

ОБЗОРЫ

УДК 548.73:539.26:544.77.022

ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ Mg—Al, Ni—Al, Mg—Ga ГИДРОКСИДОВ: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОКСИДНЫХ, ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ И ОКСИДНЫХ ФАЗ**Н.Н. Леонтьева¹, С.В. Черепанова^{2,3}, В.А. Дроздов¹**¹ *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*² *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
E-mail: svch@catalysis.ru³ *Новосибирский государственный университет**Статья поступила 3 февраля 2014 г.*

Анализ литературных данных показал, что, как правило, слоистые двойные гидроксиды, синтезированные методом соосаждения, имеют несовершенную структуру, однако мнения о типе дефектов расходятся. Процесс терморазложения Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al гидроксидов протекает через дегидратацию, дегидроксилирование и декарбонизацию. Первая стадия приводит к появлению слоистой дегидратированной фазы с сильно разупорядоченной структурой, о которой в литературе нет единого мнения. Также остается открытым вопрос о диффузии катионов во время терморазложения, а именно, происходит ли расслоение систем Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al с образованием наногетерогенной оксидной системы или образуется смешанный монофазный оксид, но с очень дефектной структурой.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, гидроталькит, смешанный оксид, разупорядоченная структура, дефекты упаковки.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) со структурой гидроталькита являются предшественниками оксидных фаз, получаемых в интервале температур 350—700 °С. Оксидные фазы, благодаря "эффекту памяти" ("memory effect") широко используются для удаления различных токсичных анионов из воды, таких как SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , NO_3^- и др. [1—7], для интеркалирования анионов больших размеров, таких как оксометаллаты и анионные комплексы переходных металлов [8], а также металлокомплексов [9, 10] для различных областей применения. СДГ нашли применение в биомедицине и фармацевтике [11] как адсорбенты и для получения нанокомпозитов [12—14]. СДГ характеризуются высокими значениями удельной поверхности, повышенными основными свойствами и термостабильностью частиц, получаемых при восстановлении, что позволяет использовать их в качестве катализаторов и предшественников катализаторов переработки углеводородов. Эти материалы используются в реакциях окисления и реформинга метана в синтез-газ при предварительном нанесении металлокомплексов благородных металлов [15], в реакциях дегидрирования легких алканов [16, 17], в основном катализе [1] и других каталитических процессах [17—20]. В последнее время появляются работы, связанные с использованием гидроталькитов как химических сенсоров, коррозионно-устойчивых покрытий, компонентов в оптическом и магнитном оборудовании. Для применения в этих областях гидроталькиты с помощью разных процедур подвергают расслоению [21—24]. Также

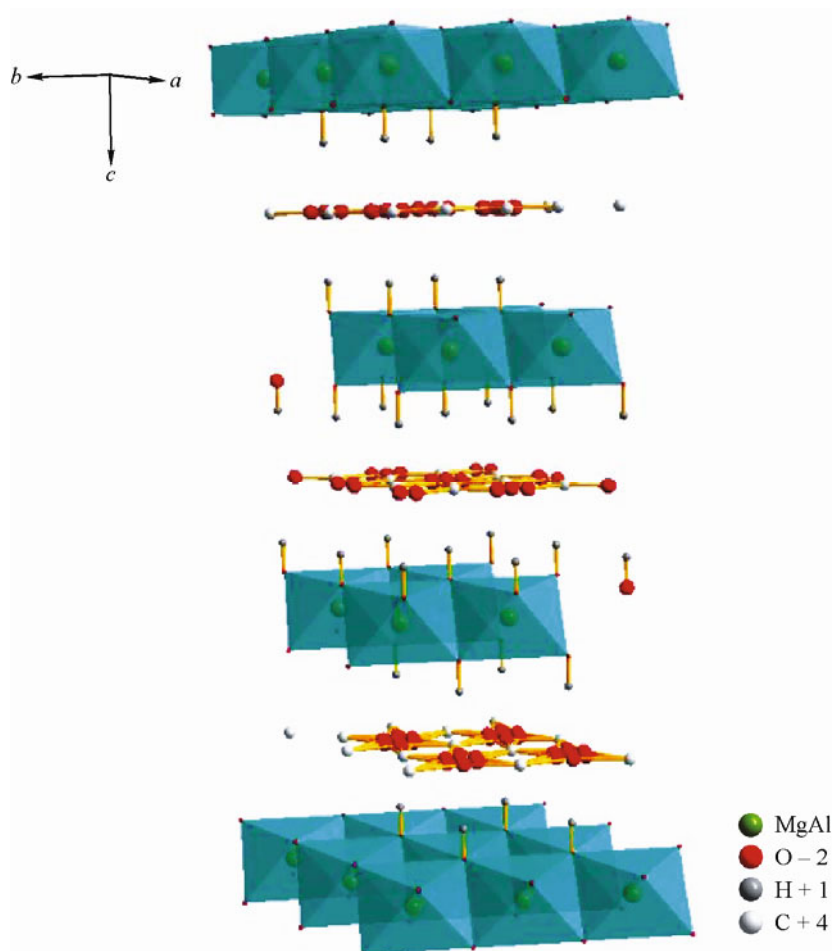


Рис. 1. Кристаллическая структура гидроталькита

очень интересным представляется применение СДГ в качестве эффективных катализаторов для синтеза высококачественных одностенных углеродных нанотрубок [25].

СТРУКТУРА ГИДРОТАЛЬКИТА

Структура минерала гидроталькит $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была уточнена в работах [26, 27], а синтезированного Mg—Al гидроталькита — [28]. Все слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита можно описать одной общей формулой $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} — катионы двух- и трехвалентных металлов; A^{n-} — межслоевые анионы. Свойства гидроталькитоподобных материалов в первую очередь определяются их структурой (рис. 1). Атомы кислорода в гидроксид-ионах образуют систему октаэдрических пустот, статистически заполненных двух- и трехвалентными катионами металлов. Последние создают избыточный положительный заряд бруситоподобных слоев, который компенсируется анионами, находящимися в межслоевых пространствах, где также присутствуют молекулы воды, связанные с гидроксильными группами слоев водородными связями.

Состав материалов, принадлежащих семейству СДГ, разнообразен. Можно изменять состав и соотношение двух- и трехвалентных катионов, а также межслоевые анионы. На сегодняшний день известны синтезированные СДГ, содержащие в бруситоподобных слоях вместо Mg^{2+} другие двухвалентные катионы, например, Be^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cd^{2+} , и вместо Al^{3+} другие трехвалентные катионы, например, Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , In^{3+} и Co^{3+} [29, 30].

СДГ со структурой гидроталькита, как правило, образуются в диапазоне $0,20 < x < 0,33$, где $x = M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$, т.е. в диапазоне соотношений $M^{2+}/M^{3+} = 2-4$. Однако можно синтезировать гидроталькиты с $x < 0,2$ и $x > 0,33$ [31, 32]. Так, в работе [33] описан синтез гидроталькитов Ni—Al в интервале $0,09 < x < 0,33$. Однако часто при синтезе образцов с катионным составом, выходящим за рамки стехиометрических соотношений ($M^{2+}/M^{3+} = 2-4$), а также применение дополнительных обработок для повышения кристалличности продукта может приводить к образованию дополнительных фаз [34]. В случаях, когда размеры двух- и трехвалентных катионов близки, а также при высоких содержаниях трехвалентного катиона ($x = 0,33 \div 0,30$) может образовываться сверхструктура, которая представляет собой катионное упорядочение в плоскости октаэдрического слоя [35, 36]. В соответствии с правилом Полинга, катионы M^{3+} не должны занимать соседние позиции. Как следствие этого правила, минимально возможное соотношение M^{2+}/M^{3+} для образования фазы гидроталькита должно быть равно 2. В этом случае будет существовать катионное упорядочение с подрешеткой, включающей упорядоченное расположение катионов: каждый катион M^{3+} имеет в качестве ближайших соседей шесть M^{2+} , а каждый M^{2+} окружен тремя катионами M^{2+} и тремя M^{3+} . Упорядоченная подрешетка характеризуется параметром ячейки $a\sqrt{3}$ и повернута на 30° [37]. Кроме того, некоторые авторы для гидроталькитов Ni—Al отмечали присутствие упорядочения в карбонатной подрешетке, которое было связано с поворотом всех карбонатных подрешеток на одинаковый угол относительно гидроксильных групп слоев [36, 38].

Бруситоподобные слои могут быть упакованы различным образом, что дает начало многообразию возможных политипов структуры. Систематическое описание всех возможных политипов дали Букин и Дриц [39, 40]. Среди семейства гидроталькитоподобных соединений преобладающими являются минералы с межслоевыми CO_3^{2-} -анионами. Существующие в природе минералы гидроталькит и манасеит с одинаковой формулой $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ имеют структуру трехслойного ромбоэдрического $3R_1$ ($AC=CB=BA=...$) и двухслойного гексагонального $2H_1$ ($AC=CA=...$) политипов соответственно. Оба политипа имеют тригональные призматические межслоевые пространства, обозначаемые "=", т.е. ионы кислорода в гидроксильных группах соседних слоев расположены строго друг над другом, что определяется симметрией карбонат-ионов. Другие политипы возможно получить только при определенных условиях синтеза и, по-видимому, при наличии межслоевых анионов с другой симметрией. Так, на сегодняшний день известно, что $3R_2$ политип ($AC \sim BA \sim CB \sim ...$) с октаэдрическими и тетраэдрическими межслоевыми пространствами, обозначаемыми "~", можно получить гидротермальным синтезом из оксидов [37], а в одной из статей последних лет [41] показано, что в $3R_2$ политипе соотношение катионов Mg:Al = 1—1,2 должно быть существенно меньше, чем в $3R_1$. Синтезировать такой политип возможно либо непосредственно из оксидов MgO и Al_2O_3 при гидротермальном синтезе при $170^\circ C$, либо в два этапа: 1) приготовление $3R_1$ с соотношением Mg:Al = 2,3 при $90^\circ C$; 2) нагрев до $170^\circ C$ с добавлением $Al(OH)_3$ до соотношения Mg:Al = 1,2. Также авторами [42] показано, что температура начала перехода $3R_1 \rightarrow 3R_2$ составляет приблизительно $110^\circ C$. При двухэтапном подходе в качестве компенсирующих анионов в $3R_2$ политипе присутствуют не только гидроксид-ионы, но и алюминат-ионы ($Al(OH)_4^-$), которые делят свой апикальный атом кислорода с одним из двух соседних бруситоподобных слоев. Кроме того, базальное расстояние d_{003} в $3R_1$ политипе больше, чем расстояние d_{002} в $3R_2$, что связано с меньшим соотношением Mg:Al = 1,2 в последнем и с разным расположением анионов в межслоевом пространстве [41]. Связанные таким образом с бруситоподобными слоями алюминат-ионы ($Al(OH)_4^-$) затрудняют процессы анионного обмена [43].

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТАЛЬКИТОВ

Метод рентгеновской дифракции является основным при исследовании структурных и микроструктурных характеристик СДГ. С его помощью, используя ширину пиков, можно оценить размеры кристаллитов в разных кристаллографических направлениях. Рентгеновские ди-

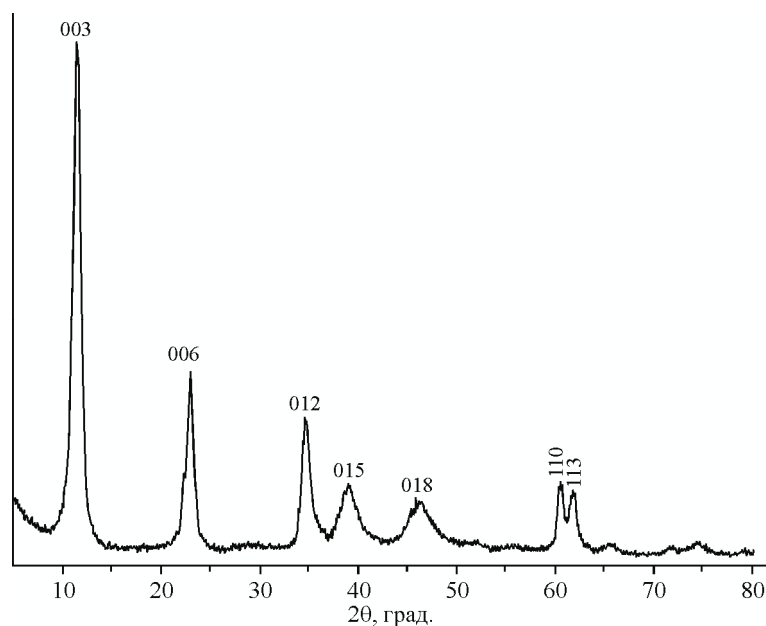


Рис. 2. Типичная порошковая рентгеновская дифракционная картина гидроталькита

фракционные картины для гидроталькитов с разными катионными составами характеризуются присутствием серии базальных рефлексов 003 и 006, а также пиками семейства $\{0kl\}$: 012, 015, 018; $\{hk0\}$: 110 и пиком 113 (рис. 2). Определяя по положениям базальных рефлексов $00l$ параметр кристаллической решетки c , можно рассчитать толщину пакета (бруситовый слой + межслоевое пространство) и, соответственно, количество таких пакетов. Зная толщину пакета, можно рассчитать размер межслоевых пространств, доступный для закрепления анионных комплексов. Уточняя параметр a по положениям рефлексов $hk0$, можно оценить истинный катионный состав.

Между параметрами кристаллической решетки и содержанием трехвалентного катиона наблюдается линейная зависимость в интервале $0,16 < x < 0,33$ — $0,34$. Уменьшение доли трехвалентного катиона приводит к увеличению параметров кристаллической решетки $a = 2d_{110}$ и $c = 3d_{003}$ [33, 34, 44, 45], так как трехвалентный катион, как правило, меньше двухвалентного. Вместе с тем увеличение радиуса трехвалентных катионов приводит к увеличению параметра a [33, 35]. В работе [46] были отмечены различия в структурных параметрах гидроталькитов Mg—Ga и Mg—Al в диапазоне соотношений $Mg^{2+}:M^{3+} = 2 \div 4$. Показано, что увеличение соотношения Mg:Ga с 2 до 4 приводит к увеличению d_{003} с 7,8 до 8,2 Å, для системы Mg—Al d_{003} увеличивается с 7,6 до 8,0 Å. Такие же изменения наблюдали авторы [47].

Соотношение катионов может влиять и на размеры частиц СДГ. Так, для гидроталькитов Mg—Al и Mg—Ga по мере увеличения доли двухвалентного катиона происходит уширение всех пиков на рентгенограммах, что связано с уменьшением размеров кристаллитов L_c (размер в направлении $[00l]$, перпендикулярном слоям) и L_a (размер в плоскости слоев) [48, 49]. В некоторых работах отмечают увеличение размеров кристаллитов L_c для гидроталькитов Ni—Al при увеличении соотношения Ni:Al с 1,5 до 3 [18] и с 2 до 4 [50]. В то же время авторами [33] методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показано, что размер кристаллитов гидроталькитов Ni—Al во всех направлениях увеличивается до $x = 0,25$ (Ni:Al = 3), а затем медленно уменьшается. Такой же немонотонный характер изменения размеров по мере увеличения мольной доли Ni^{2+} был отмечен в работе [51].

Определение размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки — это одна из первых задач рентгеноструктурного анализа. Не менее интересным представляется исследование дефектной структуры СДГ. Традиционно для исследования структуры кристаллических материалов по порошковым дифракционным данным применяется метод полнопрофильного

анализа Ритвельда [52, 53]. Его использование позволило установить кристаллическую структуру многих материалов [54—56]. Однако на рентгенограммах синтезированных образцов СДГ часто наблюдаются асимметричные искажения, селективные уширения пиков и изменение соотношений интенсивностей пиков. Все это связано с многообразием политипов СДГ и связанной с этим способностью к образованию планарных дефектов. Именно поэтому структуру СДГ некорректно анализировать в рамках традиционного подхода Ритвельда, разработанного для совершенных кристаллов. В последнее время встречаются работы, в которых для исследования структуры слоистых материалов предлагается использовать метод расчета рентгеновских дифракционных картин на основе моделей одномерно разупорядоченных кристаллов. В настоящее время существует небольшое число программ, позволяющих выполнять такие расчеты. Среди доступных широкому пользователю наиболее известна программа DIFFaX [57]. В дополнение к ней разработана модифицированная версия, названная DIFFaX+ [58]. Также для расчета рентгенограмм в приближении одномерного разупорядочения интересна программа Defect, созданная российскими учеными [59].

Так, например, с использованием программы Defect были исследованы дефектные структуры тригидроксидов алюминия: байерита и гиббсита [60], гидроксида алюминия — бемита [61], а также установлена структура низкотемпературных оксидов алюминия, получаемых из разных гидроксидных форм [62], и оксида железа, полученного из гетита, имеющих структуры дефектных шпинели и корунда соответственно [63].

С применением DIFFaX были изучены дефектные структуры гидроксидов $Mg(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ [64—66], и именно эта программа часто используется при исследовании дефектной структуры гидроталькитоподобных материалов. Так, в работе [35] впервые было выполнено моделирование рентгенограммы гидроталькита $Mg-Ga$ с соотношением $Mg:Ga = 5,0$. Причиной асимметрии пиков в области средних углов дифракции авторы назвали присутствие в структуре дефектов упаковки (ДУ). Эти дефекты они рассматривали как срастание политипов $3R_1$ и $2H_1$. Наилучшее соответствие было достигнуто с использованием модели с соотношением политипов $3R_1:2H_1 = 60:40$. Для соотношения $Mg:Ga = 2,5:1$ и для гидроталькита $Ni-Al$ с соотношением $Ni:Al = 2,5:1$ авторы отметили такую же тенденцию, однако расчеты модельных рентгенограмм не выполнялись. Для гидроталькита $Mg-Ga$ с соотношением $Mg:Ga = 2:1$ наблюдаемый на экспериментальных рентгенограммах дополнительный пик на $2\theta \sim 19^\circ$ в дополнение к асимметричному искажению пиков в области средних углов дифракции авторы связали с присутствием сверхструктуры в октаэдрической плоскости слоя из-за катионного упорядочения. Рентгенограмма исследованного в работе карбонатсодержащего гидроталькита $Mg-Al$ с соотношением $Mg:Al = 2:1$ не имела видимых указаний на присутствие дефектов упаковки. В то же время в другой работе при исследовании гидроталькитов $Mg-Al$ с разными соотношениями катионов ($Mg:Al = 2 \div 4,3$) авторы установили присутствие ДУ во всех синтезированных образцах, и их доля была одинакова — 40% $2H_1$ политипа [67].

Влияние разных видов дефектов на форму дифракционных пиков гидроталькитов в области средних углов было рассмотрено и в работе [68]. Позднее, авторами [69] была исследована дефектная структура гидроталькита $Mg-Al$ с соотношением $Mg:Al = 2:1$. Были рассчитаны дифракционные картины чистых политипов и на их основе смоделированы рентгенограммы, близкие к экспериментальным. Предполагалось, что в структуре гидроталькита присутствуют дефекты упаковки — включения мотивов политипа $3R_2$ в структуру $3R_1$ политипа. Было установлено, что лучшее визуальное совпадение достигается при содержании 40 % $3R_2$ политипа. Однако полученная при такой комбинации политипов рентгенограмма плохо описывала асимметричную форму пиков в области средних углов дифракции: на модельной рентгенограмме пики в области средних углов дифракции ($2\theta 35 \div 55^\circ$) уширялись, но имели симметричную колоколообразную форму. Также авторы показали, что, оценив по экспериментальным данным соотношение интенсивностей I_{003}/I_{006} базальных пиков 003 и 006, можно рассчитать истинное количество молекул воды в межслоевом пространстве.

Кроме отмеченных ранее катионных составов, с помощью программы DIFFaX проводились исследования дефектной структуры карбонатсодержащих гидротальцитов Co—Al , Co—Fe , Ni—Fe , Ni—Al с соотношением $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+} = 3:1$, синтезированных методом совместного осаждения [70]. В качестве ДУ авторы рассматривали срастание фрагментов 2H_1 и 3R_1 политипов, ими были рассчитаны рентгенограммы для всех исследованных катионных составов и значений pH. Так, для Co—Al образца, полученного при достаточно низком pH = 8, наилучшее совпадение экспериментальной и модельной рентгенограмм было достигнуто при соотношении 20 % 2H_1 политипа и 80 % 3R_1 , а для образца, полученного при pH > 8, наилучшее соответствие модельной и экспериментальной рентгенограмм достигнуто при введении 55 % фрагментов политипа 2H_1 . Для Ni—Al образца доля дефектов упаковки (фрагментов 2H_1 политипа) составила 50 %. С применением DIFFaX также была исследована дефектная структура Li—Al карбонатсодержащего СДГ. Было установлено, что синтезированные образцы содержат ДУ, которыми являются фрагменты, имеющие орторомбическую симметрию в структуре моноклинного 1M политипа [71].

ПРОЦЕСС ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ. СТРУКТУРА ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ ФАЗ

Свойства оксидных форм прокаленных гидротальцитов определяются природой и соотношением катионов в исходных бруситовых слоях, а также процессами терморазложения. Указанные параметры могут влиять на "эффект памяти" — свойство, наиболее уникальное для гидротальцитоподобных материалов. Суть явления заключается в способности оксида восстанавливать (реконструировать) слоистую структуру при контакте с водой. Этот эффект был впервые описан для гидроталькита Mg—Al в работе [34], а позднее более детально исследован во многих других работах с варьированием различных параметров и с применением различных физико-химических методов [72—84]. Реконструкция при этом может быть как полной, так и частичной. В [67] методом моделирования рентгенограмм для одномерно разупорядоченных кристаллов было показано, что при увеличении соотношения $\text{Mg}:\text{Al} > 2:1$ в исходных образцах реконструкция проходит не полностью: наряду с восстановлением структуры гидроталькита наблюдается образование смешаннослойной фазы, состоящей из слоев гидроталькита и брусита, вплоть до образования фазы брусита. Известно, что гидроксид Mg—Ga по свойствам похож на Mg—Al , т.е. после прокаливания до оксида полностью или частично восстанавливает слоистую структуру гидроталькита при контакте с водой. Что касается гидроксида Ni—Al , то оксид, полученный его терморазложением, не обладает "эффектом памяти". Возможно, такая разница в свойствах гидротальцитов $\text{Mg—Al}(\text{Ga})$ и Ni—Al связана с различием в протекании процессов их терморазложения и структурах получаемых из них смешанных оксидов, что мы и попытались проанализировать ниже исходя из литературных данных. Как правило, изучение поведения гидротальцитов при повышении температуры проводится многими авторами с использованием метода термогравиметрического анализа (ТГА), иногда с привлечением масс-спектрометрического анализа продуктов разложения. Кроме того, распространение получили спектроскопические *in situ* методы исследования [85—87]. Специальные высокотемпературные камеры, совместимые с рентгеновскими дифрактометрами, позволяют проводить *in situ* терморентгенографические исследования.

СДГ Mg—Al

Исследованию процесса терморазложения гидротальцитов Mg—Al посвящено огромное число работ. Авторы [72, 87, 88], согласно ТГА, отмечают две основные области потери массы. В первой области ниже 300 °C наблюдается удаление физически адсорбированной и межслоевой воды, что подтверждает первый пик с m/z 18 при масс-спектрометрическом анализе продуктов разложения. Второй пик с m/z 18 появляется из-за начала процесса дегидроксилирования и перекрывается с первым около 227 °C, выше 250 °C происходит удаление карбонатных групп, о чем свидетельствует появление на масс-спектре осколка с массой $m/z = 44$. Таким об-

разом, во второй области потери массы 250—400 °С происходит дегидроксилирование бруситовых слоев и удаление карбонат-ионов, что ведет к разрушению слоистой структуры.

Серия статей Канезаки [89—91] посвящена *in situ* терморентгенографическим исследованиям гидроталькитов Mg—Al с соотношениями Mg:Al = 2:1, 3:1, 4:1, синтезированных из хлоридных предшественников. Показано, что для образца с соотношением Mg:Al = 2:1 до 200 °С дифрактограммы соответствуют гидроталькиту, обозначенному автором как Фаза I. Повышение температуры выше 200 °С приводит к образованию Фазы II, количество которой растет в диапазоне температур 220—260 °С. Фаза II полностью исчезает при 380 °С, выше 400 °С появляется фаза периклаза MgO (структурный тип NaCl), а повышение до 1000 °С приводит к образованию, кроме MgO, шпинельной фазы MgAl₂O₄. Температура образования Фазы II тем ниже, чем ниже содержание алюминия в образце, однако температура, при которой Фаза II разрушается, для всех соотношений одинакова. Кроме того, по данным РФЭС сделано заключение, что в данных образцах при температурах существования Фазы II ионов Al³⁺ в тетраэдрической координации не наблюдается.

В работе [92] *in situ* термопрограммированные нейтронные дифракционные исследования гидроталькита Mg—Al с соотношением Mg:Al = 2,4:1 показывают, что повышение температуры до 277 °С приводит к смещению пиков 003 и 006 в сторону больших углов и, следовательно, к уменьшению межплоскостных расстояний, что авторы связывают с удалением межслоевой воды. Выше 277 °С потеря воды приводит к сжатию оси *c* без разрушения слоистой структуры до 327 °С. Дальнейшее повышение температуры разрушает слоистую структуру, так как появляются пики смешанного оксида Mg—Al, близкого по структуре к MgO. Прокаливание от 400 до 1000 °С приводит к увеличению параметра решетки *a* периклазоподобного оксида, что может свидетельствовать о выходе ионов Al³⁺ из решетки оксида. В работе [74] изменение параметра решетки *a* гидроталькита при терморентгенографических исследованиях и уширение пиков 011 авторы связывали с выходом ионов Al³⁺ еще на этапе существования структуры гидроталькита. По данным об увеличении параметра *a* было рассчитано, что при соотношении Mg:Al = 3:1 при температуре 300 °С извлекается ~10 мас. % Al³⁺.

В работе [86] показано, что для соотношения Mg:Al = 3:1 в температурном диапазоне 100—160 (180) °С формируется фаза метагидроталькита D. Метагидроталькит D рассматривается как имеющий пилларированную структуру, в которой карбонатные группы не изменяют свою локальную симметрию, а играют роль опор. При более высоких температурах 240—260 °С формируется фаза метагидроталькита B, которая в работе [90] была обозначена как Фаза II. Для этой фазы характерно уменьшение *d*₀₀₃ с 7,84 до 6,60 Å. Данные ЯМР ²⁷Al показали, что алюминий сохраняет свою октаэдрическую координацию. Структура сохраняет слоистый характер и регидратируется на воздухе и в воде, абсорбируя в межслоевые пространства на 50 % больше воды, чем метагидроталькит D. ИК спектры указывают на изменения в окружении CO₃²⁻-групп, что авторы связывают с результатом изменения их кристаллохимической роли в структуре. Используя данные ИК спектроскопии, по колебаниям карбонатных групп авторы предполагают, что данную метастабильную структуру можно рассматривать как близкую к структуре минерала давсонит NaAl(OH)₂CO₃.

Еще дальше продвинулись авторы [87]: с применением сразу нескольких *in situ* методов, таких как ЭСДО, ТГ/ДТА МС и высокотемпературная рентгеновская дифракция, они провели исследование терморазложения гидроталькита Mg—Al с соотношением Mg:Al = 3:1 в инертной атмосфере. Сопоставляя данные о различных изменениях функциональных групп при повышении температуры, измеренных методом ЭСДО, и данные ТГ/ДТА, они сделали заключение, что первая потеря массы в интервале 70—190 °С связана главным образом с удалением межслоевой воды вместе с незначительным удалением карбонатных групп и небольшим дегидроксилированием бруситовых слоев. Вторая область потери массы в диапазоне температур ~190÷400 °С связывается с дегидроксилированием и декарбонизацией. До 300 °С наблюдается удаление групп OH⁻, связанных преимущественно в конфигурации Al—(OH)—Mg. При более высоких

температурах до 405 °С наблюдается удаление OH^- -групп, относящихся к $\text{Mg}-(\text{OH})-\text{Mg}$. Далее, начиная с температуры 405 и до 580 °С, происходит полное удаление карбонатных групп. Согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифракции повышение температуры до 140—180 °С приводит к смещению рефлекса 003 с 7,63 до 7,3 Å и появлению пика с межплоскостным расстоянием 6,6 Å, что объясняется сосуществованием фазы гидроталькита (Фаза I) и второй метастабильной фазы (Фаза II). При 190—280 °С Фаза I полностью трансформируется в Фазу II. В интервале 280—405 °С содержание Фазы II уменьшается, и в интервале 405—580 °С слоистая структура разрушается с образованием смешанного оксида.

В работе [93] была предложена модель структуры дегидратированной фазы (200 °С) для гидроталькита $\text{Mg}-\text{Al}$ с соотношением $\text{Mg}:\text{Al} = 2$. Опираясь на данные ЯМР ^{27}Al исследований о присутствии Al^{3+} в тетраэдрах прокаленного образца, было сделано предположение, что при дегидратации происходит диффузия ионов Al^{3+} из октаэдрических бруситоподобных слоев в межслоевые пространства. Предполагалось, что тетраэдры AlO_4 образованы тремя атомами кислорода слоя и одним апикальным атомом кислорода из межслоевого пространства, а центры, которые были заселены катионами алюминия в октаэдрических слоях, остаются вакантными, поэтому размер и геометрия октаэдрических слоев сохраняется. Расстояния $\text{Al}-\text{O} = 1.823$ Å в тетраэдрах AlO_4 рассчитывали в предположении, что межслоевые ионы кислорода остаются расположенными в центре слоя. В качестве модели структуры рассматривали статистическую последовательность упаковки слоев. Все возможные способы наложения слоев друг на друга, сохраняющие локальную межслоевую топологию, считались равновероятными. В рамках такой модели рентгенограмма, рассчитанная по программе DIFFaX, не соответствует экспериментальной по соотношению пиков в области углов дифракции $2\theta 35\div 55^\circ$.

Несколько другую модель Фазы II выдвинули позднее авторы [94]. Они выполнили моделирование рентгеновской дифракционной картины по программе DIFFaX в предположении, что при дегидратации происходит трансформация $3R_1$ политипа в $1N$ политип, характерный для фазы брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но с некоторой долей турбостратного разупорядочения. Лучшее соответствие с экспериментальной рентгенограммой дало авторам повод утверждать, что модель, предлагаемая в [93] для Фазы II, некорректна. Авторы также высказали возможные механизмы перехода $3R_1$ ($\text{AC}=\text{CB}=\text{BA}=\dots$) политипа в $1N$ ($\text{AC}\sim\text{AC}\sim\dots$). Так, присутствующие в последовательности $3R_1$ политипа фрагменты CB и BA можно перевести в AC простой трансляцией на вектор $(1/3\ 2/3)$ и $(2/3\ 1/3)$ соответственно. Учитывая, что исходные гидроталькиты содержат дефекты упаковки в качестве включений фрагментов $2H_1$ ($\text{AC}=\text{CA}=\dots$) политипа, авторы предполагают, что эти мотивы в структуре дегидратированной фазы существуют в форме турбостратного беспорядка, так как нет операций трансляции, связывающих фрагменты AC и CA .

В дополнение к возможным вариантам структурного устройства дегидратированной фазы (Фазы II), предлагаемым разными авторами, в работе [95] расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) показали изменение симметрии карбонат-аниона, проходящее в достаточно близких температурных интервалах, которое ранее также наблюдали другие авторы. Исследование выполняли для гидроталькита $\text{Mg}-\text{Al}$ с соотношением $\text{Mg}:\text{Al} = 2:1$ в интервале температур 25—350 °С. Показано, что рассматриваемую область температур можно разбить на три этапа. На первом, вплоть до 180 °С, гидроталькит содержит молекулы воды, которые полностью удаляются при дальнейшем повышении температуры. На втором этапе, около 280 °С, формируется частично дегидроксилированная слоистая структура, в которой карбонат-анионы монодентатно связаны с бруситоподобными слоями. Это происходит в результате образования гидроксильной вакансии в бруситоподобном слое с понижением октаэдрической координации Al^{3+} до пентаэдрической. Восстановление октаэдрической координации Al^{3+} происходит при заполнении образовавшегося дефекта одним атомом кислорода карбонатной группы. На третьем этапе, при 350 °С происходит бидентатное связывание карбонат-аниона с частично дегидроксилированным слоем.

СДГ Ni—Al

Авторы [73] методом ТГ-ДТА исследовали термическое разложение гидроталькитов Ni—Al с соотношением Ni:Al = 2,1:1. Наблюдали две области потери массы: первая в интервале 25—250 °С связана с удалением межслоевой воды, вторая в интервале 300—400 °С — с дегидроксилированием и декарбонизацией. Подобные изменения наблюдали авторы [96, 97], которые отмечали также появление на кривых ДТА трех эндотермических пиков, первый из которых располагался в первой области потери массы, в то время как второй и третий эндотермические пики — во второй области потери массы.

Аналогично проведенным исследованиям на системе Mg—Al, авторы [86] повторили эксперимент для гидроталькита Ni—Al (Ni:Al = 2:1 и 3:1). Было отмечено, что для гидроталькита Ni—Al при повышении температуры на рентгенограммах наблюдаются те же эффекты и такие же изменения, как и в случае образцов Mg—Al, а именно: смещение базальных рефлексов 003 и 006 в область более высоких углов при повышении температуры выше 100 °С, образование метастабильной фазы метагидроталькита В (или Фазы II) выше 250 °С и ее разложение выше 350 °С с образованием смешанного оксида Ni—Al со структурным типом NaCl.

В условиях *in situ* терморентгенографии авторы [50] исследовали гидроталькиты Ni—Al, синтезированные методом соосаждения из нитратов, с соотношениями Ni:Al = 2, 3 и 4. По данным терморентгенографии для образца с соотношением Ni:Al = 2 базальное расстояние d_{003} не изменялось до 150 °С, а затем немного снижалось с 7,55 до 7,35 Å. Между 250—300 °С наблюдали значительное снижение до 6,85 Å (образование Фазы II), и полностью этот пик исчезал при 350 °С (образование оксида). Для образца с соотношением Ni:Al = 3 базальное расстояние снижалось между 100 и 175 °С от 7,8 до 6,8 Å. В диапазоне 200—300 °С базальное расстояние уменьшилось до 6,7 Å, и полностью пик исчез при 325 °С. Для образца с соотношением Ni:Al = 4 базальное расстояние снижалось между 100 и 150 °С от 7,85 до 6,6 Å. В диапазоне 200—275 °С базальное расстояние уменьшилось до 6,55 Å, и полностью пик исчез при 300—325 °С. Результатом прокаливания во всех исследованиях был NiO-подобный оксид со структурным типом NaCl. Размер кристаллитов оксида увеличивался по мере увеличения температуры прокаливания, а также при увеличении содержания Ni²⁺ в исходном образце гидроталькита [98].

СДГ Mg—Ga

Термическое разложение гидроталькитов Mg—Ga было впервые исследовано авторами [32] для образцов, синтезированных в широком диапазоне содержания Ga³⁺ ($x = 0,072—0,35$). С использованием метода ДТГ-ДТА и рентгеновской дифракции авторы исследовали синтезированные гидроталькиты и показали, что потеря массы зависит от соотношения Mg²⁺:Ga³⁺. При увеличении содержания Ga³⁺ происходит повышение плотности карбонат-ионов в межслоевом пространстве. Это приводит к более трудному дегидратированию и, как следствие, к более высоким температурам разложения. Продуктами разложения в диапазоне температур 300—400 °С являются MgO-подобный оксид, в котором часть магния в решетке замещена Ga³⁺.

В продолжение предыдущей работы авторами [99] выполнено исследование влияния соотношения Mg:Ga на термическую стабильность гидроталькитов Mg—Ga ($12,9 \geq \text{Mg:Ga} \geq 1,8$) и отмечена зависимость процесса дегидратации и разложения от соотношения Mg:Ga. Так, для обогащенных Ga³⁺ гидроталькитов с Mg:Ga = 1,8 и 2,9 стадия разложения протекает сразу же после дегидратации, в то время как для обедненных Ga образцов Mg:Ga > 2,9 разделяется на две стадии. Протяженность стадий увеличивается с увеличением соотношения Mg:Ga (ТГ анализ). На ДТА кривых авторы также отметили появление эндотермического эффекта на первых двух стадиях потери массы, связанного с удалением физической воды и дегидратацией межслоевых пространств. Кроме того, отмечена следующая зависимость ДТА профилей от соотношения Mg:Ga. Для обогащенных Ga³⁺ образцов трудность в дегидратации авторы связывали с существованием диффузионных барьеров. Второй эндотермический пик на кривой ДТА при увеличении соотношения Mg:Ga смещается в сторону более высоких температур, перекрываясь с третьим пиком, что свидетельствует о наложении стадий дегидроксилирования и декарбонизации.

Авторами [93] методом *in situ* терморентгенографии было изучено терморазложение гидроталькита Mg—Ga с соотношениями Mg:Ga = 2:1 и 5:1. Было показано сходство с системой Mg—Al, так как наблюдаются те же эффекты смещения базальных пиков 003 и 006 при повышении температуры выше 100 °С. Посредством EXAFS спектроскопии было изучено изменение координации Ga³⁺ при повышении температуры от комнатной до 900 °С. Из полученных данных можно заключить, что Ga³⁺ при 500 °С находится в тетраэдрической координации.

Терморентгенографическое исследование поведения гидроталькита Mg—Ga показало [100], что при повышении температуры до 340 °С гидроталькит трансформируется в смешанный периклазоподобный оксид Mg—Ga со структурой NaCl. Рассчитанные значения параметра решетки *a* выше, чем для чистого MgO. Приведенный в статье график по изменению параметра решетки периклазоподобной фазы при увеличении температуры показал, что с 400 до 550 °С наблюдается небольшое снижение параметра, а выше 550 °С его незначительное увеличение. Однако эти изменения не такие кардинальные, как в случае гидроталькита Mg—Al.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ ОКСИДНЫХ ФАЗ ОКСИД Mg—Al

В большинстве работ, связанных с исследованием процесса термического разложения СДГ и с исследованием свойств, полученных в интервале 380—700 °С оксидов, описание структуры оксида сводится либо к MgO (периклаз, структурный тип NaCl, пространственная группа *Fm3m*), либо к периклазоподобной структуре, модифицированной Al³⁺ [101—107].

В работе [34] при рассмотрении оксида как периклазоподобного определена зависимость параметра решетки *a* и размеров кристаллитов. Показано, что в интервале температур 300—500 °С наблюдается уменьшение параметра, однако этот факт авторами не комментируется, а в интервале 500—700 °С значение параметра практически одинаковое (4,174 Å). Выше 700 °С параметр решетки увеличивается и при 1000 °С достигает значения, характерного для чистого MgO (4,214 Å). Кроме того, при 1000 °С на рентгенограммах присутствуют четкие пики шпинели MgAl₂O₄. Размеры кристаллитов периклазоподобного оксида Mg(Al)O_x ниже 800 °С меньше 50 Å, причем это значение меньше, чем для чистого MgO, полученного при этих же температурах из Mg(OH)₂. Выше 800 °С размер кристаллитов резко увеличивается. Автор отмечает, что изменения параметра решетки и размеров кристаллитов имеют схожую тенденцию, и связывает это с влиянием ионов алюминия в структуре MgO на рост кристаллов. Ссылаясь на данные EXAFS, авторы [76] предполагают, что уменьшение параметров решетки связано с образованием твердого раствора Mg_{1-x}Al_{2x/3}O, в котором ионы Mg²⁺ находятся в октаэдрах (как в периклазе), а ионы Al³⁺ занимают тетраэдрические позиции. В [108] установлено, что увеличение соотношения Mg:Al > 3 в исходных образцах ведет к образованию фазы инверсной шпинели с избытком алюминия при прокаливании уже при 600 °С.

В работе [72], на которую очень часто ссылаются авторы в статьях последних лет, рассматриваются две возможные модели структуры для прокаленного при 500 °С гидроталькита Mg—Al: с избыточным кислородом, находящимся в межузельных позициях (the oxygen interstitial model) Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} и с катионными вакансиями Mg_{(1-x)/(2+x)}Al_{2x/(2+x)}□_{x/(2+x)}O. Авторы сравнивают плотность, определенную пикнометрически, с рассчитанными значениями для двух моделей. Наилучшее согласие измеренной плотности с рассчитанными значениями наблюдали для модели с катионными вакансиями. Такую же модель рассматривали в работе [94]. Однако уточнение структуры методом Ритвельда показало недостаточно хорошие значения факторов достоверности, что авторы связывали с плохой кристалличностью образца.

Следует отметить, что дифракционная картина оксида Mg(Al)O_x, помимо пиков периклазоподобной фазы с меньшими по сравнению с MgO межплоскостными расстояниями, содержит широкий дополнительный пик с расстоянием *d* = 2,53—2,56 Å (рис. 3).

В [109] высказывается предположение, что широкое гало в области 2θ = 35,5° (*d* = 2,53 Å) можно связать с присутствием остатков гидроталькита. Есть мнение, что в образце, синтезированном методом низкотемпературного осаждения, при температуре прокаливании 400 °С при-

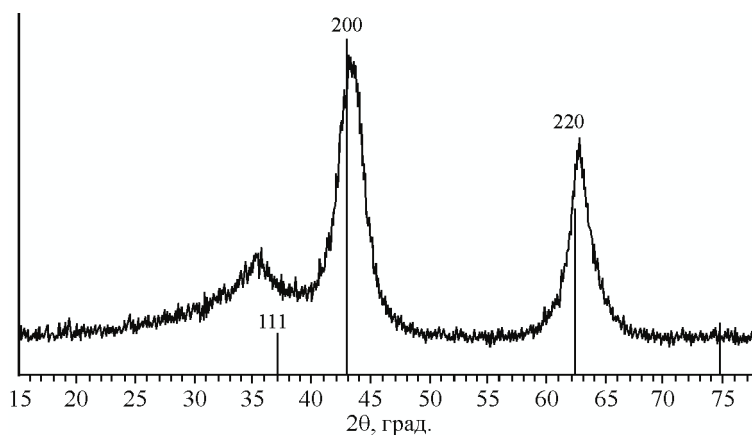


Рис. 3. Типичная порошковая рентгеновская дифракционная картина оксидной фазы $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}_x$ ($T_{\text{пр}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$)

существует $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [110]. В [47] структуру смешанного оксида, полученного прокаливанием гидроталькита с соотношением $\text{Mg}:\text{Al} = 3:1$ при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, полагают как состоящую из двух оксидов: MgO и аморфного Al_2O_3 . В работах [111—113] дополнительный пик ($d = 2,56 \text{ \AA}$), не относящийся к структуре MgO , был рассмотрен как пик 311 шпинели MgAl_2O_4 , хотя данный пик соответствует межплоскостному расстоянию $d = 2,437 \text{ \AA}$. Было предположено, что увеличение межплоскостного расстояния связано с тем, что полученная шпинель Mg—Al инверсна. В работе [114], опираясь на данные ПЭМВР и рентгеновской дифракции, рассматривали структуру прокаленного при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ гидроталькита как состоящую из маленьких доменов $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ($\sim 5 \text{ нм}$). Эти домены, по мнению авторов, вызывают уширение пиков на дифрактограммах, а формирование разупорядоченных связей, вызванных неидеальной упаковкой катионных слоев в направлении [111], может приводить к увеличению межслоевого расстояния d_{111} , смещая пик 111 в сторону меньших углов.

Авторы [115] одними из первых присутствующие на дифрактограмме прокаленного гидроталькита рефлексы, включая дополнительный пик, отнесли к одной шпинелеподобной фазе. Известно, что в структуре шпинели, так же как и в структуре периклаза, кислородная подрешетка представляет собой кубическую плотнейшую упаковку, которая образует N октаэдрических пустот и $2N$ тетраэдрических, где N — количество анионов. Периклаз в направлении плотнейшей упаковки представляет последовательность слоев октаэдров. В шпинели идет чередование октаэдрических слоев и смешанных октаэдро-тетраэдрических слоев. Было выполнено уточнение структуры методом Ритвельда при рассмотрении двух моделей в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$, характерной для шпинелей. В первой модели уточняли заполнение только октаэдрических позиций; во второй модели предполагали, что доля катионов мигрировала из октаэдрических в тетраэдрические позиции. Следует отметить, что если рассматривать структуру MgO в пространственной группе $Fd\bar{3}m$, то должны быть полностью заняты октаэдрические позиции $16c$ и $16d$. Для шпинели характерно заполнение октаэдрических позиций $16d$ и тетраэдрических позиций $8a$. Первая модель недостаточно хорошо описывала соотношение интенсивностей пиков 200 и 220 периклаза, а также дополнительный пик на $2\theta = 35,5^\circ$. В то же время модель с катионами в тетраэдрических позициях лучше описывала соотношение интенсивностей пиков 200 и 220, а также положение дополнительного пика, но не описывала его ширину. Авторы предположили, что это несоответствие может быть связано с присутствием с одной стороны беспорядка, вносимого диффузией катионов из октаэдров в тетраэдры, а с другой — с присутствием, помимо рассмотренной менее разупорядоченной, дополнительной, более разупорядоченной шпинелеподобной фазы с избытком магния. Тетраэдрически координированные катионы, по мнению авторов, могут относиться как к нестехиометрической магний-алюминиевой фазе (nonstoichiometric magnesium aluminate-type phase) с избытком магния, так и могут быть включены в структуру допированного алюминием MgO , как при рассмотрении мо-

дели 2. Таким образом, рассматриваемая авторами модель структуры смешанного оксида не являлась однофазной. Несмотря на достаточно неплохое соответствие предложенной модели экспериментальным данным в области пика на $2\theta = 35,5^\circ$, на модельной дифрактограмме наблюдали появление дополнительных рефлексов, отсутствующих на экспериментальной рентгенограмме. В [93] по данным ЯМР ^{27}Al наблюдали присутствие небольшого количества Al^{3+} в тетраэдрах, поэтому структура оксида Mg—Al также была рассмотрена как шпинелеподобная.

Так как по данным рентгеновской дифракции практически невозможно различить ионы Mg^{2+} и Al^{3+} , в [92] для исследования структуры оксида Mg—Al ($\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 2,5:1$) использовали дифракцию нейтронов. Была исследована структура смешанного оксида, полученного прокаливанием гидроталькита Mg—Al при 650°C . Рассматривали несколько моделей: (1) на основе структуры периклаза (MgO) в рамках пространственной группы $Fm\bar{3}m$; (2) двухфазная система, в которой существуют MgO и MgAl_2O_4 ; (3) модель на основе структуры шпинели в пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Тем самым авторы поддержали идею, предложенную в работе [115]. Рассматривая сходства структуры шпинели MgAl_2O_4 и периклаза MgO , авторы предположили, что образующийся нестехиометрический смешанный оксид есть промежуточная структура между шпинелью и периклазом. Авторы протестировали возможности нахождения катионов в разных позициях. Было установлено, что при рассмотрении структуры смешанного оксида как шпинелеподобной существует определенная доля катионных вакансий в позициях $16d$. Тетраэдрические позиции $8a$ частично заполнены катионами Mg^{2+} . Однако авторы не обнаружили присутствие катионов Al^{3+} в тетраэдрических позициях. Авторы [74] разделяют точку зрения авторов [92] о шпинелеподобном характере структуры смешанного оксида Mg—Al , но с присутствием тетраэдрически координированных катионов алюминия.

Шпинелеподобный характер структуры также был предложен в работе [116]. Исследовался оксид, полученный прокаливанием нитратсодержащего гидроталькита Mg—Al ($\text{Mg}:\text{Al} = 3:1$) при 890°C в токе азота. С помощью моделирования дифракционных картин по программе DIFFaX+ было показано, что оксид представляет собой дефектную шпинель, состоящую из периклазоподобных октаэдрических слоев, заполненных Mg^{2+} , и шпинельных смешанных октаэдро-тетраэдрических со статистическим заполнением 0,25 октаэдров и тетраэдров ионами Al^{3+} . При создании шпинельных слоев авторы стартовали от структуры MgO . Предложенная модель рассматривала процесс разложения гидроталькита следующим образом: при повышении температуры происходит выход ионов алюминия из бруситоподобных слоев в тетраэдрические позиции шпинельных слоев. Таким образом, периклазоподобные октаэдрические слои наследуют структуру октаэдрических бруситоподобных слоев исходного гидроталькита, в то время как шпинельные слои образуются в межслоевом пространстве.

ОКСИД Ni—Al

Впервые модель структуры прокаленного гидроталькита Ni—Al была описана авторами [117]. Согласно данной модели, прокаленный гидроталькит Ni—Al представляет собой двухфазную систему, состоящую из NiO , допированного ионами Al^{3+} , и отдельных частиц оксида никеля. Позднее, авторы [118] рассматривали однофазную метастабильную модель структуры NiO , допированного алюминием.

В работе [96] прокаленный гидроталькит Ni—Al рассматривался как трехфазная система: NiO , Al_2O_3 , допированный никелем, и шпинелеподобная структура, которая, как считают авторы, играет главную роль в термостабильности смешанного оксида и может быть представлена либо как декорирующая частицы NiO , либо как играющая роль подложки для частиц NiO . В более поздней работе этих авторов [119] фазовый состав был уточнен: NiO , который, вероятно, содержит небольшую долю Al^{3+} ; квазиаморфная шпинелеподобная фаза, которая декорирует поверхность частиц NiO и/или играет роль их подложки и допированный никелем оксид алюминия, который привит ("grafted") на шпинелеподобную фазу.

При исследовании структуры оксида Ni—Al авторы [115] применили процедуру выщелачивания для разделения оксида никеля от фазы, обогащенной Al^{3+} . Концентрация Al^{3+} в раство-

ре NaOH достигала плато после 2 ч выщелачивания при 90 °С. Количество Al^{3+} , сохраняющегося в выщелоченном смешанном оксиде, не зависело от объема щелочи. Было установлено, что две трети Al^{3+} удаляется из оксида и попадает в раствор. При этом концентрация Ni^{2+} в растворе была очень низкой. Авторы не исключают осаждение гидроксида никеля на смешанный оксид при выщелачивании. Возможной причиной низкой концентрации катионов Ni^{2+} в выщелоченном растворе авторы назвали низкую растворимость гидроксида никеля при pH = 14. Дополнительное исследование методом EXAFS показало, что Al^{3+} , попадающий в раствор, относится к фазе, обогащенной Al^{3+} , которая незначительно допирована Ni^{2+} . ЯМР ^{27}Al исследование образцов оксидов Ni—Al до и после выщелачивания показало, что происходит снижение соотношения интенсивностей Al_{IV}/Al_{VI} с 0,70 до 0,59.

В работе [120] предложена структурная модель для описания свойств прокаленного оксида Ni—Al. Полученный при температурах прокаливания 350—800 °С оксид можно рассматривать как состоящий из трех фаз: 1) NiO, вероятно, содержащую небольшую долю ионов Al; 2) шпинелеподобной фазы, которая по данным РФЭС расположена на поверхности NiO; 3) оксида алюминия, допированного ионами Ni^{2+} , вероятно, "привитого" на шпинелеподобную фазу. Оксид алюминия легко удаляется NaOH, что значительно изменяет удельную поверхность образцов, но не влияет на термическую стабильность NiO. Нестехиометричная шпинелеподобная фаза, по всей видимости, препятствует росту и спеканию кристаллитов NiO [120].

В работе [97] с применением данных ИК, УФ спектроскопических методов и ТПВ H_2 исследовали структуру оксида Ni—Al с разными соотношениями катионов — Ni:Al = 0,5÷3. ИК спектры прокаленных при 500 °С образцов с низким содержанием алюминия показали, что фаза NiO (полоса поглощения при 460 cm^{-1}) является доминирующей, количество которой увеличивается при увеличении соотношения Ni:Al, а катионы Al^{3+} расположены в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, как в зарождающемся оксиде алюминия (полоса поглощения при 800 cm^{-1}). При высоких содержаниях Al^{3+} (Ni:Al = 0,5) возможно существование структуры, близкой к $\gamma-Al_2O_3$, со связанными октаэдрами AlO_6 и связанными тетраэдрами AlO_4 , а также структуры со связанными октаэдрами AlO_6 , характерными для никель-алюминиевой шпинели с локальным упорядочением. По данным УФ спектроскопии было установлено присутствие Ni^{2+} в тетраэдрическом окружении (полоса 15400 cm^{-1}), которое было отнесено к Ni^{2+} в структуре Al_2O_3 , и присутствие Ni^{2+} в октаэдрах, которое было отнесено к фазе NiO.

Имеется единственная работа [92], найденная в литературе, в которой при проведении структурных исследований смешанного оксида Ni—Al рассматривалась модель однофазного объекта в приближении шпинелеподобной структуры. При уточнении Ритвельда было протестировано несколько моделей: (1) в пространственной группе $Fm\bar{3}m$; (2) двухфазная модель NiO и $NiAl_2O_4$; (3) модель гексагонально искаженной структуры NiO [121]; (4) в рамках пространственной группы шпинели $Fd\bar{3}m$. Наилучшие результаты были получены для последней модели. Уточнение показало присутствие вакансий в позиции 16d, полное заполнение катионами Ni^{2+} позиции 16c и частичное заполнение позиции 8a катионами Al^{3+} .

В одной из недавних работ [98] структура оксида, полученного прокаливанием гидроталькита Ni—Al при температурах 500, 600 и 900 °С исследовалась методами ИК, УФ спектроскопии, ТПВ H_2 . Было установлено, что при 500 °С присутствует в основном фаза NiO и аморфная фаза, обогащенная Al^{3+} , с катионами Ni^{2+} в тетраэдрических позициях. При 600 °С снижается заселенность решетки NiO катионами Ni^{2+} и увеличивается их диффузия в обогащенную Al^{3+} фазу в тетраэдрические позиции. Увеличение температуры до 900 °С приводит к еще большему снижению заселенности катионных позиций в структуре NiO, а также к образованию фаз инверсной и нормальной шпинелей $NiAl_2O_4$ при увеличении заселенности тетраэдрических позиций в этих структурах.

Несмотря на различие предлагаемых моделей, в литературе все равно встречаются современные работы, в которых структуру оксида Ni—Al рассматривают просто как плохо окристаллизованный NiO [105, 122, 123].

ОКСИД Mg—Ga

Выполненное авторами [115] исследование структуры смешанного оксида, полученного прокаливанием гидроталькита Mg—Al, позволило им применить подобные модели к описанию структуры оксида Mg—Ga (Mg:Ga = 3:1). Структура оксида Mg—Ga рассматривалась как дефектная шпинель, в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Уточнение заселенностей позиций по модели, в которой катионы Mg^{2+} и Ga^{3+} могут располагаться только в октаэдрах, показало несоответствие соотношения интенсивностей пиков 200 и 220 экспериментальной и расчетной рентгенограмм. Лучшее соответствие было достигнуто при заполнении 1/3 тетраэдрических позиций катионами Ga^{3+} . Однако, для оксидов Mg—Ga авторы не привели экспериментальные и рассчитанные рентгенограммы, а также факторы достоверности, что не дает возможности оценить качество уточнения. Дополнительные исследования методом EXAFS, выполненные авторами, показали присутствие ионов Ga^{3+} не только в тетраэдрических, но и небольшое его содержание в октаэдрических позициях. Кроме того, с высокой вероятностью предполагалось существование второй оксидной фазы, обогащенной ионами Ga^{3+} . Позднее, используя данные EXAFS и метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), авторы [93] рассмотрели структуру оксида как плотнейшую кубическую упаковку из атомов кислорода с ионами Ga^{3+} в тетраэдрических и Mg^{2+} в октаэдрических позициях. Параметр решетки $a = 8,502 \text{ \AA}$ был рассчитан из данных рентгеновской дифракции. Расстояние Ga—O в первой координационной сфере было сверено с данными EXAFS и соответствовало $1,89 \text{ \AA}$. Рассчитанные из данных EXAFS расстояния Ga—O и Ga—Mg соответствовали расстояниям в структуре шпинели, однако расстояния Ga—Ga по такой модели не были найдены. Они были заменены расстояниями $r_1 = 3,01 \text{ \AA}$, $r_2 = 4,76 \text{ \AA}$, $r_3 = 5,21 \text{ \AA}$ и координационными числами $KЧ_1 = 3$, $KЧ_2 = 3$, $KЧ_3 = 4$. Было предложено рассматривать смешанный оксид Mg—Ga как структуру со случайным распределением катионов и с высокой концентрацией Ga^{3+} в тетраэдрических пустотах. Этим авторы объяснили такие короткие расстояния между соседними тетраэдрическими центрами, не характерные для шпинели. Однако вид кривых РРЭП, рассчитанных из предложенной модели, плохо соответствует экспериментальным данным.

В работе [47] структуру смешанного оксида Mg—Ga, полученного прокаливанием гидроталькита с соотношением Mg:Ga = 3:0,84 при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, полагали как состоящую из двух оксидов — MgO и аморфного Ga_2O_3 . Данные ЯМР ^{71}Ga , приведенные в статье, показали, что для исходного гидроталькита Mg—Ga наблюдается только один резонанс, характерный для химического сдвига Ga^{3+} в октаэдрическом окружении, а после прокаливания при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается только сигнал, соответствующий химическому сдвигу Ga^{3+} в тетраэдрическом окружении.

В работе [124] показано, что прокаливание гидроталькита Mg—Ga (Mg:Ga = 8,1) при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию неупорядоченного оксида $Mg_{0,66}Ga_{0,22}\square_{0,11}O$ [$Mg_6Ga_2\square O_9$] со структурным типом NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературных данных показал, что, как правило, слоистые двойные гидроксиды (СДГ), синтезированные методом соосаждения, дефектны, что приводит к появлению на рентгенограммах асимметричных искажений пиков в области средних углов дифракции ($2\theta: 35\div 55^\circ$). Однако в литературе нет единого мнения по поводу дефектной структуры гидроксидов. В большинстве работ дефекты упаковки для карбонатсодержащих СДГ рассматриваются как срастание ромбоэдрического $3R_1$ и гексагонального $2H_1$ политипов. Также есть мнение, что происходит срастание $3R_1$ и $3R_2$ политипов. Кроме того, следует отметить, что не найдено работ, в которых выполнен систематический анализ по влиянию соотношения двухвалентных и трехвалентных катионов на дефектную структуру исходных гидроксидов.

Процесс терморазложения гидроталькитов Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al протекает в несколько стадий. Как следует из литературных данных, первая стадия — дегидратация — приводит к появлению дегидратированной фазы при температурах $200\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$. В литературе эта фаза также называется как Фаза II или как Метагидроталькит В. Вторая и третья стадии — дегидроксилирование и декарбонизация — для гидроталькитов Mg—Al и Mg—Ga проходят по-

следовательно, а в системе Ni—Al эти две стадии терморазложения не разделяются по температуре. Показанное в ряде работ моно- и бидентантное связывание карбонат-ионов с бруситоподобными слоями должно приводить к перестройке структуры дегидратированной фазы. Однако в литературе нет никакой информации по этому вопросу. Возможно, это связано с тем, что в литературе нет единого мнения по поводу структурного устройства дегидратированной фазы. Суммируя литературные данные, можно заключить, что дегидратированная фаза высокодефектна в том смысле, что нет строгого чередования бруситоподобных слоев. Также остается открытым вопрос, происходит ли диффузия катионов в межслоевое пространство при удалении оттуда молекул воды и дальнейшем терморазложении, а также происходит ли их закрепление в межслоевом пространстве.

Очевидно, что диффузия катионов влияет на фазовый состав и структуру смешанных оксидов, полученных из гидроталькитов в интервале температур 350—700 °С. Мнения по этому вопросу в литературе очень сильно расходятся. Имеется в виду, происходит ли в процессе терморазложения расслоение систем Mg—Al, Mg—Ga и Ni—Al с образованием нескольких оксидных фаз, либо система остается однофазной, но с очень дефектной структурой, отличной и от структуры NaCl и от структуры шпинели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // *Catalysis Today*. – 1991. – **11**, – P. 173 – 301.
2. Frost R. L., Musumeci A.W. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – **302**, № 1. – P. 203 – 206.
3. Theiss F. L., Palmer S.J., Ayoko G.A., Frost R.L. // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. – 2012. – **107**. – P. 1123 – 1128.
4. Романова И. В., Лозовский А. В., Стрелко В. В. // *Химия и технология воды*. – 2005. – **27**, № 4. – С. 313 – 320.
5. Тарасевич Ю. И., Климова Г. М. // *Химия и технология воды*. – 2006. – **28**, № 2. – С. 107 – 116.
6. Марченко Л.А., Боковицова Т.Н., Белоголов Е.А., Марченко А.А. // *Экология и промышленность России*. – 2010. – **1**. – С. 57 – 59.
7. Боковицова Т.Н., Новоселецкая О.В., Шабанов А.С. // *Электрон. жур. "Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем"*. – 2007. – **3**.
8. Rives V., Ulibarri M.A. // *Coordinat. Chem. Rev.* – 1999. – **181**. – P. 61 – 120.
9. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Лихолобов В.А. // *Журн. Сибир. Федерал. ун-та. Сер. Химия*. – 2012. – **4**, № 5. – С. 361 – 375.
10. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Казаков М.О., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. – 2013. – **54**, № 4. – С. 533 – 539.
11. Kovanda F., Maryšková Z., Kovář P. // *J. Solid State Chem.* – 2011. – **184**, N 12. – P. 3329 – 3335.
12. Li F., Duan X., In X. Duan. *Applications of layered double hydroxides. Structure and bonding* Vol. 119. / D.G. Evans. – New York, USA: Springer, 2006. – P. 193 – 223.
13. Лукашин А.В., Чернышева М.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. // *Докл. АН*. – 2003. – **388**, № 2. – С. 200 – 204.
14. Бутенко Э. О., Абросимова Г. Е., Аронин А. С., Биш Д., Капустина Е. В., Капустин А. Е. // *Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту : зб. наук. праць*. – 2009. – **19**. – С. 307 – 311.
15. Tsyganok A. I., Inaba M., Tsunoda T., Suzuki K., Takehira K., Hayakawa T. // *Appl. Catalys. A.: General*. – 2004. – **275**. – P. 149 – 155.
16. Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Доронин В.П., Зайковский В.И., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ*. – 2011. – **52**, № 6. – С. 899–909.
17. Abelló S., Verboekend D., Bridier B., Pérez-Ramírez J. // *J. Catalys.* – 2008. – **259**, N 1. – P. 85 – 95.
18. Gabrovská M., Evdreva-Kardjieva R., Crisan D., Tzvetkov P., Shopska M., Shtereva I. // *React. Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2012. – **105**. – P. 79 – 99.
19. Palomares A.E., Uzca'tegui A., Corma A. // *Catalys. Today*. – 2008. – **137**. – P. 261 – 266.
20. Sychev M., Prihod'ko R., Erdmann K., Mangel A., van Santen R.A. // *Appl. Clay Sci.* – 2001. – **18**. – P. 103 – 110.
21. Matei A., Birjega R., Nedelcea A., Vlad A., Colceag D., Ionita M. D., Luculescu C., Dinescu M., Zavoianu R., Pavel O.D. // *Appl. Surface Sci.* – 2011. – **257**, N 12. – P. 5308 – 5311.
22. Gursky J.A., Blough S.D., Luna C., Gomez C., Luevano A.N., Gardner E.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 8376 – 8377.
23. Zhang Y. Z.F., Lu Y., Chen T., Yang L. // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2010. – **71**, N 4. – P. 604 – 607.

24. *Hibino T., Kobayashi M.* // *J. Mater. Chem.* – 2005. – **15**. – P. 653 – 656.
25. *Meng-Qiang Zhao Q.Z., Jia-Qi Huang, Jing-Qi Nie, Fei Wei.* // *Carbon.* – 2010. – **48**. – P. 3260 – 3270.
26. *Allmann R., Jepsen H.P.* // *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* – 1969. – S. 544 – 551.
27. *Аракчеева А. В.* // *Кристаллография.* – 1996. – **41**, № 6. – С. 1024 – 1034.
28. *Елисеев А.А., Лукашин А.А., Вертегел А.А., Тарасов В.П., Третьяков Ю.Д.* // *Докл. АН.* – 2002. – **387**, № 6. – С. 777 – 781.
29. *Evance D. G., Slade R. T.* Structural aspects of layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxides.* Vol. 119. – Berlin, Germany: Springer – Verlag Heidelberg, 2006. – P. 1 – 87.
30. *Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.* // *Научн. Ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2008. – **7**, № 47. – С. 96 – 100.
31. *Alberti G., Costantino U.* Two- and Three-Dimensional Inorganic Networks // *Solid State Supramolecular Chemistry.* Vol. 7. / G.B.T. Alberti – Oxford UK: Pergamon, Elsevier Science LTD Press., 1996.
32. *López-Salinas E., García-Sánchez M., Ramón-García M.L., Schifter I.* // *J. Porous mater.* – 1996. – **3**, N 3. – P. 169 – 174.
33. *C. Carteret B.G., Ruby C.* // *Solid State Sci.* – 2011. – **13**. – P. 146 – 150.
34. *Miyata S.* // *Clays and clay minerals.* – 1980. – **28**, N 1. – P. 50 – 56.
35. *Bellotto M. R.B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E. A.* // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**, N 20. – P. 8527 – 8534.
36. *Solin S.A., Hines D.R., Seidler G.T., Treacy M.M.J.* // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1996. – **57**, N 6-8. – P. 1043 – 1048.
37. *Newman S.P., Jones W., O'Connor P., Stamires D.N.* // *J. Mater. Chem.* – 2002. – **12**, N 2. – P. 153 – 155.
38. *Hines D.R., Seidler G.T., Treacy M.M.J., Solin S.A.* // *Solid State Commun.* – 1997. – **101**, N 11. – P. 835 – 839.
39. *Bookin A.S., Drits V.A.* // *Clays and clay minerals.* – 1993. – **41**, N 5. – P. 551 – 557.
40. *Bookin A.S., Cherkashin V.I., Drits V.A.* // *Clays and clay minerals.* – 1993. – **41**, N 5. – P. 558 – 564.
41. *Budhysutanto W.N., Hendrikx R.W.A., Kramer H.J.M.* // *Appl. Clay Sci.* – 2011. – **54**, N 1. – P. 374 – 380.
42. *Budhysutanto W.N., van Agterveld D., Schomaker E., Talma A.G., Kramer H.J.M.* // *Appl. Clay Sci.* – 2010. – **48**, N 1 – 2. – P. 208 – 231.
43. *Budhysutanto W.N., Cains P.W., van Rosmalen G.M., Kramer H.J.M.* // *Appl. Clay Sci.* – 2012. – **62-63**. – P. 27 – 31.
44. *Pausch I., Lohse H.H., Schuermann K., Allmann R.* // *Clays and clay minerals.* – 1986. – **34**, N 5. – P. 507 – 510.
45. *López-Salinas E., García-Sánchez M., Montoya J.A., Acosta D.R., Abasolo J.A., Schifter I.* // *Langmuir.* – 1997. – **13**, N 17. – P. 4748 – 4753.
46. *Grand L.-M., Palmer S., Frost R.* // *J. Thermal Analys. Calorimetry.* – 2010. – **101**, N 1. – P. 195 – 198.
47. *Aramendía M.A., Borau V., Jiménez C., Marinas J.M., Ruiz J.R., Urbano F.J.* // *Mater. Lett.* – 2000. – **46**, N 6. – P. 309 – 314.
48. *Pfeiffer H., Martínez-dlCruz L., Lima E., Flores J., Vera M.A., Valente J.S.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – **114**, N 18. – P. 8485 – 8492.
49. *Frost R.L., Palmer S.J., Grand L.-M.* // *J. Raman Spectroscopy.* – 2010. – **41**, N 7. – P. 791 – 796.
50. *Kovanda F., Rojka T., Bezdička P., Jirátková K., Obalová L., Pacultová K., Bastl Z., Grygar T.* // *J. Solid State Chem.* – 2009. – **182**, N 1. – P. 27 – 36.
51. *Solin S.A., Hines D., Yun S.K., Pinnavaia T.J., Thorpe M.F.* // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1995. – **182**, N 1-2. – P. 212 – 220.
52. *Young R.A.* The Rietveld Method. – New York: Oxford University Press, 1993.
53. *Rietveld H.M.* // *Appl. Crystall.* – 1969. – **2**. – P. 65 – 71.
54. *Shukaev I.L., Pospelov A.A., Gannochenko A.A.* // *J. Solid State Chem.* – 2007. – **180**, N 8. – P. 2189 – 2193.
55. *Балаев Д.А., Булавченко О.А., Дубровский А.А., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Шайхутдинов К.А.* // *Физика твердого тела.* – 2013. – **55**, № 7. – С. 1304 – 1309.
56. *Кардаш Т.Ю., Плясова Л.М., Бондарева В.М., Шмаков А.Н.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 4. – С. 688 – 694.
57. *Treacy M.M.J., Newsam J.M., Deem M.W.* // *Proceed. Royal Soc. London. Ser. A: Mathematical and Physical Sciences.* – 1991. – **433**, N 1889. – P. 499 – 520.
58. *Leoni M., Gualtieri A.F., Roveri N.* // *J. Appl. Crystallography.* – 2004. – **37**, N 1. – P. 166 – 173.
59. *Черепанова С.В., Тсыбуля С.В.* // *Mater. Sci. Forum.* – 2004. – **443**, N 4. – P. 87 – 90.
60. *Шеффер К.И., Черепанова С.В., Цыбуля С.В., Исупов В.П., Мороз Э.М.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 4. – С. 685 – 695.

61. Шеффер К.И., Черепанова С.В., Мороз Э.М., Герасимов Н.Ю., Цыбуля С.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 145 – 155.
62. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. // Phys. Rev. B. – 2008. – **77**, N 2, – P. 024112.
63. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. // Zeitschrift für Kristallographie Suppl. – 2006. – **23**. – S. 155 – 160.
64. Radha A.V., Vishnu Kamath P., Subbanna G.N. // Mater. Res. Bulletin. – 2003. – **38**, N 5. – P. 731 – 740.
65. Delmas C., Tessier C. // J. Mater. Chem. – 1997. – **7**, N 8. – P. 1439 – 1443.
66. Ramesh T.N., Jayashree R.S., Kamath P.V. // Clays and clay minerals. – 2003. – **51**, N 5. – P. 570 – 576.
67. Leont'eva N.N., Cherepanova S.V., Drozdov V.A., Bel'skaya O.B., Tsybulya S.V., Stepanova L.N. // Theor. Experim. Chem. – 2012. – **48**, N 4. – P. 278 – 282.
68. Drits V.A., Bookin A.S. Crystal structure and X-ray identification of layered double hydroxides // Layered Double Hydroxides: Present and Future V. Rives. – New York: Nova Science, 2001. – P. 39 – 92.
69. Thomas G.S., Rajamathi M., Kamath P.V. // Clays and clay minerals. – 2004. – **52**, N 6. – P. 693 – 699.
70. Radha A.V., Shivakumara C., Kamath P.V. // Clays and clay minerals. – 2005. – **53**, N 5. – P. 520 – 527.
71. Britto S., Thomas G.S., Kamath P.V., Kannan S. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**, N 25. – P. 9510 – 9515.
72. Sato T., Kato K., Endo T., Shimada M. // Reactiv. Solids. – 1986. – **2**, N 3. – P. 253 – 260.
73. Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A. // Reactiv. Solids. – 1988. – **5**, N 2-3. – P. 219 – 228.
74. Tichit D., Bennani M.N., Figueras F., Ruiz J.R. // Langmuir. – 1998. – **14**, N 8. – P. 2086 – 2091.
75. Hibino T., Tsunashima A. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, N 12. – P. 4055 – 4061.
76. Millange F., Walton R.I., O'Hare D. // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 7. – P. 1713 – 1720.
77. Ulibarri M.A., Pavlovic I., Barriga C., Hermosin M.C., Cornejo J. // Appl. Clay Sci. – 2001. – **18**, N 1-2. – P. 17 – 27.
78. Prikhod'ko R.V., Sychev M.V., Astrelin I.M., Erdmann K., Mangel A., van Santen R.A. // Russ. J. Appl. Chem. – 2001. – **74**, N 10. – P. 1621 – 1626.
79. Stanimirova T., Kirov G. // Appl. Clay Sci. – 2003. – **22**, N 6. – P. 295 – 301.
80. Delorme F., Seron A., Bizi M., Jean-Prost V., Martineau D. // J. Mater. Sci. – 2006. – **41**, N 15. – P. 4876 – 4882.
81. Stanimirova T., Balek V. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2008. – **94**, N 2. – P. 477 – 481.
82. Mokhtar M., Inayat A., Ofili J., Schwieger W. // Appl. Clay Sci. – 2010. – **50**, N 2. – P. 176 – 181.
83. Pfeiffer H., Lima E., Lara V.C., Valente J.S. // Langmuir. – 2009. – **26**, N 6. – P. 4074 – 4079.
84. Iyi N., Fujii K., Okamoto K., Sasaki T. // Appl. Clay Sci. – 2007. – **35**, N 3-4. – P. 218 – 227.
85. Węgrzyn A., Rafalska-Łasocha A., Majda D., Dziembaj R., Papp H. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – **99**, N 2. – P. 443 – 457.
86. Stanimirova T., Vergilov I., Kirov G., Petrova N. // J. Mater. Sci. – 1999. – **34**, N 17. – P. 4153 – 4161.
87. Yang W., Kim Y., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T. // Chem. Engineer. Sci. – 2002. – **57**, N 15. – P. 2945 – 2953.
88. Pérez-Ramírez J., Abelló S., van der Pers N.M. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**, N 9. – P. 3642 – 3650.
89. Kanazaki E. // Solid State Ion. – 1998. – **106**, N 3-4. – P. 279 – 284.
90. Kanazaki E. // Inorgan. Chem. – 1998. – **37**, N 10. – P. 2588 – 2590.
91. Kanazaki E. // Mater. Res. Bull. – 1998. – **33**, N 5. – P. 773 – 778.
92. Gazzano M., Kagunya W., Matteuzzi D., Vaccari A. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 23. – P. 4514 – 4519.
93. Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaïm E. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 20. – P. 8535 – 8542.
94. Thomas G.S., Radha A.V., Kamath P.V., Kannan S. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 25. – P. 12365 – 12371.
95. Costa D.G., Rocha A.B., Souza W.F., Chiaro S.S.X., Leitão A.A. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**, N 25. – P. 13679 – 13687.
96. Clause O., Rebours B., Merlen E., Trifiró F., Vaccari A. // J. Catalysis. – 1992. – **133**, N 1. – P. 231 – 246.
97. Jitianu M., Bălăsoiu M., Marchidan R., Zaharescu M., Crisan D., Craiu M. // Internat. J. Inorgan. Mater. – 2000. – **2**, N 2-3. – P. 287 – 300.
98. Smoláková L., Čapek L., Botková Š., Kovanda F., Bulánek R., Pouzar M. // Topics in Catalysis. – 2011. – **54**, N 16-18. – P. 1151 – 1162.
99. Lopez-Salinas E., Torres-Garcia E., García-Sánchez M. // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – **58**, N 6. – P. 919 – 925.
100. Johnsen R.E., Wu Q., Sjøstad A.O., Vistad Ø.B., Krumeich F., Norby P. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**, N 43. – P. 16733 – 16739.

101. Shen J., Tu M., Hu C. // *J. Solid State Chem.* – 1998. – **137**, N 2. – P. 295 – 301.
102. Velu S., Shah N., Jyothi T.M., Sivasanker S. // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 1999. – **33**, N 1-3. – P. 61 – 75.
103. Gennequin C., Cousin R., Lamonier J.F., Siffert S., Aboukaïs A. // *Catalys. Commun.* – 2008. – **9**, N 7. – P. 1639 – 1643.
104. Palomares A.E., Uzcátegui A., Corma A. // *Catalysis Today.* – 2008. – **137**, N 2-4. – P. 261 – 266.
105. Klemkaite K., Prosycevas I., Taraskevicius R., Khinsky A., Kareiva A. // *Central Europ. J. Chem.* – 2011. – **9**, N 2. – P. 275 – 282.
106. Meloni D., Sini M.F., Cutrufello M.G., Monaci R., Rombi E., Ferino I. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2012. – **108**, N 2. – P. 783 – 791.
107. Тимошенко Т.Г., Косоруков А.А., Пишико Г.Н., Гончарук В.В. // *Химия и технология воды.* – 2009. – **31**, № 4. – С. 437 – 447.
108. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Черепанова С.В., Талзи В.П., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // *Изв. АН Сер. хим.* – 2013. – **11**. – С. 2349 – 2361.
109. Labajos F.M., Rives V., Ulibarri M.A. // *J. Mater. Sci.* – 1992. – **27**, N 6. – P. 1546 – 1552.
110. Valcheva-Traykova M.L., Davidova N.P., Weiss A.H. // *J. Mater. Sci.* – 1993. – **28**, N 8. – P. 2157 – 2162.
111. Theo Kloprogge J., Frost R.L. // *Appl. Catalysis A: General.* – 1999. – **184**, N 1. – P. 61 – 71.
112. Kloprogge J.T., Hickey L., Frost R.L. // *Appl. Clay Sci.* – 2001. – **18**, N 1-2. – P. 37 – 49.
113. Wajler A., Tomaszewski H., Drożdż-Cieśla E., Węglarz H., Kaszkur Z. // *J. Europ. Ceramic Soc.* – 2008. – **28**, N 13. – P. 2495 – 2500.
114. Roelofs J.C.A.A., van Bokhoven J.A., van Dillen A.J., Geus J.W., de Jong K.P. // *Chem. Europ. J.* – 2002. – **8**, N 24. – P. 5571 – 5579.
115. Rebours B., d'Espinoze de la Caillerie J.-B., Clause O. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1994. – **116**, N 5. – P. 1707 – 1717.
116. Johnsen R.E., Norby P.A. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 44. – P. 19061 – 19066.
117. Alzamora L.E., Ross J.R.H., Kruissink E.C., van Reijen L.L. // *J. Chem. Soc., Faraday Transact. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* – 1981. – **77**, N 3. – P. 665 – 681.
118. Wright C.J., Windsor C.G., Puxley D.C. // *J. Catalysis.* – 1982. – **78**, N 1. – P. 257 – 261.
119. Clause O., Goncalves Coelho M., Gazzano M., Matteuzzi D., Trifirò F., Vaccari A. // *Appl. Clay Sci.* – 1993. – **8**, N 2-3. – P. 169 – 186.
120. Trifirò F., Vaccari A., Clause O. // *Catalysis Today.* – 1994. – **21**, N 1. – P. 185 – 195.
121. Rooksby H.P. // *Acta Crystallogr.* – 1948. – **1**, N 4. – P. 226.
122. Qi C., Amphlett J.C., Peppley B.A. // *Appl. Catalysis A: General.* – 2006. – **302**, N 2. – P. 237 – 243.
123. Wang Q., Ren W., Yuan X., Mu R., Song Z., Wang X. // *Intern. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – **37**, N 15. – P. 11488 – 11494.
124. Thomas G.S., Kamath P.V. // *Mater. Res. Bulletin.* – 2005. – **40**, N 4. – P. 671 – 681.