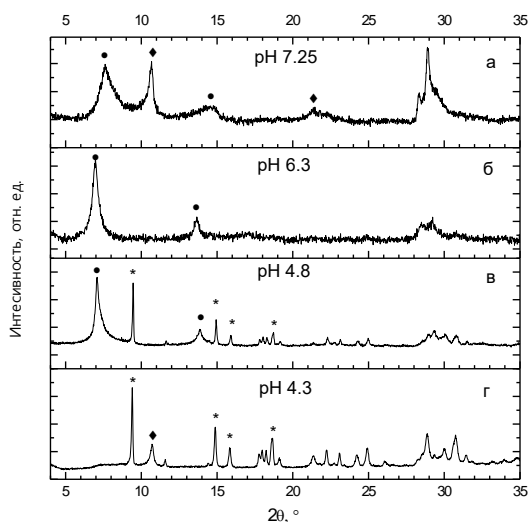


Рис. П27. Рентгенограммы продуктов анионного обмена  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  с терефталатом калия при различных температурах и pH: (а) 25°C, pH 7.25; (б) 25°C, pH 6.3; (в) 80°C, pH 4.8; (г) 80°C, pH 4.3.

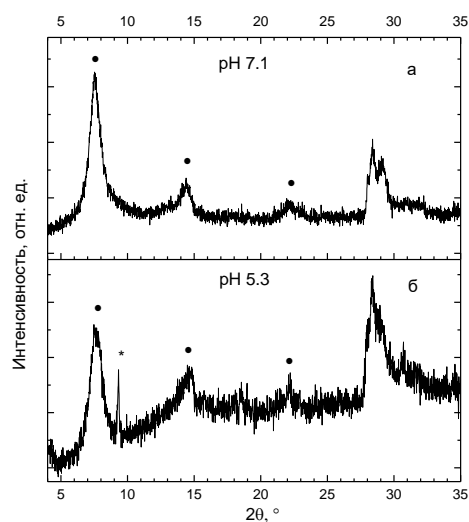


Рис. П28. Рентгенограммы продуктов анионного обмена  $(Tb_{0.92}Eu_{0.08})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  с терефталатом калия при 25°C и различных значениях pH: (а) 7.1 и (б) 5.3.

На рис. П29 представлены рентгенограммы продуктов анионного обмена между  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  и терефталатом калия. Можно видеть, что анионообменными свойствами обладает как низкогидратированная, так и высокогидратированная фазы СГН (рис. П29 б,д). В случае  $(Y_{0.98}Eu_{0.02})_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  анионный обмен проходит не полностью. Поскольку подобное поведение было описано выше для  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ , можно предположить, что для этой фазы также существуют некие микроструктурные барьеры, препятствующие быстрому проникновению терефталат-анионов в их структуру.

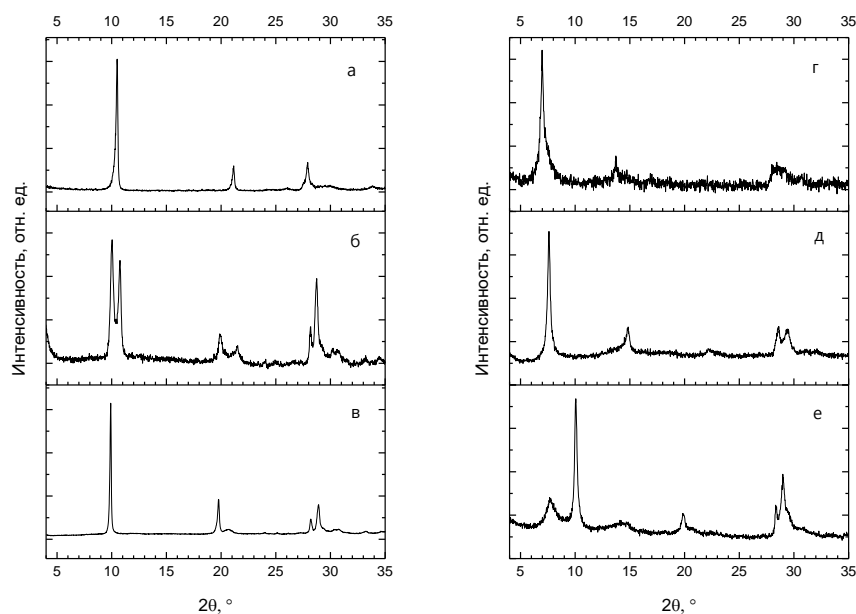


Рис. П29. (а-в) Рентгенограммы  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  и (г-е) продуктов анионного обмена этих соединений с терефталатом калия при  $25^\circ C$  и  $pH\ 5.3$ . Для (а,г)  $x = 1$ , для (б,д)  $x = 0.22$ , для (в,е)  $x = 0.02$ .

Согласно данным РЭМ (рис. П30), в результате анионообменных реакций происходит небольшое увеличение толщины пластинчатых частиц.

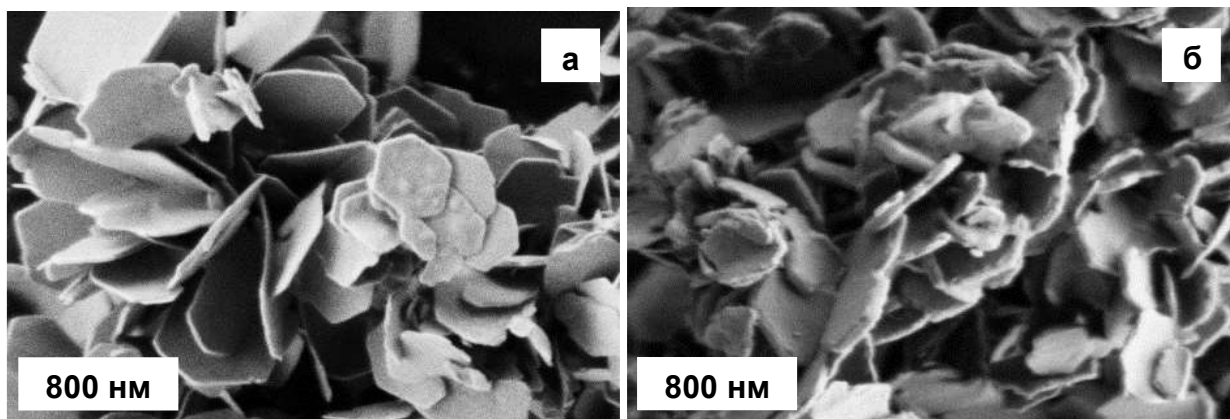


Рис. П30. Микрофотографии (а)  $(Tb_{0.9}Eu_{0.1})_2(OH)_{5.04}Cl_{0.96} \cdot 1.5H_2O$  и (б) продукта его анионного обмена с терефталатом калия.

На рис. П31 приведены ИК-спектры  $(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  (рис. П31а), терефталата калия (рис. П31б), продуктов их взаимодействия в течение часа (рис. П31в) и в течение суток (П31г). В случае  $(Gd_{0.91}Eu_{0.09})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  стоит отметить наличие малоинтенсивных полос в районе  $1350-1500\ cm^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям примесного карбонат-аниона. В результате взаимодействия водного раствора терефталата

калия с  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  происходит адсорбция терефталат-анионов на его поверхности, поскольку его рентгенограмма не изменяется (рис. П32в), а на ИК-спектре продукта появляются полосы валентных колебаний карбоксильных групп терефталат-аниона (рис. П31в). Через сутки реакция проходит полностью с образованием интеркалированного соединения (рис. П32г). Межплоскостное расстояние  $d_{001}$  увеличивается от 8.4 до 12.9 Å. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. П31г), полосы валентных колебаний карбоксильных групп терефталат-аниона в продукте анионного обмена значительно сдвигаются по сравнению с терефталатом калия и, наряду с полосой колебаний Ln-O металл-гидроксидного остова ( $530\text{ см}^{-1}$ ), появляется широкая полоса валентных колебаний Ln-O (при  $600\text{ см}^{-1}$ ) с участием кислорода карбоксильных групп терефталат-аниона. Таким образом, можно утверждать, что терефталат-анион входит в координационную сферу катиона РЗЭ в процессе анионного обмена. При этом, по-видимому, образуется LREN-II состава  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , что сопровождается серьезными перестройками структуры и в некоторых случаях приводит к частичной аморфизации продукта.

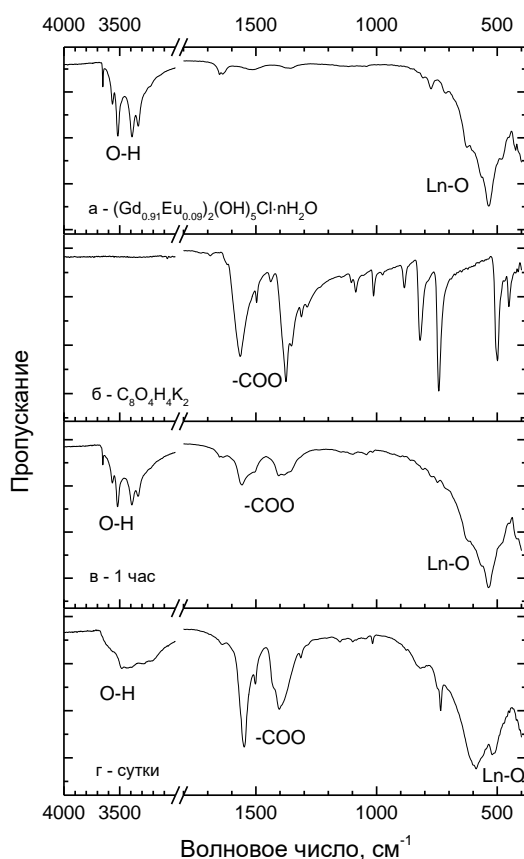


Рис. П31. ИК-спектры (а)  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (б) терефталата калия, (в) продуктов их

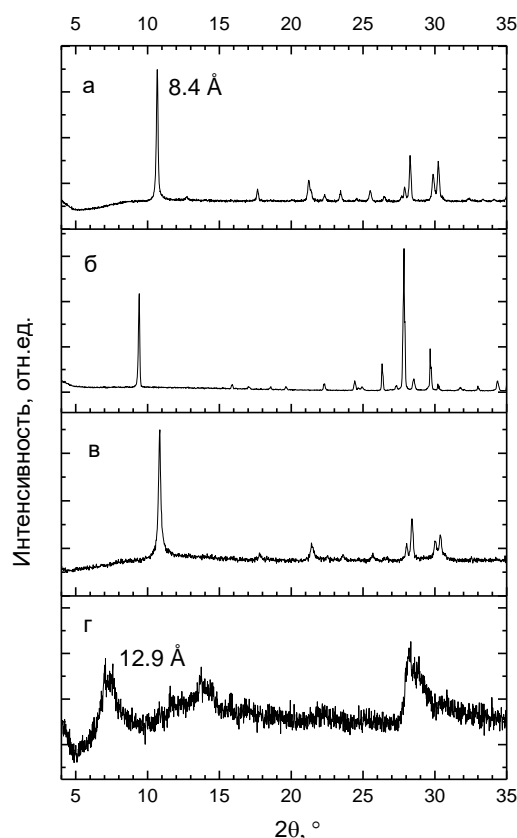


Рис. П32. Рентгенограммы (а)  $(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.09})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (б) терефталата калия, (в) продуктов их

взаимодействия в течение часа и (г) в течение суток.

взаимодействия в течение часа и (г) в течение суток.

*Анионообменные реакции между СГ РЗЭ и терефталатом калия в гидротермальных условиях.* В процессе анионообменных реакций с участием ароматических карбоксилатов также варьировали температуру. Были впервые проведены анионообменные реакции в гидротермально-микроволновых условиях, позволяющих существенно сократить их время проведения. Согласно данным рентгенофазового анализа, в случае анионообменной реакции терефталата калия с  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис. П33) гидротермально-микроволновая обработка позволяет не только сократить время синтеза, но и увеличить диапазон рН, в котором формируется однофазный продукт. На рис. П33 можно видеть, что гидротермально-микроволновая обработка  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  в растворе терефталата калия при рН 5.3 приводит к исчезновению примеси комплекса терефталат тербия-европия и образованию чистой слоистой фазы с  $d_{001} = 12.8 \text{ \AA}$ .

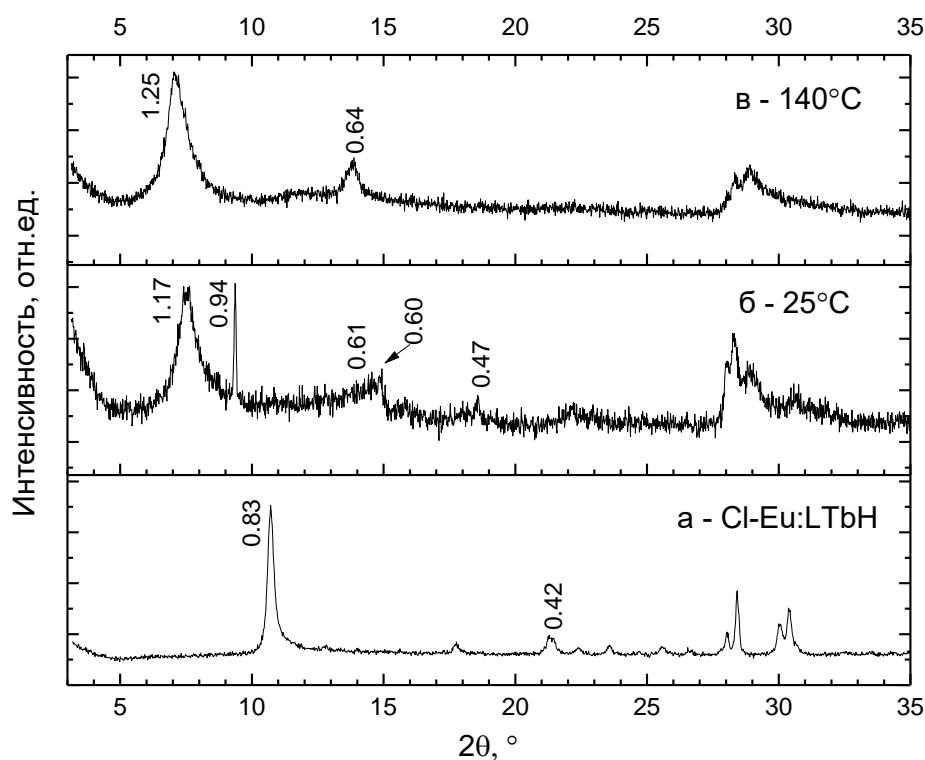


Рис. П33. Рентгенограммы (а)  $(\text{Tb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и продуктов его взаимодействия с терефталатом калия при рН 5.3 и различных температурах: (б) 25°C и (в) 140°C.

Однако при более низких рН гидротермально-микроволновая обработка уже не позволяет избавиться от примеси комплекса терефталата РЗЭ. Так, для СГН иттрия, взаимодействовавшего с водным раствором терефталата калия при рН 4.8, увеличение

температуры обработки от 80 до 140°C приводит лишь к незначительному снижению интенсивности рефлексов терефталата иттрия относительно рефлексов СГ иттрия (рис. П34).

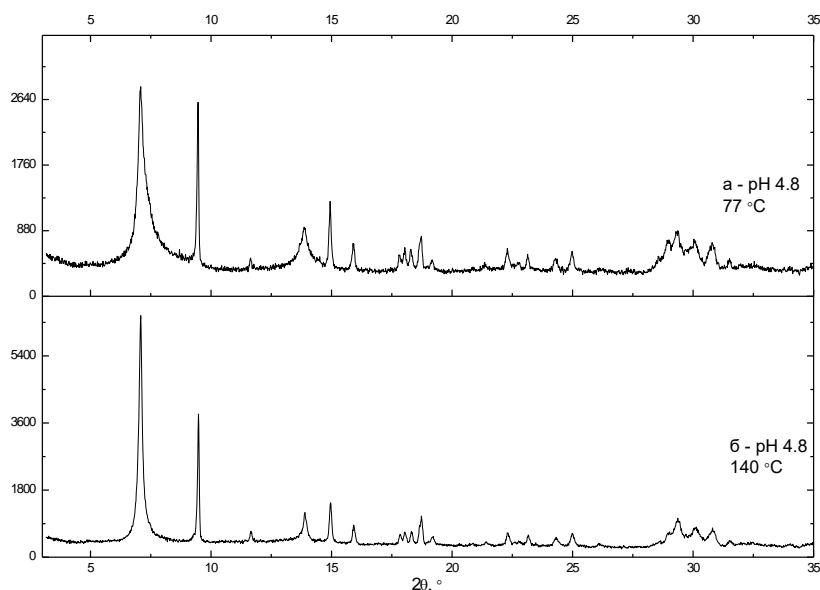


Рис. П34. Рентгенограммы продукта взаимодействия  $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  с водным раствором терефталата калия при pH 4.8 и температуре (а) 80 и (б) 140°C.

На рис. П35 можно видеть, что гидротермально-микроволновая обработка позволяет расширить диапазон pH для синтеза СГ РЗЭ, содержащих терефталат-анион, от 6-7 до 5-7. Отметим, что, как и в случае  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$  (рис. П29) с низким содержанием европия,  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  с низким содержанием европия (рис. П36а) даже в гидротермально-микроволновых условиях с трудом вступает в анионный обмен с терефталатом калия. По-видимому, перестройка фазы LREN-I в LREN-II для соединений иттрия затруднена кинетически и происходит очень медленно. По данным РСМА, анионный обмен с участием  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  ( $x > 0.05$ ) в условиях гидротермально-микроволновой обработки происходит практически полностью, содержание хлорид-анионов оставшихся в структуре не превышает 3 ат. %.



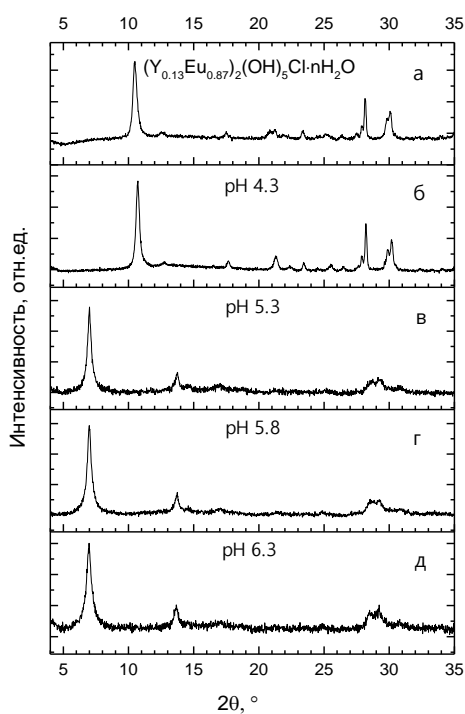


Рис. ПЗ5. Рентгенограммы (а)  $(Y_{0.13}Eu_{0.87})_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  и продуктов его анионного обмена с терефталатом калия в условиях гидротермально-микроволновой обработки при рН (б) 4.3, (в) 5.3, (г) 5.8, (д) 6.3.

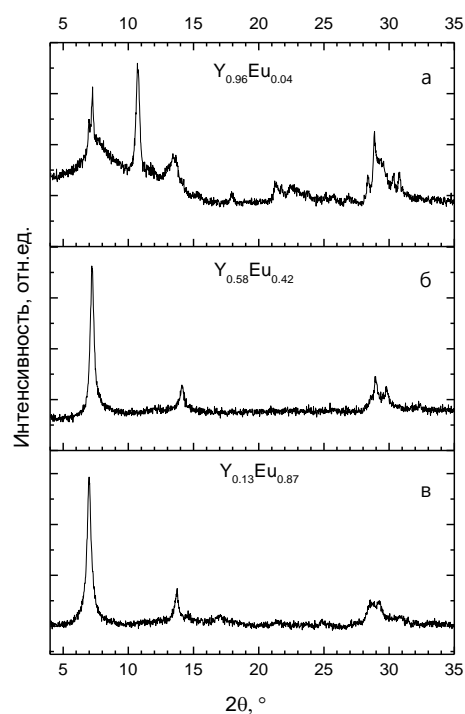
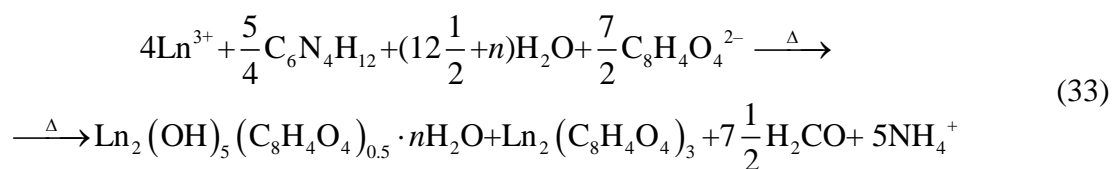


Рис. ПЗ6. Рентгенограммы продуктов анионного обмена  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$  с терефталатом калия;  $x =$  (а) 0.04, (б) 0.42, (в) 0.87.

### Приложение 3

#### Гидролиз нитратов РЗЭ (Тб, Еу, Gd) в присутствии терефталата калия

Синтез гидроксидов РЗЭ, содержащих терефталат-анион, аналогично синтезу гидроксохлоридов/нитратов РЗЭ, проводили методом гомогенного осаждения в условиях гидротермально-микроволновой обработки, используя вместо хлорида/нитрата натрия терефталат калия или терефталевую кислоту. В результате осаждения образуются две фазы: комплекс состава  $Ln_2(C_8H_4O_4)_3 \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Tb, Eu, Gd$ , рис. ПЗ7а-д, \*) и слоистый гидроксид Тб-Еу-Gd (рис. ПЗ7г-е, ●). Соотношение между этими фазами (полноту гидролиза) можно регулировать путем изменения соотношения терефталевая кислота:ГМТА в исходной реакционной смеси. В результате варьирования этого соотношения удалось получить каждую из этих фаз в отдельности. По данным РЭМ, их морфология сильно различается (рис. ПЗ8). Схему образования терефталатов РЗЭ и гидролиза катионов РЗЭ с образованием СГ РЗЭ можно представить в виде общей схемы:



где Ln = Eu, Gd, Tb.

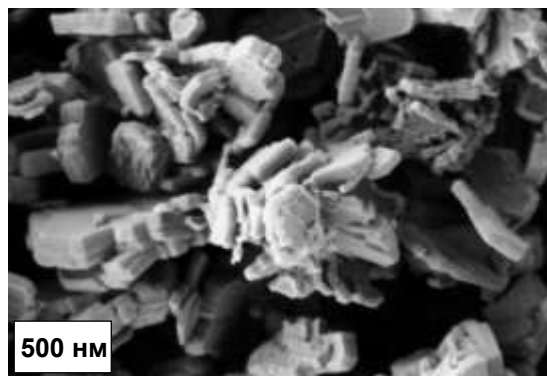
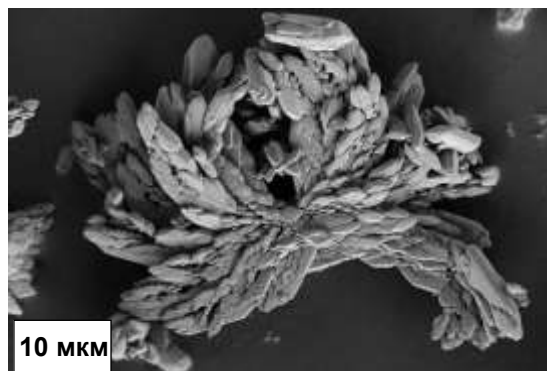
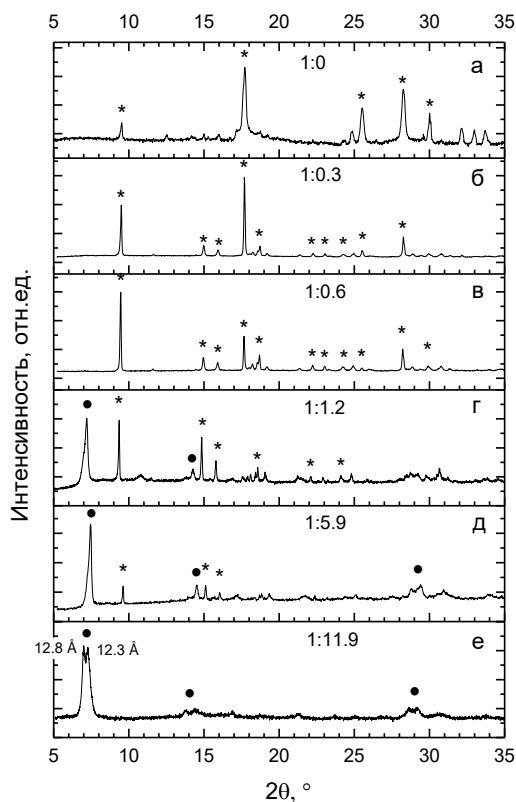


Рис. ПЗ7. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов нитратов РЗЭ (5% Eu, 5% Tb, 90% Gd), терефталевой кислоты и ГМТА в различном соотношении: (а) 1:0, (б) 1:0.3, (в) 1:0.6, (г) 1:1.2, (д) 1:5.9, (е) 1:11.9.

Рис. ПЗ8. Микрофотографии продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов нитратов РЗЭ (5% Eu, 5% Tb, 90% Gd), терефталевой кислоты и ГМТА в различном соотношении: (а) 1:0.6 и (б) 1:11.9.

Образование комплекса  $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , полученный при использовании недостатка ГМТА, ранее наблюдалось в ходе анионообменных реакций СГ РЗЭ с терефталатом калия (рис. 86в). Впервые данные комплексы с европием и тербием были получены гидротермальной обработкой (140 °С) смеси водных растворов терефталевой кислоты, нитратов РЗЭ и триэтиленамина [370]. Было показано, что полученные соединения относятся к металл-органическим полимерам РЗЭ и кристаллизуются в триклинной сингонии (P1) [370].

Фаза, образующаяся при использовании избытка ГМТА, характеризуется наличием двух серий рефлексов серии  $\{00l\}$  с  $d_{001} = 12.8$  и  $12.3$  Å. Это может быть вызвано как различным содержанием воды в межслоевом пространстве СГ РЗЭ, как в случае гидроксохлоридов и гидроксонитратов [111,118], так и различным расположением терефталат-анионов в межслоевом пространстве (более или менее плотным, с различным наклоном к плоскости слоев, моно- или полидентатной координацией к РЗЭ) [44,198]. Возможна также частичная карбонизация металл-гидроксидного остова.

Для получения одной из указанных слоистых фаз с  $d_{001} = 12.8$  или  $12.3$  Å была проведена серия экспериментов с различным соотношением РЗЭ:терефталат (рис. П39) и различной температурой обработки (рис. П40). В случае варьирования соотношения РЗЭ:терефталат, концентрации РЗЭ и ГМТА фиксировали, а концентрацию терефталевой кислоты варьировали. Продукт с минимальной примесью комплекса  $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образуется при соотношении РЗЭ:терефталат  $\sim 1:0.5$ . При увеличении этого соотношения образуется комплекс  $\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. П39а,б \*), а при уменьшении – образуется соответствующий гидроксонитрат РЗЭ (рис. П39г, ♦). Повышение температуры (рис. П40б,в) позволяет получить чистый продукт  $(\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O})$  без примеси комплекса  $(\text{Ln}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ .

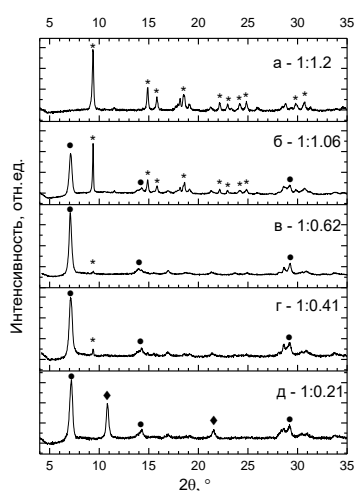


Рис. П39. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов ГМТА нитратов РЗЭ и терефталата калия в различном соотношении: (а) 1.43:1:1.2, (б) 1.43:1:1.06, (в) 1.43:1:0.62, (г) 1.43:1:0.41, (д) 1.43:1:0.21.

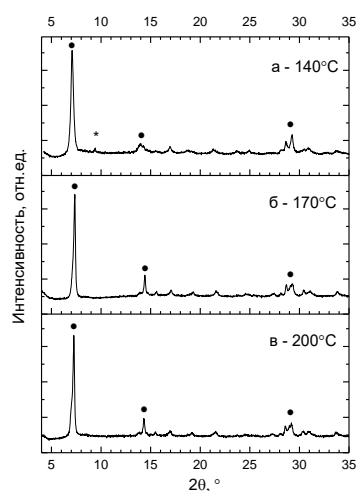


Рис. П40. Рентгенограммы продуктов гидротермально-микроволновой обработки смеси растворов нитратов РЗЭ, терефталата калия и ГМТА (1:1.43:0.62) при температурах (а) 140°C, (б) 170°C, (в) 200°C.