

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.650+546.661

### СЛОИСТЫЕ ГИДРОКСОХЛОРИДЫ ЕВРОПИЯ И ИТТРИЯ: ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И РЕГИДРАТАЦИЯ

© 2024 г. М. А. Теплоногова<sup>а, \*</sup>, А. С. Коваленко<sup>а</sup>, А. Д. Япрынцев<sup>а</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>а</sup>, А. А. Козлова<sup>а</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>а</sup>, В. К. Иванов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119234 Россия

\*e-mail: ma\_teplonogova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 25.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Процесс дегидратации-регидратации слоистых гидроксидов является примером обратимой химической реакции, происходящей с перестройкой кристаллической структуры. Известно, что продукты термического разложения слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в определенных условиях способны взаимодействовать с водными растворами солей и восстанавливать исходную слоистую структуру. В настоящей работе впервые изучено влияние условий (температуры и продолжительности) отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при 100–1150°C на последующее взаимодействие продуктов термического разложения с водным раствором хлорида натрия с восстановлением слоистой структуры. Методом термогравиметрического анализа определены основные стадии термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. С помощью рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа установлен фазовый и элементный состав продуктов отжига слоистых гидроксидов и продуктов последующего взаимодействия с раствором NaCl. Показано, что для восстановления слоистой структуры критическим фактором является присутствие фазы оксохлорида РЗЭ в продукте термообработки.

**Ключевые слова:** эффект памяти, термическая стабильность, слоистые гидроксиды РЗЭ, отжиг, топохимические реакции

DOI: 10.31857/S0044457X24120042, EDN: IXJOBQ

#### ВВЕДЕНИЕ

Обратимость физико-химических процессов — широко распространенное явление, охватывающее самые разнообразные реакции и широко применяющееся на практике в различных областях: сенсорике, катализе, электрохимических устройствах, сорбции и др. Особый интерес вызывают обратимые процессы в твердофазных системах, протекающие с изменением кристаллической структуры, такие как явление эффекта памяти формы в сплавах NiTi [1] или топохимические реакции гидратации-дегидратации кристаллогидратов различного строения [2, 3]. Интересным примером последнего типа реакций является способность некоторых гидроксо соединений к обратимой дегидратации и восстановлению кристаллической структуры после ее разрушения в результате отжига. Такой способностью

обладают, например, даусониты [4, 5] и слоистые гидроксиды [6–10].

Слоистые гидроксиды — класс анионообменных соединений, кристаллическая структура которых представляет собой положительно заряженные металл-гидроксидные слои и расположенные в межслоевом пространстве анионы. Благодаря такому строению и присутствию ионов переходных или редкоземельных элементов (РЗЭ), слоистые гидроксиды, в частности слоистые двойные гидроксиды, рассматриваются в качестве перспективных сорбентов [11], катализаторов [12, 13] и материалов для электродов электрохимических ячеек [14]. Процесс регидратации слоистых двойных гидроксидов важен для их практического применения, поскольку в результате регидрации в слоистых гидроксидах образуются активные центры: вакансии, основные

центры Бренстеда и др. [12–14]. Точечные дефекты и активные центры играют важную роль в процессах сорбции, катализа и в электрохимических процессах. Например, использование регидратированных слоистых двойных гидроксидов в качестве электродных материалов позволяет достичь низких значений перенапряжения (вплоть до 87 мВ при 10 мА/см<sup>2</sup>) благодаря образованию в процессе регидратации катионных и анионных вакансий [14]. Роль основных центров Бренстеда, образующихся в результате регидратации слоистых гидроксидов, проявляется в повышении каталитической активности регидратированных материалов [12, 13]. Например, установлено, что регидратированные слоистые двойные гидроксиды, в отличие от полученных обычными методами синтеза и продуктов их отжига, способны катализировать реакцию альдольной конденсации [12].

Под регидратацией обычно понимают восстановление металл-гидроксидной структуры в результате взаимодействия продуктов термического разложения слоистых гидроксидов с водными растворами. Кроме термина “регидратация” в англоязычной литературе используют понятия “reconstruction” (восстановление) или чаще “memory effect” (эффект памяти), поскольку подразумевается, что слоистые гидроксиды восстанавливаются благодаря “памяти” продуктов термического разложения о существовавшей в слоистом гидроксиде слоистой структуре [8]. Однако слоистые двойные гидроксиды могут быть также получены в водных растворах из смешанных оксидов переходных металлов независимо от предыстории получения оксидов [15, 16]. Критический анализ существующей литературы показал, что процесс регидратации представляет собой химическую реакцию между основными или амфотерными оксидами, водой и растворенными анионами, т.е. в действительности является прямым синтезом слоистых гидроксидов [6]. По этой причине далее мы будем придерживаться термина “регидратация”.

Слоистые гидроксиды РЗЭ являются ближайшими аналогами слоистых двойных гидроксидов [17], но их химические и физические свойства в значительной степени определяются особенностями катионов РЗЭ (большими координационными числами, способностью к люминесценции и др.). У слоистых гидроксидов РЗЭ, так

же как у слоистых двойных гидроксидов, обнаружена способность к регидратации в водных растворах, однако на сегодняшний день изучению регидратации слоистых гидроксидов РЗЭ посвящено всего две работы [9, 10]. В этих работах установлено, что продукты термического разложения слоистого гидроксохлорида гадолиния способны к регидратации после отжига при температурах не выше 600°C [9], а продукты разложения слоистого гидроксохлорида самария — после отжига при температурах не выше 700°C [10]. Регидратация слоистых гидроксидов гадолиния и самария возможна в растворах 1 М хлорида натрия, 1 М нитрата натрия либо 0.1 М октансульфоната натрия при 60°C [9, 10]. Слоистый гидроксид самария способен регидратироваться в этих же растворах и при комнатной температуре [10]. В отличие от слоистых двойных гидроксидов, слоистый гидроксохлорид самария в дистиллированной воде не регидратируется, вместо него образуется тригидроксид Sm(OH)<sub>3</sub> [10]. Данный результат согласуется с фактом образования тригидроксидов РЗЭ из оксохлоридов в водных растворах [18]. В присутствии хлорида натрия равновесие в водном растворе сдвинуто в сторону образования слоистых гидроксохлоридов РЗЭ [18, 19].

На возможность восстановления слоистой структуры после отжига слоистых гидроксидов влияет ряд факторов. Наиболее изученным фактором как для слоистых двойных гидроксидов [7, 20–22], так и для слоистых гидроксидов РЗЭ [9, 10] является температура отжига. Установлено, что более склонны к регидратации продукты низкотемпературного отжига [20, 22, 23]. Другим важным фактором, влияющим на возможность регидратации, является число циклов отжига-регидратации [13, 23]. Условия проведения регидратации (температура и концентрация раствора, продолжительность взаимодействия с раствором) также влияют на эффективность восстановления кристаллической структуры слоистых гидроксидов [7, 10, 24, 25]. Например, регидратацию не наблюдали для продуктов отжига слоистых двойных гидроксидов, допированных катионами самария [26], возможно, из-за низкой концентрации (~0.05 М) солевого раствора. Однако совершенно неизученным остается влияние такого важного параметра, как продолжительность отжига, существенно влияющего на состав продуктов отжига и воз-

можность регидратации как слоистых двойных гидроксидов, так и слоистых гидроксидов РЗЭ.

Цель настоящей работы — установление факторов, влияющих на возможность взаимодействия продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ с водными растворами хлорида натрия (регидратации) с восстановлением слоистой структуры.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Для синтеза использовали следующие реагенты: NaCl (х. ч., Химмед), гексаметиленetetрамин (>99%, AlfaAesar),  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Ланхит),  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Ланхит). Предварительно готовили 0.1 М растворы хлоридов РЗЭ в дистиллированной воде. Концентрацию растворов хлоридов РЗЭ определяли методом обратного комплексонометрического титрования с использованием ЭДТА.

Синтез проводили методом гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина. В деионизованной воде готовили 4.5 М раствор NaCl (26.325 г, 100 мл) и 0.64 М раствор гексаметилентетрамина (9.009 г, 100 мл). Раствор гексаметилентетрамина приливали к раствору NaCl при перемешивании. К полученному раствору добавляли такое количество раствора хлорида РЗЭ, чтобы соотношение  $\text{RE}^{3+} : \text{NaCl} : \text{гексаметилентетрамин}$  в реакционной смеси составляло 1 : 10 : 1.4. Реакционную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин для удаления растворенного  $\text{CO}_2$  [27]. Общий объем растворов доводили до 1.5 л деионизованной водой. Реакционную смесь нагревали в круглодонной колбе с обратным холодильником при постоянном перемешивании и температуре 90–95°C в течение 40 мин. После окончания синтеза колбу охлаждали до комнатной температуры, белый осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (относительная центробежная сила 40695g, 5 мин), промывали три раза дистиллированной водой с повторным центрифугированием (40695g, 5 мин) и высушивали в эксикаторе при 50°C и влажности 75%. Выход продуктов составил ~70 мас. %. Образцы полученных слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия далее обозначены как LNEu и LNY соответственно.

Отжиг слоистых гидроксохлоридов РЗЭ проводили в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-4 при тем-

пературах 100–1150°C с изотермической выдержкой в течение 2 и 24 ч. Скорость нагрева до заданной температуры составляла 5 град/мин. После отжига образцы оставляли остывать в печи.

Взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами NaCl проводили следующим образом: 0.1 г продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия или европия суспендировали в 30 мл раствора NaCl, полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный продукт промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием (5 мин, относительная центробежная сила 40695g). Полученные порошки высушивали при 50°C.

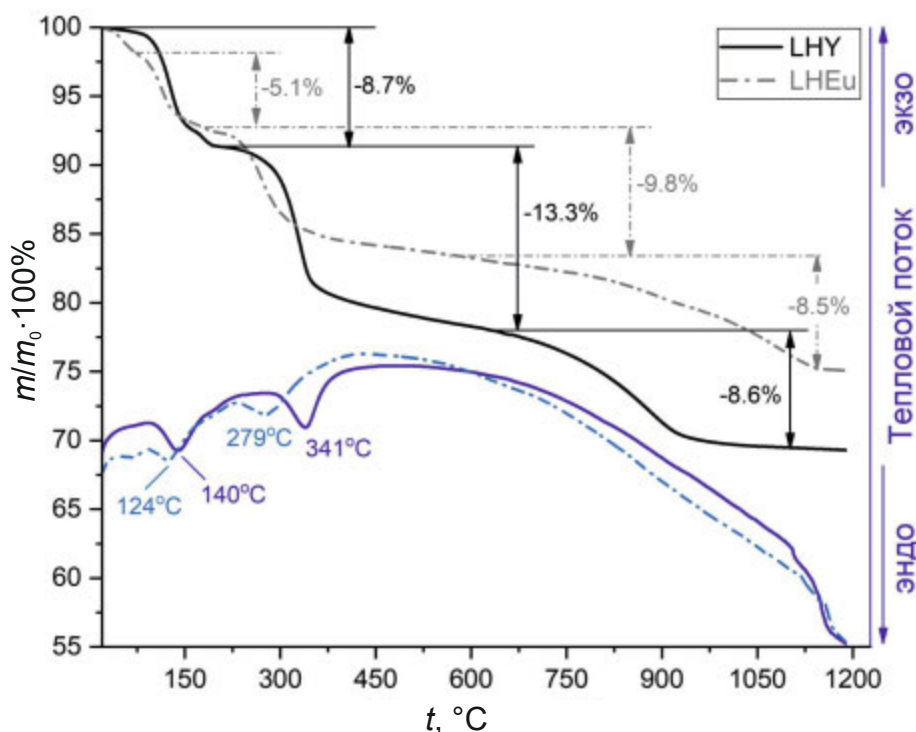
### *Методы анализа*

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на порошковом рентгеновском дифрактометре Naoya DX-2700BH ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 70° с шагом 0.02° и временем накопления 0.5–1.0 с/точку. Параметры элементарной ячейки уточняли методом Ле Бейля с помощью программы TOPAS 4.2.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на микроскопе Tescan Amber GMH. Изображения накапливали с помощью детектора вторичных электронов Эверхарда–Торнли при увеличениях  $\times 10\,000$  и  $\times 100\,000$  и ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием EDS-детектора Ultim MAX (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ с предварительной калибровкой на кобальтовом стандарте. Результаты РСМА обрабатывали в программе AZtec 5.0.

Термогравиметрический анализ (ТГА), совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), проводили на термоанализаторе TA Instruments SDT Q600 в корундовых тиглях. Навеска образца составляла 10–30 мг. Нагрев до 1200°C осуществляли со скоростью 20 град/мин в токе сухого воздуха (250 мл/мин).

ИК-спектры порошков записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-08 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с использованием алмазной приставки в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры накапливали в течение 1 мин со спектральным разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ .

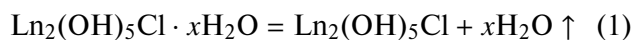


**Рис. 1.** Результаты ТГА/ДСК слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY, сплошные линии) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu, пунктирные линии).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Основные стадии термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ

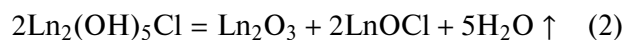
Для установления закономерностей термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на первом этапе работы был проведен синхронный термический анализ (ТГА/ДСК) слоистых гидроксохлоридов иттрия и европия (рис. 1). По данным ТГА, для слоистого гидроксохлорида европия наблюдается небольшая потеря массы (~2%) при нагревании до 70 °С, связанная с удалением физически сорбированной воды. Расчеты потери массы для слоистого гидроксохлорида европия проводили с поправкой на указанное количество сорбированной воды. Основные стадии термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия LHY и слоистого гидроксохлорида европия LHEu одинаковы. На первой стадии (до 150 °С) слоистые гидроксохлориды РЗЭ разлагаются с удалением кристаллизационной воды (символом “Ln” обозначен Eu или Y):



Согласно данным ТГА, содержание кристаллизационной воды составляет 5.1 мас. % в слоистом

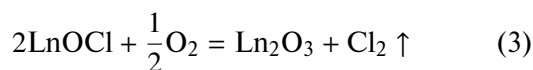
гидроксохлориде европия и 8.7 мас. % в слоистом гидроксохлориде иттрия. Следовательно, в случае слоистого гидроксохлорида европия  $x = 1.27$  и соответствующий состав этого соединения можно записать как  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.27\text{H}_2\text{O}$ ; для слоистого гидроксохлорида иттрия  $x = 1.58$  и состав описывается формулой  $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.58\text{H}_2\text{O}$ .

На второй стадии разложения (150–700 °С) слоистые гидроксохлориды разлагаются до смеси оксида и оксохлорида:



Вычисленные потери массы для слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Поскольку атомный вес иттрия ( $M = 89$  г/моль) почти в два раза меньше атомного веса европия ( $M = 152$  г/моль), потеря массы слоистого гидроксохлорида иттрия (13.3%) заметно превышает потерю массы слоистого гидроксохлорида европия (9.8%).

Третья стадия разложения соответствует удалению хлора из оксохлорида:



Потеря массы на третьей стадии разложения слоистого гидроксохлорида европия и слоистого гидроксохлорида иттрия соотносится с расчетными значениями. Температура разложения на данной стадии растет с увеличением радиуса катиона РЗЭ, что согласуется с литературными данными [18, 28]. Наблюдаемое термическое поведение синтезированных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в целом совпадает с ранее опубликованными результатами для соединений этого класса [18, 28] и подтверждает предполагаемый состав.

Таким образом, результаты синхронного термического анализа указывают на то, что разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состоит из трех основных стадий: до 150°C в системе существует индивидуальный слоистый гидроксохлорид; в интервале между 150 и ~700°C сосуществуют, предположительно, оксохлорид и оксид РЗЭ; после третьего этапа разложения в системе остается только оксид РЗЭ. Границы третьего температурного диапазона заметно отличаются для разных РЗЭ: оксохлорид иттрия полностью разрушается уже к 950°C; оксохлорид европия сохраняется до температур 1150–1200°C.

*Влияние температуры и продолжительности отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ на возможность взаимодействия продуктов отжига с раствором хлорида натрия*

Слоистые гидроксохлориды РЗЭ кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $P2_12_12$ ) [29, 30]. Параметры элементарных ячеек синтезированных слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия были уточнены по данным РФА методом Ле Бейля (табл. 1). Полученные значения хорошо согласуются с данными [31]. Из результатов полнопрофильного описания следует, что полученные слоистые гидроксохлориды являются однофазными (рис. S1). Дифрактограммы слоистых гидроксохлоридов РЗЭ содержат серию рефлексов 00l, характеризующих межслоевое расстояние [31]. Наиболее интенсивный рефлекс серии 00l располагается при  $2\theta \sim 10^\circ$ .

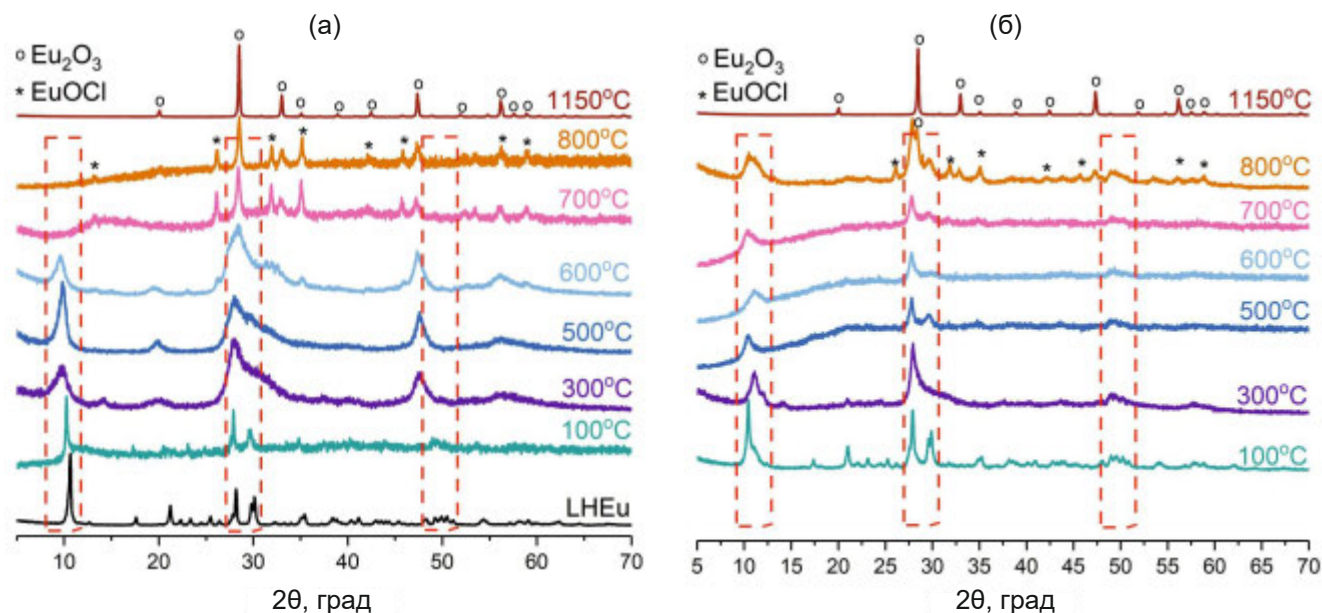
После отжига слоистого гидроксохлорида европия в течение 2 ч при 100–600°C на дифрактограммах продуктов присутствуют рефлексы в области  $2\theta \sim 10^\circ$  (рис. 2а), что свидетельствует о сохранении слоистой структуры. Смещение данного рефлекса в область меньших значений  $2\theta$  с увеличением температуры отжига указывает

на незначительное изменение межслоевого расстояния, связанное с удалением кристаллизационной воды. Уширение рефлексов на дифрактограммах продуктов отжига при 300–600°C по сравнению с дифрактограммой исходного слоистого гидроксохлорида европия может свидетельствовать о возникновении микронапряжений в кристаллитах и искажении кристаллической структуры, вызванном удалением кристаллизационной воды. В результате отжига при температурах  $>300^\circ\text{C}$  формируются продукты, на дифрактограммах которых, помимо рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида, присутствуют рефлексы кубического оксида европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2 № 34-392, пр. гр.  $Ia3$ ) в интервалах углов  $2\theta$  20°–22°, 27°–29° и 47°–48°. При температурах отжига  $\geq 700^\circ\text{C}$  получены продукты, на дифрактограммах которых отсутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о коллапсе слоистой структуры. После отжига при 700 и 800°C слоистая фаза гидроксохлорида европия полностью исчезает и в системе остаются только оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и тетрагональный оксохлорид европия  $\text{EuOCl}$  (PDF2 № 85-842, пр. гр.  $P4/nmm$ ). Оксохлорид европия, в свою очередь, окисляется кислородом воздуха при температуре 1150°C, в результате отжига образуется однофазный хорошо закристаллизованный кубический  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 800°C, были получены образцы, дифрактограммы которых содержат рефлекс при  $2\theta \sim 10^\circ$  (рис. 2б). Наличие указанного рефлекса может свидетельствовать о формировании слоистого гидроксохлорида европия, т.е. о восстановлении слоистой структуры. На дифрактограммах образцов, подвергнутых отжигу при 300–600°C и взаимодействию с раствором NaCl при комнатной температуре, присутствуют только рефлексы слоистого гидроксохлорида.

**Таблица 1.** Результаты уточнения параметров элементарной ячейки слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и слоистого гидроксохлорида европия (LHEu)

Образец	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
LHY	12.678(6)	7.155(3)	8.432(5)
LHEu	12.909(1)	7.326(5)	8.449(9)



**Рис. 2.** Дифрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и продуктов его отжига при 100–1150°C в течение 2 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

В образцах, отожженных при 700–800°C с последующим взаимодействием с раствором NaCl, в качестве примеси присутствует оксохлорид европия. Следовательно, взаимодействие этих образцов с раствором NaCl протекает не полностью. В результате отжига при 1150°C получен однофазный оксид европия, который не взаимодействует с раствором NaCl, т.е. после разложения слоистого гидроксохлорида европия при высоких температурах продукт становится химически инертным. Таким образом, восстановление слоистой структуры в результате регидратации возможно для слоистого гидроксохлорида европия, подвергнутого отжигу в течение 2 ч только до температур, не превышающих 800°C, когда в системе сохраняется оксохлорид европия.

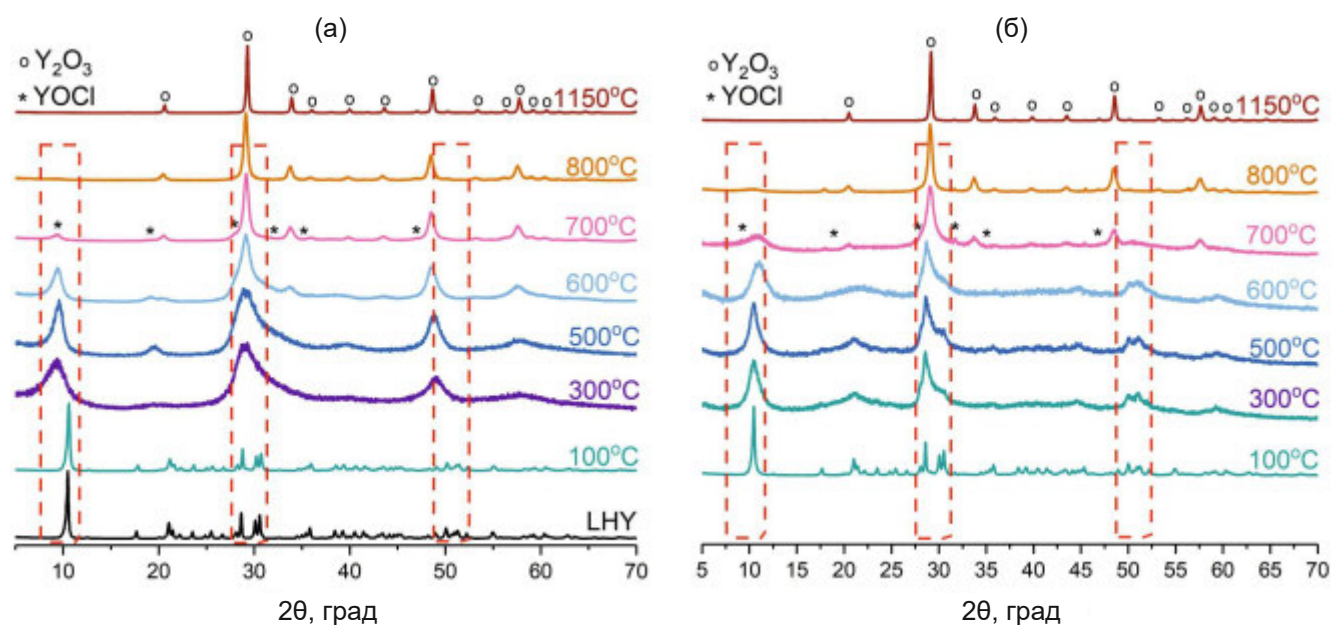
Изменение состава слоистого гидроксохлорида РЗЭ в результате отжига и последующей регидратации подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. S2). ИК-спектр слоистого гидроксохлорида европия содержит полосы колебаний молекул воды около 1660 см<sup>-1</sup> и гидроксогрупп в области 3000–3700 см<sup>-1</sup> [32], связи Eu–O в области до 800 см<sup>-1</sup>, а также карбонатных групп около 1500 см<sup>-1</sup>. Полосы около 1100 см<sup>-1</sup> могут отвечать колебаниям карбонатных групп или связи Eu–ОН [32]. В ИК-спектре продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 600°C отсутствуют колебания, соответствующие

гидроксогруппам и молекулам воды, что свидетельствует о полной дегидратации гидроксохлорида. Набор полос в ИК-спектре продукта взаимодействия с раствором NaCl соответствует полосам в спектре исходного слоистого гидроксохлорида европия, что подтверждает регидратацию продукта отжига до слоистого гидроксохлорида.

Как показано выше (рис. 1), температуры различных стадий термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия несколько отличаются от температур разложения слоистого гидроксохлорида европия. В связи с этим отдельная серия экспериментов была посвящена установлению фазового состава продуктов термического разложения слоистого гидроксохлорида иттрия при различных температурах отжига.

Дифрактограммы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 300–600°C соответствуют смеси слоистого гидроксохлорида иттрия, ромбоэдрического оксохлорида иттрия YOCl (PDF2 № 77-2268, пр. гр. *R3m*) и кубического оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF2 № 41-1105, пр. гр. *Ia3*), рис. 3а. Идентификация полученных фаз затруднена из-за перекрывания рефлексов исходного слоистого гидроксохлорида иттрия и образующегося ромбоэдрического оксохлорида иттрия в области углов 2θ 9°–10°. Отметим, что наличие у оксохлорида иттрия двух по-





**Рис. 3.** Дифрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и продуктов его отжига при 100–1150 °С в течение 2 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

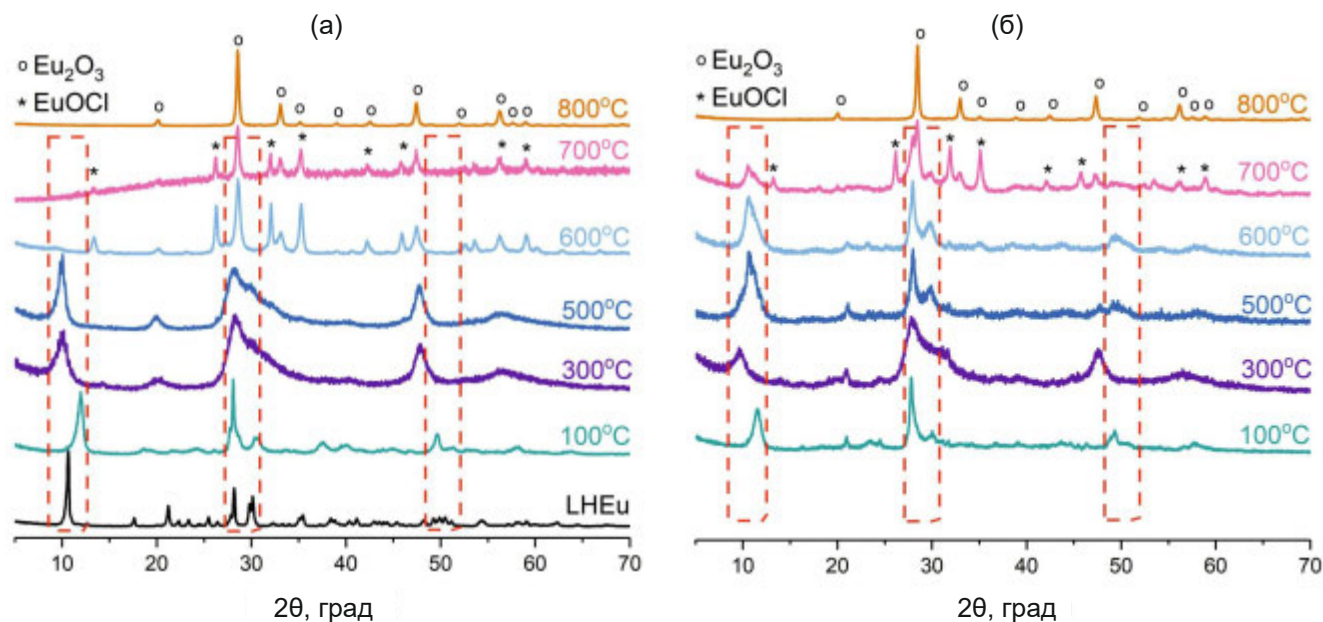
лиморфных модификаций (тетрагональной (пр. гр.  $P4/nmm$ ) и ромбоэдрической (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [33]) отличает его от оксохлорида европия, который существует только в тетрагональной модификации (пр. гр.  $P4/nmm$ ) [34]. Слоистый гидроксохлорид иттрия, подвергнутый отжигу при 700 °С, по-видимому, не содержит фазы слоистого гидроксохлорида иттрия, и в системе присутствуют только оксохлорид YOCl и оксид  $Y_2O_3$ . В отличие от оксохлорида европия, оксохлорид иттрия полностью разлагается до оксида уже при 800 °С. Продукт отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 800–1150 °С представляет собой чистый оксид  $Y_2O_3$  без примесей оксохлорида YOCl. Результаты РФА продуктов отжига слоистого гидроксохлорида иттрия согласуются с нашими предположениями о стадиях разложения по данным ТГА и подтверждают тот факт, что слоистый гидроксохлорид иттрия разлагается при более низких температурах, чем слоистый гидроксохлорид европия.

В результате взаимодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергнутого отжигу при температурах вплоть до 700 °С, получены продукты, на дифрактограммах которых присутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о наличии фазы слоистого гидроксохлорида иттрия (рис. 3б). После отжига при более высоких температурах взаимодействие

с NaCl не наблюдается, по-видимому, из-за полного разложения оксохлорида иттрия, присутствие которого необходимо для образования слоистого гидроксохлорида [18]. Следует отметить, что температура отжига, после которой не происходит взаимодействие продукта отжига слоистого гидроксохлорида иттрия с раствором NaCl, на 100 °С ниже (700 °С) аналогичной температуры отжига слоистого гидроксохлорида европия (800 °С).

Для установления влияния продолжительности отжига на возможность регидратации слоистых гидроксохлоридов РЗЭ была проведена серия экспериментов с отжигами в течение 24 ч. По данным РФА, при увеличении продолжительности отжига до 24 ч фаза слоистого гидроксохлорида европия отсутствует в продуктах термического разложения >500 °С (рис. 4а), в то время как при продолжительности отжига 2 ч слоистая фаза сохраняется вплоть до 600 °С (рис. 2а).

На дифрактограммах образцов после взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига при 100–700 °С в течение 24 ч слоистого гидроксохлорида европия присутствуют рефлексы, отвечающие фазе слоистого гидроксохлорида европия (рис. 4б). Взаимодействие оказывается возможным, поскольку в продуктах отжига присутствует оксохлорид европия (рис. 4а). Образование чистого оксида европия (реакция (3)) в ре-



**Рис. 4.** Дифрактограммы: (а) — слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и продуктов его отжига при 100–800 °С в течение 24 ч; (б) — продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида европия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.

зультате отжига при 800 °С в течение 24 ч делает невозможным формирование слоистого гидроксохлорида в процессе регидратации. Это означает, что увеличение продолжительности отжига с 2 до 24 ч приводит к снижению температуры отжига, после которого еще возможно восстановление слоистой структуры, от 800 до 700 °С (рис. 2б).

Аналогичная серия экспериментов с увеличенной продолжительностью отжига была проведена и для слоистого гидроксохлорида иттрия. Дифрактограммы продуктов отжига при 300–500 °С в течение 24 ч содержат рефлексы слоистого гидроксохлорида иттрия, ромбоэдрического оксохлорида иттрия и кубического оксида иттрия (рис. 5а). Как и в случае отжиге в течение 2 ч, совпадение положения основных рефлексов слоистого гидроксохлорида и оксохлорида иттрия затрудняет фазовый анализ. Отжиг при 600 °С в течение 24 ч приводит к образованию смеси оксида и оксохлорида иттрия. Продукты отжиге слоистого гидроксохлорида иттрия при 700–800 °С представляют собой кубический (*Ia3*) оксид  $Y_2O_3$ . Таким образом, увеличение продолжительности отжига от 2 до 24 ч приводит к снижению температуры образования оксида иттрия с 800 до 700 °С.

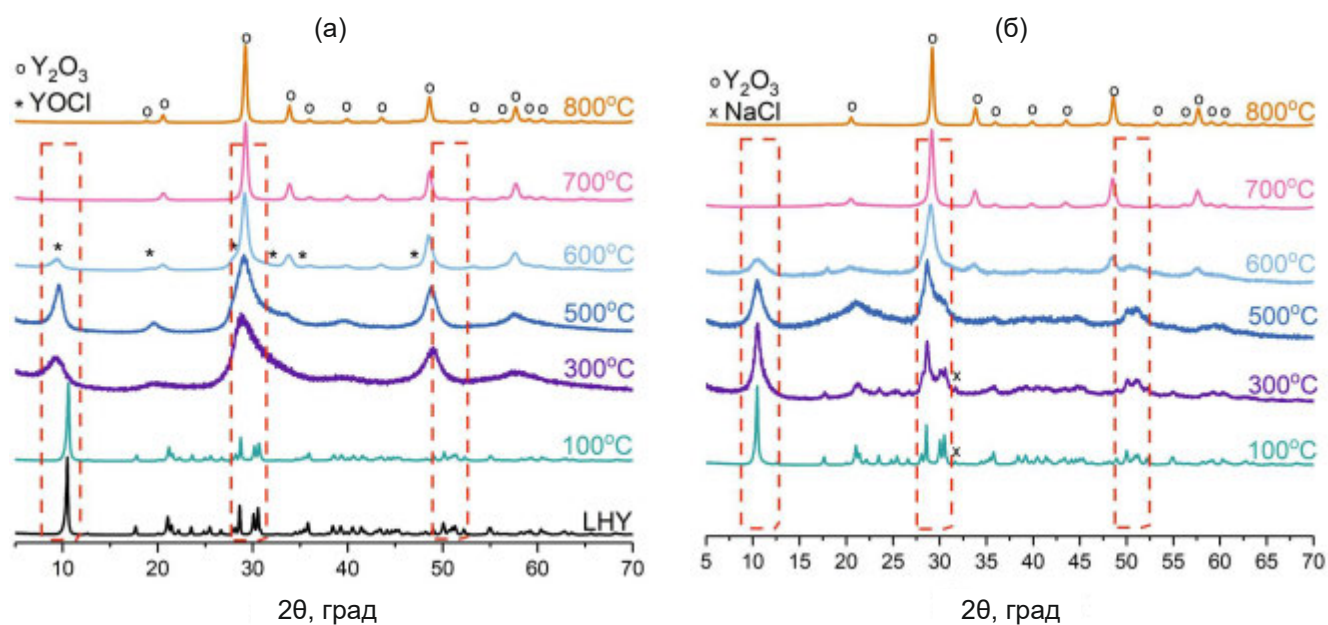
На дифрактограммах образцов, подвергнутых отжигу при 300–600 °С с последующим взаимо-

действием с раствором NaCl, присутствует рефлекс в области  $2\theta \sim 10^\circ$ , что свидетельствует о восстановлении слоистой структуры (рис. 5б). Продукты отжиге при 700–800 °С в течение 24 ч не образуют слоистого гидроксохлорида иттрия в процессе регидратации. Следовательно, при увеличении продолжительности отжига от 2 до 24 ч температура отжига, после которого еще возможно образование слоистого гидроксохлорида иттрия, снижается с 700 до 600 °С.

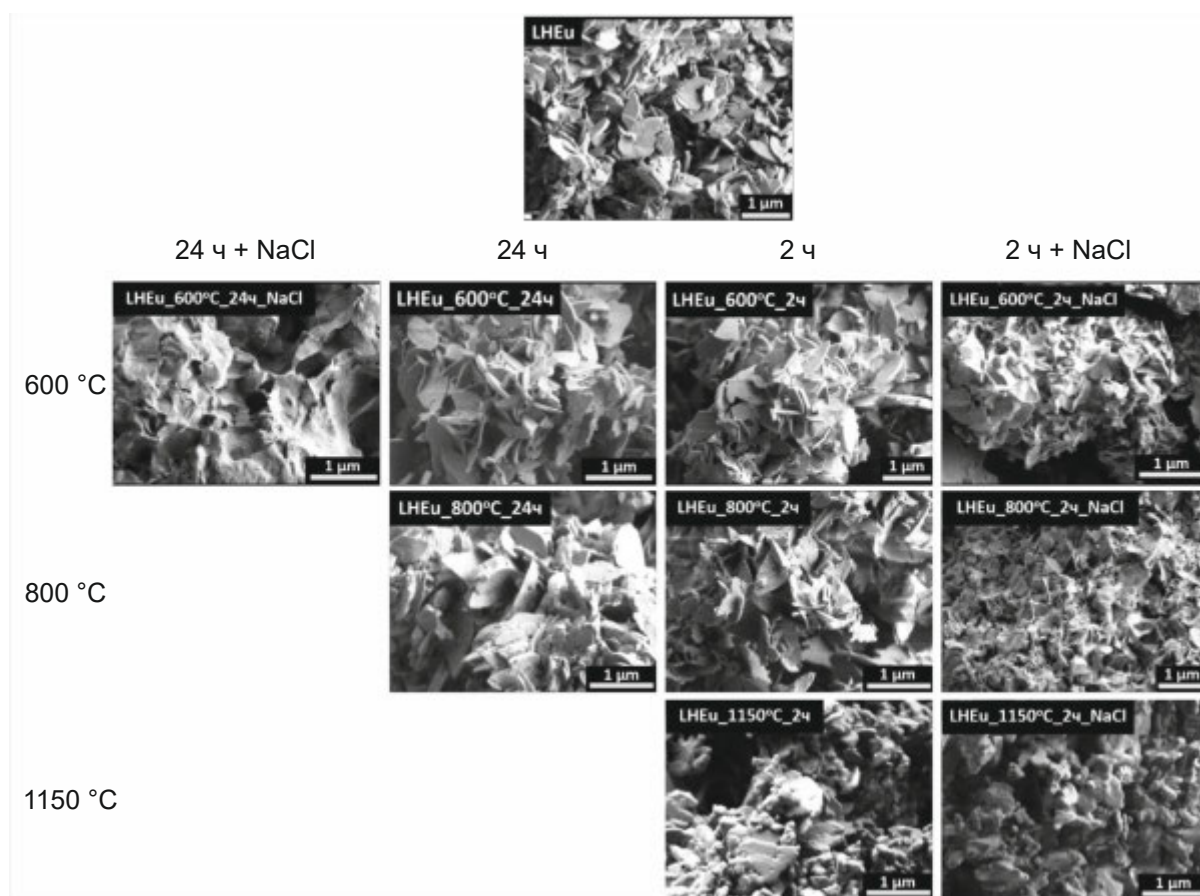
#### *Влияние температуры и продолжительности отжига на морфологию частиц слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Согласно данным РЭМ, частицы слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия имеют схожую пластинчатую морфологию, характерную для слоистых гидроксидов (рис. 6, 7). Латеральный размер полученных частиц составляет 1–3 мкм, толщина — 10–30 нм. Продукты отжига слоистого гидроксохлорида европия при температурах до 800 °С включительно (при выдержке 2 ч) состоят из пластинчатых частиц и в целом сохраняют морфологию исходных слоистых гидроксохлоридов. Повышение температуры до 1150 °С приводит к протеканию процессов спекания. Увеличение продолжительности отжига от 2 до 24 ч приводит к тому, что спекание становится

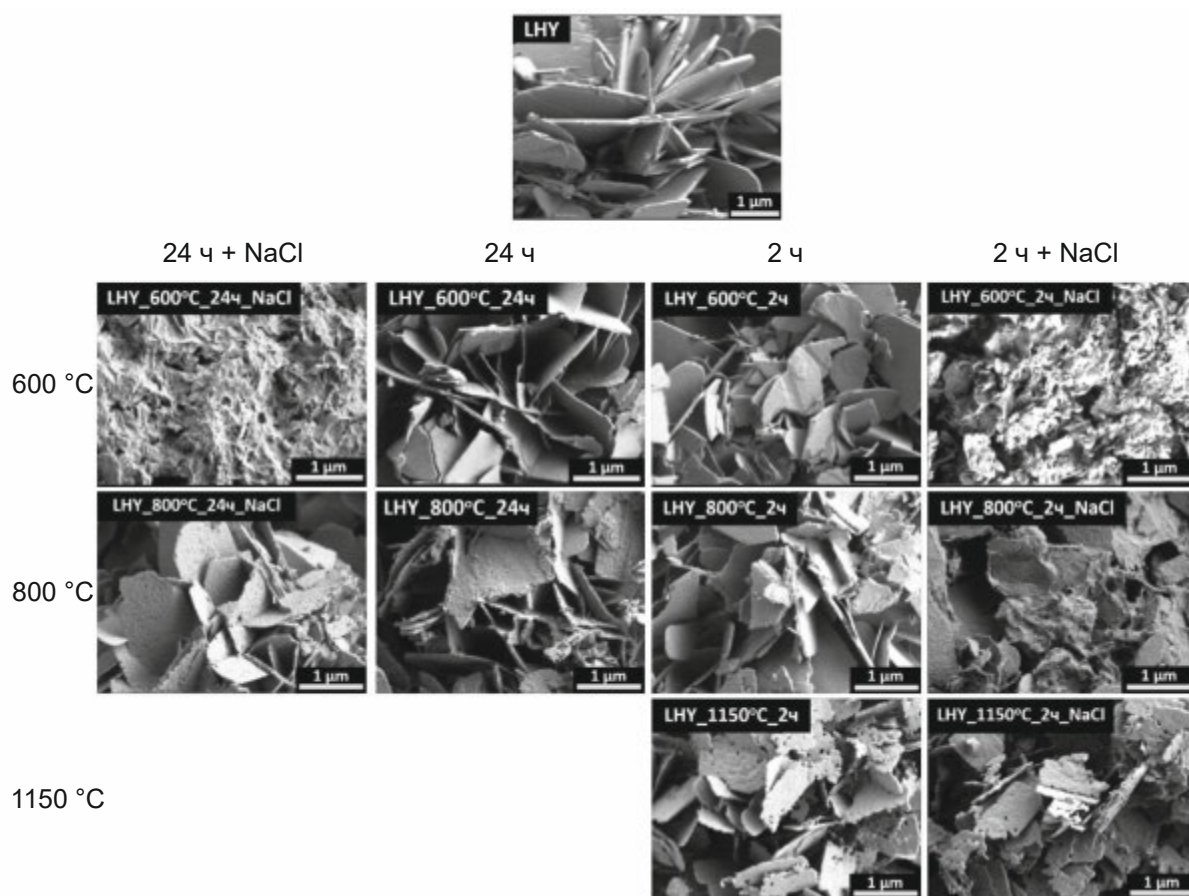




**Рис. 5.** Дифрактограммы: а – слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY) и продуктов его отжига при 100–800 °С в течение 24 ч; б – продуктов взаимодействия водного раствора NaCl с продуктами отжига слоистого гидроксохлорида иттрия. Пунктирными рамками выделены области, в которых находятся рефлексы фазы слоистого гидроксохлорида европия.



**Рис. 6.** РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.



**Рис. 7.** РЭМ-изображения слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl.

заметным уже при 800°C. Отметим, что спекание пластинчатых частиц может являться дополнительным препятствием к образованию слоистого гидроксохлорида европия в ходе взаимодействия с раствором NaCl, что подтверждается результатами РФА: отжиг при 800°C в течение 24 ч приводит к получению оксида европия, слоистый гидроксохлорид не образуется. По данным РЭМ, в результате взаимодействия с раствором NaCl частицы продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия разрушаются и агрегируют, их пластинчатая морфология становится менее выраженной.

Морфология частиц слоистого гидроксохлорида иттрия в результате отжига и взаимодействия с раствором NaCl меняется схожим образом (рис. 7). Продукты отжига при температурах до 600°C состоят из пластинчатых частиц и сохраняют морфологию слоистого гидроксохлорида. При нагреве до 700°C и выдержке в течение 2 ч в частицах образуются поры. Как и в случае слоистого гидроксохлорида европия, после вза-

имодействия с раствором NaCl слоистого гидроксохлорида иттрия, подвергнутого отжигу до 600°C, пластинчатая морфология продукта становится менее выраженной, частицы выглядят сильно агрегированными. Морфология частиц, подвергшихся отжигу при высоких температурах (800–1150°C), в результате взаимодействия с раствором NaCl не изменяется, что согласуется с данными РФА (рис. 3, 5), согласно которым продукт взаимодействия с раствором NaCl не отличается по составу от продукта отжига и представляет собой оксид иттрия.

#### *Химический анализ продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ*

Согласно данным РСМА, соотношение Eu : Cl в исходном слоистом гидроксохлориде европия соответствует составу  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.27\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2). В образцах, подвергнутых отжигу при 500–600°C в течение 2 ч, соотношение Eu : Cl отвечает либо слоистому гидроксохлориду  $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , который еще может существовать

**Таблица 2.** Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида европия (LHEu), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °C	Продолжительность отжига, ч	Соотношение Eu : Cl			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHEu)	—	2.4 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2.3 : 1		2.5 : 1	
	24	—		2.8 : 1	
600	2	2.2 : 1	~2 : 1	2.2 : 1	~2 : 1
	24	2.6 : 1		2.9 : 1	
700	2	—		2.9 : 1	
800	2	5.0 : 1		3.8 : 1	
	24	57.3 : 1		—	
1150	2	∞	∞	—	∞

в этом диапазоне температур (рис. 2), либо стехиометрической смеси  $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 2\text{EuOCl}$ , которая образуется в результате разложения слоистого гидроксохлорида европия. В результате окисления хлорид-анионов кислородом воздуха и удаления газообразного хлора из системы при 800°C (реакция (3)) происходит значительное увеличение соотношения Eu : Cl в продукте отжига. При 1150°C происходит полное удаление хлора, т.е. полное разложение оксохлорида европия до оксида, что хорошо согласуется с результатами РФА (рис. 2) и ТГА (рис. 1).

В результате взаимодействия с раствором NaCl продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия при 500–700°C соотношение Eu : Cl практически не изменяется. В образце, полученном в результате взаимодействия продукта отжига слоистого гидроксохлорида европия при 800°C с раствором NaCl, соотношение Eu : Cl несколько снижается, что косвенно свидетельствует об образовании слоистого гидроксохлорида европия и согласуется с данными РФА о фазовом составе продуктов взаимодействия с раствором NaCl.

В результате отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при температурах >600°C зафиксировано увеличение соотношения Y : Cl, что свидетельствует о начале стадии удаления хлорид-анионов (табл. 3). Значительное увеличение со-

отношения Y : Cl при температурах >800°C происходит вследствие полного разложения оксохлорида иттрия до оксида, что хорошо согласуется с данными РФА (рис. 3а). В продукте отжига слоистого гидроксохлорида иттрия при 1150°C хлор не обнаружен, что подтверждает формирование индивидуального оксида иттрия при этой температуре, установленное по данным РФА (рис. 3а).

Соотношение Y : Cl в образцах после взаимодействия продуктов отжига при 600–800°C с раствором NaCl незначительно уменьшается. В продукте взаимодействия с раствором NaCl образца, подвергнутого отжигу при 1150°C, хлор отсутствует. Этот результат согласуется с тем, что продукт отжига при 1150°C не вступает в реакцию регидратации и, по данным РФА, представляет собой оксид иттрия (рис. 3б).

Результаты РФА, РСМА и ТГА, характеризующие химический и фазовый состав продуктов отжига и взаимодействия с раствором NaCl слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия, обобщены в табл. 4, 5. Образование слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при взаимодействии с раствором NaCl возможно только в том случае, если в продуктах отжига присутствует оксохлорид РЗЭ. Отметим, что принципиальная возможность получения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ путем

**Таблица 3.** Результаты РСМА слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY), продуктов его отжига и последующего взаимодействия с раствором NaCl

Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, ч	Соотношение Y : Cl			
		до взаимодействия с раствором NaCl		после взаимодействия с раствором NaCl	
		по данным РСМА	расчетное	по данным РСМА	расчетное
(LHY)	—	2.1 : 1	2 : 1	—	2 : 1
500	2	2.1 : 1	~2 : 1	—	~2 : 1
600	24	11.5 : 1		5.5 : 1	
800	2	29.4 : 1	∞	3.8 : 1	∞
	24	428 : 1		383 : 1	
1150	2	∞		—	

**Таблица 4.** Фазовый состав продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °С						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + EuOCl + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			EuOCl + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	24					Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—
LHY	2	Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + YOCl + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	24					Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—

**Таблица 5.** Фазовый состав образцов после регидратации продуктов отжига слоистого гидроксохлорида европия (LHEu) и слоистого гидроксохлорида иттрия (LHY)

Образец	Продолжительность отжига, ч	Температура отжига, °С						
		100	300	500	600	700	800	1150
LHEu	2	Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl					Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + (EuOCl) + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	24					Eu <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + EuOCl + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
LHY	2	Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl			Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + YOCl + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	24				Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl + YOCl + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		—

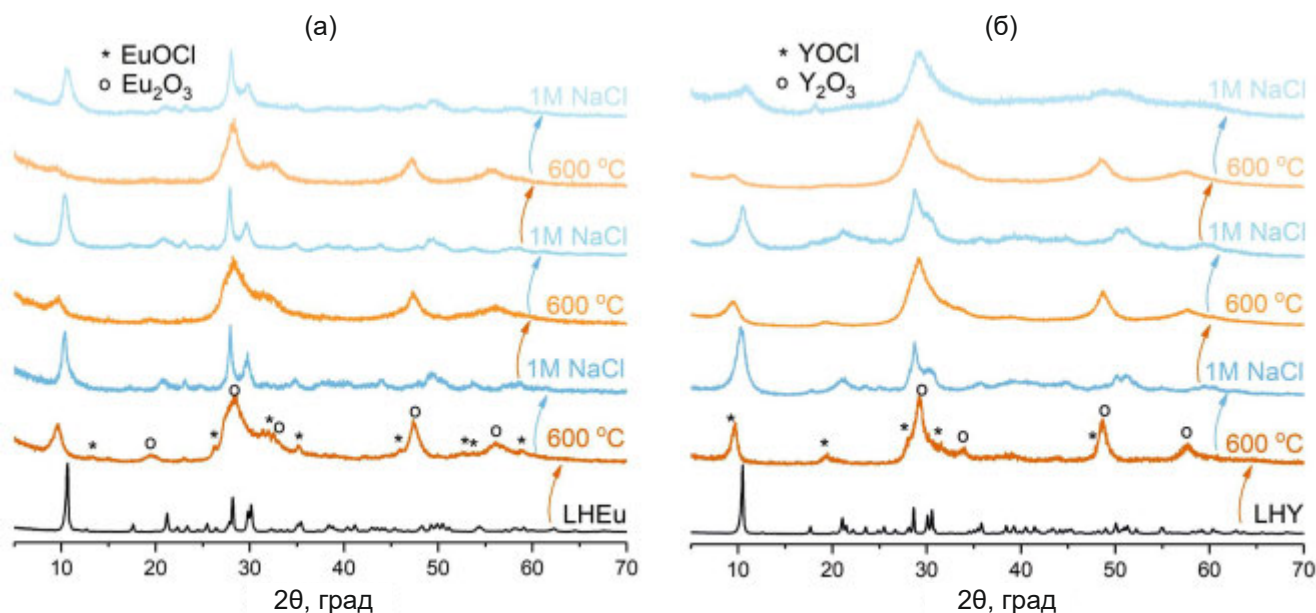
взаимодействия соответствующих оксохлоридов с водой при комнатной температуре была ранее показана авторами [18]. Таким образом, описанный в литературе “эффект памяти” слоистых гидроксидов РЗЭ заключается в химическом взаимодействии оксохлорида РЗЭ с водой, что согласуется с выводами, приведенными в работах, посвященных регидратации продуктов отжига слоистых двойных гидроксидов [6].

Для подтверждения определяющей роли оксохлорида РЗЭ в процессе взаимодействия продуктов отжига с раствором NaCl были проведены дополнительные эксперименты по регидратации продуктов отжига слоистых гидроксонитратов европия и иттрия. Согласно данным РФА, в результате термического разложения слоистых гидроксонитратов европия и иттрия при 600 °С в течение 2 ч были получены однофазные оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 34-1392) и оксид иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (PDF2, № 41-1105) соответственно (рис. S3). Взаимодействие полученных оксидов с 1 М раствором нитрата натрия не приводит к восстановлению исходной слоистой структуры. Как было показано выше, в аналогичных условиях отжига слоистые гидроксохлориды европия и иттрия разлагаются до смеси соответствующих оксидов и оксохлоридов и способны восстанавливать слоистую структуру в результате взаимодействия с раствором NaCl (рис. 2, 3). Наблюдаемое различие в способности к взаимодей-

ствию с растворами неорганических солей между продуктами термического разложения слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ подтверждает наше предположение о том, что для успешного восстановления слоистой структуры слоистого гидроксида РЗЭ важно присутствие в составе продуктов разложения оксохлоридов РЗЭ.

*Возможность многократной  
дегидратации-регидратации слоистых  
гидроксохлоридов РЗЭ*

Циклирование реакций дегидратации-регидратации используется для регенерации сорбентов на основе слоистых гидроксидов [35]. С целью изучения возможности многократной дегидратации-регидратации слоистых гидроксохлоридов европия и иттрия был проведен эксперимент, который включал три цикла отжига и регидратации (взаимодействие с раствором NaCl). Согласно результатам РФА, после отжига продукта регидратации (т.е. после термического разложения в ходе второго цикла) интенсивность рефлекса в области  $2\theta \sim 10^\circ$  на дифрактограммах обоих слоистых гидроксохлоридов снижается, но повторная регидратация позволяет восстановить слоистую структуру и гидроксохлорида европия, и гидроксохлорида иттрия (рис. 8). При последующем отжиге (третий цикл) рефлекс при  $2\theta \sim 10^\circ$  практически исчезает, в каче-



**Рис. 8.** Дифрактограммы продуктов многократных отжига (600 °С, 2 ч) и взаимодействия с раствором NaCl для слоистого гидроксохлорида европия (а) и слоистого гидроксохлорида иттрия (б).



стве продуктов образуются оксиды европия и иттрия. После регидратации в ходе третьего цикла все еще возможно получение слоистого гидроксохлорида европия (рис. 8а), однако слоистый гидроксохлорид иттрия практически не образуется (рис. 8б).

Снижение способности к регенерации после нескольких циклов дегидратации-регидратации в случае слоистого гидроксохлорида иттрия можно объяснить постепенным разложением оксохлорида, в отсутствие которого невозможна реакция образования слоистого гидроксохлорида в процессе взаимодействия с раствором NaCl. Отметим, что слоистые двойные гидроксиды демонстрируют схожую способность к циклированию, т.е. выдерживают три цикла отжига-регидратации, в ходе которых доля оксида в продукте отжига и регидратации увеличивается [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восстановление слоистой структуры слоистых гидроксохлоридов РЗЭ при взаимодействии продуктов их отжига с водным раствором NaCl возможно лишь при условии сохранения оксохлорида РЗЭ в составе продуктов термической обработки слоистых гидроксохлоридов. Это принципиально отличает слоистые гидроксиды РЗЭ от их аналогов – слоистых двойных гидроксидов, которые могут быть получены взаимодействием смешанных оксидов металлов с водными растворами солей [15], а также объясняет описанный в литературе “эффект памяти” для слоистых гидроксидов РЗЭ [9, 10].

В ходе нагрева до 1150°С слоистые гидроксохлориды европия и иттрия претерпевают термическое разложение с последовательным образованием соответствующих оксохлоридов и оксидов. Способность к взаимодействию с раствором NaCl продуктов термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ зависит от температуры и продолжительности отжига. Выявлены условия отжига, после которого все еще возможно восстановление структуры путем регидратации слоистого гидроксохлорида европия: термообработка до 800°С в течение 2 ч или до 700°С в течение 24 ч. Аналогичные граничные условия для слоистого гидроксохлорида иттрия – 700°С при выдержке в течение 2 ч и 600°С при выдержке в течение 24 ч.

При циклировании процессов отжига и взаимодействия с раствором NaCl слоистый гидроксохлорид европия продемонстрировал возможность восстановления слоистой структуры даже после трех циклов отжига-регидратации.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24120042>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang X., Ackland G.J., Rabe K.M. // Nat. Mater. 2003. V. 2. № 5. P. 307.  
<https://doi.org/10.1038/nmat884>
2. Selvidge M., Miaoulis I.N. // Sol. Energy. 1990. V. 44. № 3. P. 173.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(90\)90081-M](https://doi.org/10.1016/0038-092X(90)90081-M)
3. Leguy A.M.A., Hu Y., Campoy-Quiles M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 9. P. 3397.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00660>
4. Stoica G., Perez-Ramirez J. // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 19. P. 4783.  
<https://doi.org/10.1021/cm071351g>
5. Knorpp A.J., Allegri P., Huangfu S. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 12. P. 4999.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00179>
6. Mascolo G., Mascolo M.C. // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 214. P. 246.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.024>
7. Perez-Ramirez J., Abello S., Van Der Pers N.M. // Chem. - A Eur. J. 2007. V. 13. № 3. P. 870.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200600767>
8. Jin L., Zhou X., Wang F. et al. // Nat. Commun. 2022. V. 13. № 1. P. 6093.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33912-7>
9. Lee S.S., Lee B. II, Kim S.J. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 19. P. 10222.  
<https://doi.org/10.1021/ic301143r>

10. *Lee B.H., Byeon S.H.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2015. V. 36. № 3. P. 804.  
<https://doi.org/10.1002/bkcs.10149>
11. *Rojas R.* // Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation. Hydroxides Synth. Types Appl. Nova Science Publishers, Inc., 2012.
12. *Abello S., Medina F., Tichit D. et al.* // Chem. - A Eur. J. 2005. V. 11. № 2. P. 728.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200400409>
13. *Dubnova L., Danhel R., Meinhardova V. et al.* // Front. Chem. 2022. V. 9. № January. P. 1.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.803764>
14. *Yuan Z., Bak S.M., Li P. et al.* // ACS Energy Lett. 2019. V. 4. № 6. P. 1412.  
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00867>
15. *Davila V., Lima E., Bulbulian S. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 107. № 3. P. 240.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.013>
16. *Mascolo G., Marino O.* // Mineral. Mag. 1980. V. 43. № 329. P. 619.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
17. *Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* // Успехи химии. 2020. V. 89. № 6. P. 629.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1070/RCR4920?locatt=label:RUSSIAN>
18. *Lee B.H., Jeong H., Byeon S.H.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 10. P. 5212.  
<https://doi.org/10.1021/ic500403v>
19. *Aksel'rud N.V.* // Russ. Chem. Rev. 1963. V. 32. № 7. P. 353.  
<https://doi.org/10.1070/RC1963v032n07ABEH001348>
20. *Marchi A.J., Apestegua C.R.* // Appl. Clay Sci. 1998. V. 13. № 1. P. 35.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00011-8)
21. *Kowalik P., Konkol M., Kondracka M. et al.* // Appl. Catal., A: Gen. 2013. V. 464–465. P. 339.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.048>
22. *Kooli F., Depège C., Ennaqadi A. et al.* // Clays Clay Miner. 1997. V. 45. № 1. P. 92.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450111>
23. *Hibino T., Tsunashima A.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 12. P. 4055.  
<https://doi.org/10.1021/cm980478q>
24. *Zavoianu R., Brjega R., Angelescu E. et al.* // Comptes Rendus Chim. 2018. V. 21. № 3–4. P. 318.  
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.07.002>
25. *Rocha J., Del Arco M., Rives V. et al.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 10. P. 2499.  
<https://doi.org/10.1039/a903231b>
26. *Golovin S.N., Yapyrintsev M.N., Lebedeva O.E.* // J. Aust. Ceram. Soc. 2022. V. 58. № 5. P. 1615.  
<https://doi.org/10.1007/s41779-022-00798-z>
27. *Tanaka K., Okawa H., Fujiwara T. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. № 7S1. P. 07HE08.  
<https://doi.org/10.7567/JJAP.54.07HE08>
28. *Teplonogova M.A., Kozlova A.A., Yapyrintsev A.D. et al.* // Molecules. 2024. V. 29. № 7. P. 1634.  
<https://doi.org/10.3390/molecules29071634>
29. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 48. P. 16344.  
<https://doi.org/10.1021/ja807050e>
30. *Feng Z., Xiao D., Liu Z. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 13. P. 7251.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00086>
31. *Geng F., Matsushita Y., Ma R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 48. P. 16344.  
<https://doi.org/10.1021/ja807050e>
32. *Nakamoto K.* // Infrared and raman Spectra of inorganic and coordination compounds. Part A. Wiley, 2009.  
<http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>
33. *Meyer G., Staffel T.* // ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem. 1986. V. 532. № 1. P. 31.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19865320106>
34. *Holsa J., Lahtinen M., Lastusaari M. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. № 1. P. 48.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9491>
35. *Benhiti R., Bahnariu T., Carja G. et al.* // Nano-Structures and Nano-Objects. 2023. V. 36. № May. P. 101043.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101043>

## LAYERED EUROPIUM AND YTTRIUM HYDROXYCHLORIDES: THERMAL DECOMPOSITION AND REHYDRATION

M. A. Teplonogova<sup>a, \*</sup>, A. S. Kovalenko<sup>a</sup>, A. D. Yapryntsev<sup>a</sup>, N. P. Simonenko<sup>a</sup>,  
A. A. Kozlova<sup>a</sup>, A. E. Baranchikov<sup>a</sup>, V. K. Ivanov<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119199 Russia*

*\*e-mail: ma\_teplonogova@igic.ras.ru*

The dehydration-rehydration process of layered hydroxides is an example of a reversible chemical reaction involving rearrangement of the crystal structure. Products of thermal decomposition of layered rare earth hydroxides are known to interact under certain conditions with aqueous salt solutions and restore their original layered structure. In the present work, the effect of the temperature and duration of thermal treatment of the layered rare earth hydroxychlorides at 100–1150°C on the interaction of the obtained products with aqueous sodium chloride solution was systematically studied for the first time. The main stages of the thermal decomposition of layered rare earth hydroxychlorides were determined by the thermogravimetric analysis. Powder X-ray diffraction analysis and energy-dispersive X-ray spectroscopy were used to determine the phase and the chemical composition of the products of thermal treatment and subsequent rehydration of the layered hydroxides. It was shown that the presence of the rare earth oxychloride phase in the products of thermal decomposition was a critical factor for the recovery of the layered structure.

**Keywords:** “memory effect”, thermal stability, layered rare earth hydroxides, calcination, topochemical reactions