

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4'185

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ОРТОФOSFATОВ
ЦЕРИЯ(IV)-АММОНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ И $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$

© 2023 г. И. В. Тронева^{а, б}, Е. Д. Шейченко^{а, б}, Л. С. Разворотнева^{а, б}, Э. А. Труфанова^{а, б},
П. В. Минакова^{а, б}, Т. О. Козлова^а, А. Е. Баранчиков^а, В. К. Иванов^{а, б, *}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,

ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: van@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Проанализирована возможность получения кристаллических двойных ортофосфатов церия(IV) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ в условиях гидротермального синтеза с одновременной микроволновой обработкой. Показано, что указанные ортофосфаты в однофазном состоянии могут быть получены в диапазоне температур 130–190°C при продолжительности синтеза ≥ 5 мин, при этом фазовый состав продуктов синтеза определяется молярным соотношением аммиака и ортофосфорной кислоты в реакционной смеси. Кратковременный (5 мин) низкотемпературный (130°C) гидротермальный синтез в условиях микроволнового воздействия приводит к получению $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ с размером частиц ~ 70 и ~ 200 нм соответственно. При более высокой температуре и продолжительности обработки (190°C и 24 ч) размер частиц указанных фаз увеличивается до ~ 200 и ~ 500 нм соответственно. Впервые определено значение оптической ширины запрещенной зоны для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, составившее 2.8–3.1 эВ для непрямого и прямого переходов соответственно.

Ключевые слова: фосфаты, РЗЭ, церий, гидротермальная обработка

DOI: 10.31857/S0044457X22601869, **EDN:** JEWBVV

ВВЕДЕНИЕ

Известные на сегодняшний день кристаллические ортофосфаты четырехвалентного церия, за исключением $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ [1, 2], характеризуются трехмерным структурным каркасом, в каналах которого могут находиться молекулы воды или положительно заряженные ионы [3]. Особенности кристаллической структуры ортофосфатов церия(IV) позволяют рассматривать их в качестве ионообменных материалов и сорбентов [4–6], при этом близость химических свойств церия(IV), тория(IV) и урана(IV), а также образование термодинамически стабильного монацита в результате отжига ортофосфатов церия(IV) делают данные соединения перспективными для иммобилизации радиоактивных элементов [7]. Оптические характеристики ортофосфатов церия(IV), в частности высокое поглощение в УФ-видимом диапазоне и биосовместимость, позволяют рассматривать их в качестве перспективных компонентов солнцезащитной косметики [8–11].

В качестве основного метода синтеза кристаллических ортофосфатов церия(IV) используют

гидротермальную обработку [12–14]. Этот синтетический подход является достаточно времязатратным: продолжительность гидротермального синтеза ортофосфатов церия(IV), по имеющимся данным [15–17], составляет от нескольких часов до нескольких суток. В то же время для промышленного применения важным критерием является высокая скорость синтеза неорганических материалов. Эффективной альтернативой гидротермальной обработке является гидротермально-микроволновой метод, обеспечивающий быстрый и равномерный нагрев реакционных смесей, за счет чего достигается меньшая продолжительность синтеза [18–20].

Ранее нами был предложен способ селективного получения ортофосфатов церия(IV)-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ [13], включающий в себя гидротермальную обработку церийфосфатных растворов в смеси с водным раствором аммиака при 180°C в течение суток. Основной задачей настоящей работы стал анализ возможности получения ортофосфатов церия(IV)-аммония гидротермально-микроволновым мето-

дом с целью существенного сокращения температуры и продолжительности синтеза данного класса материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), H_3PO_4 (85%-ный водный раствор, ч. д. а.), водный раствор аммиака (~25%, ч. д. а.), изопропанол (ос. ч.), дистиллированную воду.

Синтез ортофосфатов церия(IV)-аммония проводили в соответствии с ранее опубликованной методикой [13]. На первом этапе осаждением из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака получали диоксид церия. Далее навеску CeO_2 (0.1 г) растворяли в 5 мл ортофосфорной кислоты при 90°C и постоянном перемешивании. К полученному раствору добавляли 35 мл 0.5 или 3 М водного раствора аммиака и наблюдали образование гелеобразного осадка. Гидротермальную (ГТ) и гидротермально-микроволновую (ГТМВ) обработку реакционных смесей проводили в тefлоновых автоклавах объемом 100 мл (степень заполнения 40%) при температурах 190 и 130°C в течение 24 ч, 30 и 5 мин. Длительную (24 ч) гидротермальную обработку осуществляли, помещая автоклавы в сушильный шкаф Binder, предварительно разогретый до заданной температуры. Кратковременную (5 или 30 мин) обработку проводили с использованием гидротермально-микроволновой системы Milestone Ethos UP. После обработки полученные осадки очищали многократной промывкой водой с промежуточным центрифугированием до достижения проводимости маточного раствора 0.1–0.2 мСм и высушивали на воздухе при 50°C .

Данные порошковой рентгеновской дифракции получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения в диапазоне углов 2θ 5° – 80° с шагом 0.02° 2θ и временем накопления сигнала не менее 0.2 с на точку. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в ходе полнопрофильного анализа дифрактограмм осуществляли с помощью программного обеспечения TOPAS 4.2.

Морфологию и химический состав образцов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-MAX, и растрового электронного микроскопа Tescan Amber, оснащенного детектором Oxford Instruments Ultim Max 100, в диапазоне ускоряющих напряжений 1–20 кВ.

Инфракрасные спектры пропускания образцов регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ08 в диапазоне частот 400 – 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

Спектры оптического поглощения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 в интервале длин волн от 200 до 800 нм с использованием галоген-дейтериевой лампы Ocean Optics DH-2000 и интегрирующей сферы Ocean Optics ISP-50-8-R в режиме диффузного отражения. Накопление спектров осуществляли с выдержкой 20 с и усреднением по пяти спектрам.

Для физико-химического анализа полученных материалов использовали оборудование ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, дифрактограмма продукта гидротермальной обработки (24 ч, 190°C) реакционной смеси, полученной смешением церийфосфатного раствора с 3 М раствором NH_4OH , характеризуется набором рефлексов, соответствующих однофазному $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а) [16]. Дифрактограмма продукта, полученного в аналогичных условиях с использованием 0.5 М водного раствора аммиака, соответствует однофазному $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 1б) [13]. Уточненные в результате полнопрофильного анализа полученных дифрактограмм параметры элементарных ячеек составили: $a = 17.5057(82)$, $b = 6.7856(27)$, $c = 8.0141(36)$ Å, $\beta = 102.669(21)^\circ$ для фазы $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $a = 6.8849(39)$, $b = 6.8916(42)$, $c = 17.7050(56)$ Å для фазы $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированных при 130°C в течение 5 мин, что удовлетворительно согласуется с данными работ [13] и [16] соответственно. Обе фазы характеризуются трехмерными каркасными структурами, в тоннелях которых находятся катионы аммония. Формирование однофазных ортофосфатов церия(IV)-аммония различного состава при использовании реакционных смесей с различным мольным соотношением ортофосфорной кислоты и аммиака соответствует ранее опубликованным сведениям [13] и схоже с экспериментальными данными, полученными при анализе продуктов гидротермального синтеза ортофосфатов тория [21]. Механизм формирования различных церийфосфатных фаз в близких условиях достоверно не установлен, однако можно предположить, что состав твердофазных продуктов определяется составом комплексов церия(IV) с фосфатными лигандами, образующихся при смешении церийфосфатных растворов и аммиака.

Снижение температуры синтеза до 130°C и продолжительности ГТМВ-обработки до 5 мин приводит к формированию твердофазных продуктов с тем же фазовым составом, что и при использовании обычного гидротермального синтеза (рис. 1). Оценка размеров ОКР показала, что уменьшение температуры и продолжительности

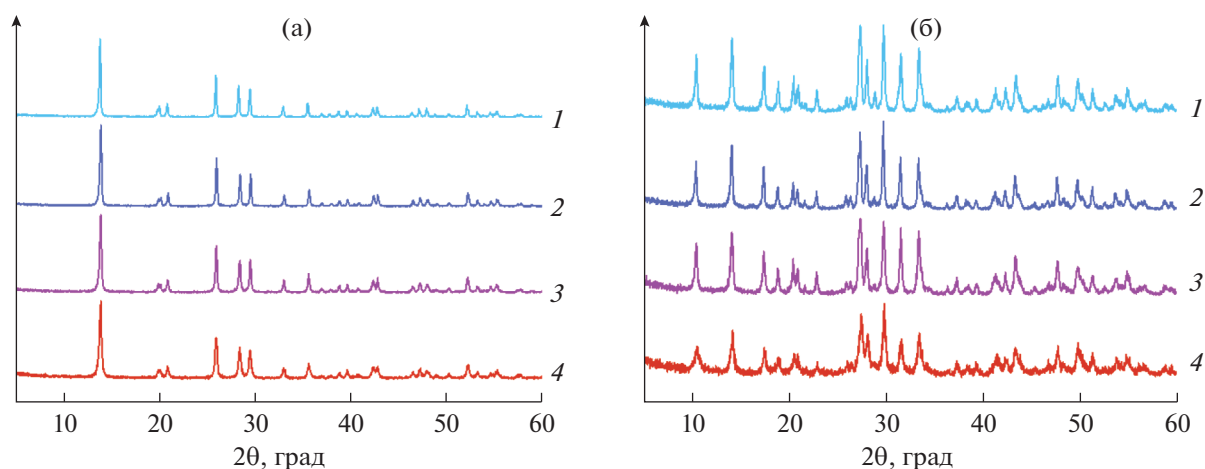


Рис. 1. Дифрактограммы однофазных продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М (а) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4); 0.5 М (б) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4).

синтеза ведет к уменьшению размера кристаллитов (табл. 1).

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) подтверждают результаты рентгенофазового анализа и согласуются с литературными данными для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ [13], указывая на то, что изменение температуры и продолжительности гидротермальной обработки не влияет на состав получаемых соединений. В ИК-спектрах $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы поглощения с максимумами при 2800–3300 и 1430 cm^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям иона NH_4^+ соответственно [22–25]. Полосы поглощения в области 1100–900 и 650–500 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям ортофосфат-аниона [26, 27]. ИК-спектр $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержит полосы поглоще-

ния молекул воды с максимумами при 3550–3660 и 1600 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям О–Н и деформационным колебаниям Н–О–Н соответственно [28]. При этом широкие слабые полосы поглощения в этих же областях ИК-спектра $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, по всей видимости, относятся к колебаниям молекул сорбированной воды.

Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа всех полученных образцов дополнительно подтверждают приписанный им химический состав – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$. Так, соотношение Се : Р в продуктах ГТ- и ГТМВ-обработки реакционных смесей, полученных смешением церийфосфатного раствора с 3 и 0.5 М растворами NH_4OH , составляет 1 : 2 и 1 : 1.5 соответственно.

Полученные данные указывают на то, что использование микроволнового нагрева при реали-

Таблица 1. Размер областей когерентного рассеяния для продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей в смеси с водными растворами аммиака

Вид обработки	Концентрация раствора аммиака, М	Температура, °С	Продолжительность	Фазовый состав	Размеры ОКР, нм
ГТ	3	190	24 ч	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	>100
ГТМВ	3	190	30 мин		100
ГТМВ	3	190	5 мин		70
ГТМВ	3	130	5 мин		50
ГТ	0.5	190	24 ч	$\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$	80
ГТМВ	0.5	190	30 мин		70
ГТМВ	0.5	190	5 мин		55
ГТМВ	0.5	130	5 мин		30

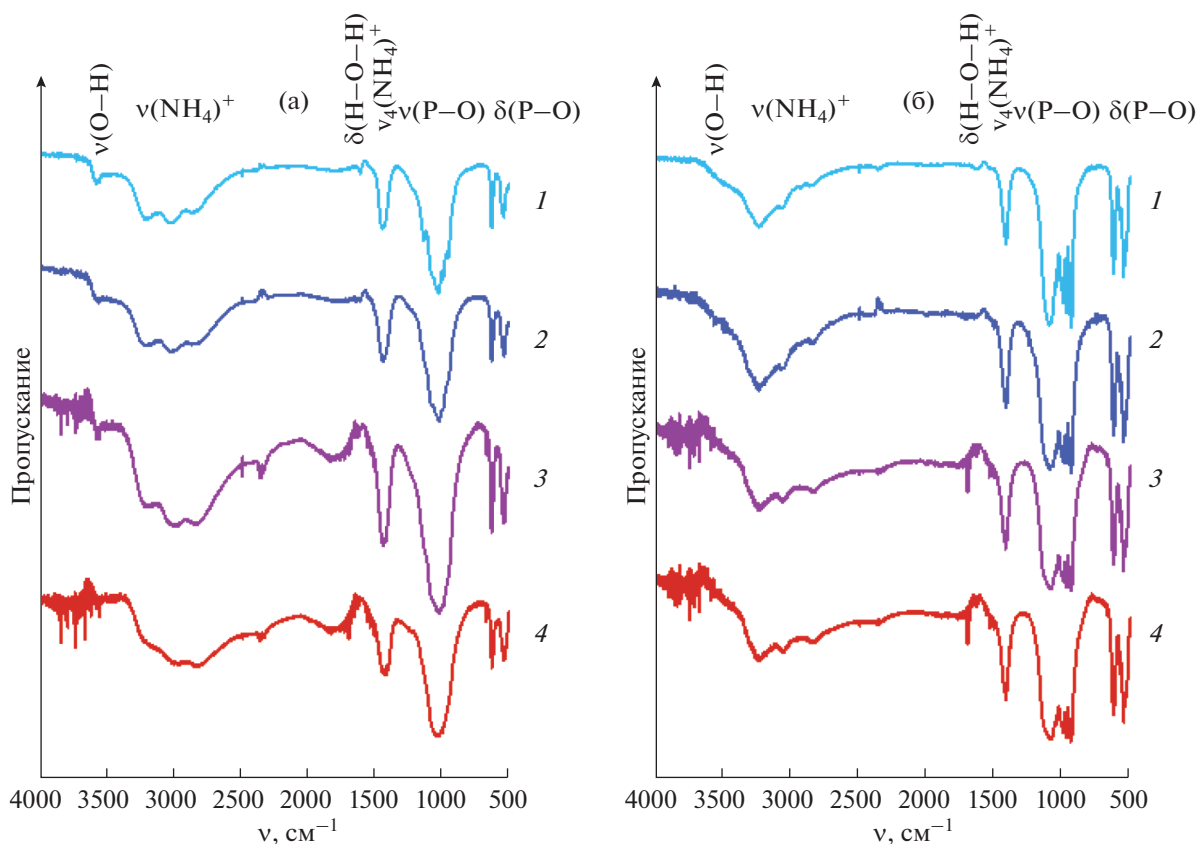


Рис. 2. ИК-спектры продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М (а) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4); 0.5 М (б) при 190°C, 24 ч (1), 190°C, 30 мин (2), 190°C, 5 мин (3), 130°C, 5 мин (4).

зации гидротермального синтеза ортофосфатов церия(IV)-аммония позволяет получить твердофазные продукты за время ~5 мин, недостижимое при традиционной гидротермальной обработке. Как правило, высокие скорости фазообразования, наблюдаемые при гидротермально-микроволновом синтезе, связывают с быстрым и равномерным нагревом растворов и суспензий, что позволяет создать условия для формирования большого числа зародышей малорастворимых соединений [19, 29]. При этом зачастую в условиях ГТМВ-обработки размер частиц формирующихся фаз оказывается значительно меньше, чем при ГТ-синтезе в схожих условиях [30]. Гидротермально-микроволновой синтез показал свою эффективность при получении нанокристаллических оксидов, гидроксидов и халькогенидов металлов [19, 29], а также при синтезе ряда ортофосфатов, в первую очередь кристаллических и аморфных ортофосфатов кальция [31, 32], ортофосфатов алюминия [33], циркония [34] и церия [10].

Данные растровой электронной микроскопии подтверждают выявленную на основании результатов рентгенофазового анализа тенденцию к уменьшению размеров частиц с уменьшением

температуры и продолжительности гидротермального синтеза. Как было указано выше, это связано с тем, что температура и продолжительность гидротермальной, равно как и гидротермально-микроволновой обработки, определяют особенности протекания процессов зародышеобразования и роста частиц. Более высокая скорость нагрева (20–30 град/мин), характерная для ГТМВ-обработки, способствует тому, что преобладают процессы зародышеобразования, а использование длительной обработки позволяет получать более крупные и сформированные частицы. Из рис. 3 видно, что фаза $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена частицами, имеющими форму усеченных октаэдров, размер которых уменьшается от ~200 до ~70 нм с уменьшением температуры до 130°C и продолжительности синтеза до 5 мин. Фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, полученная при 190°C в течение 24 ч, представлена агрегатами, содержащими взаимно ориентированные вытянутые частицы размером ~500 нм, в то время как в продукте гидротермально-микроволновой обработки при 130°C присутствуют индивидуальные частицы длиной ~200 нм.

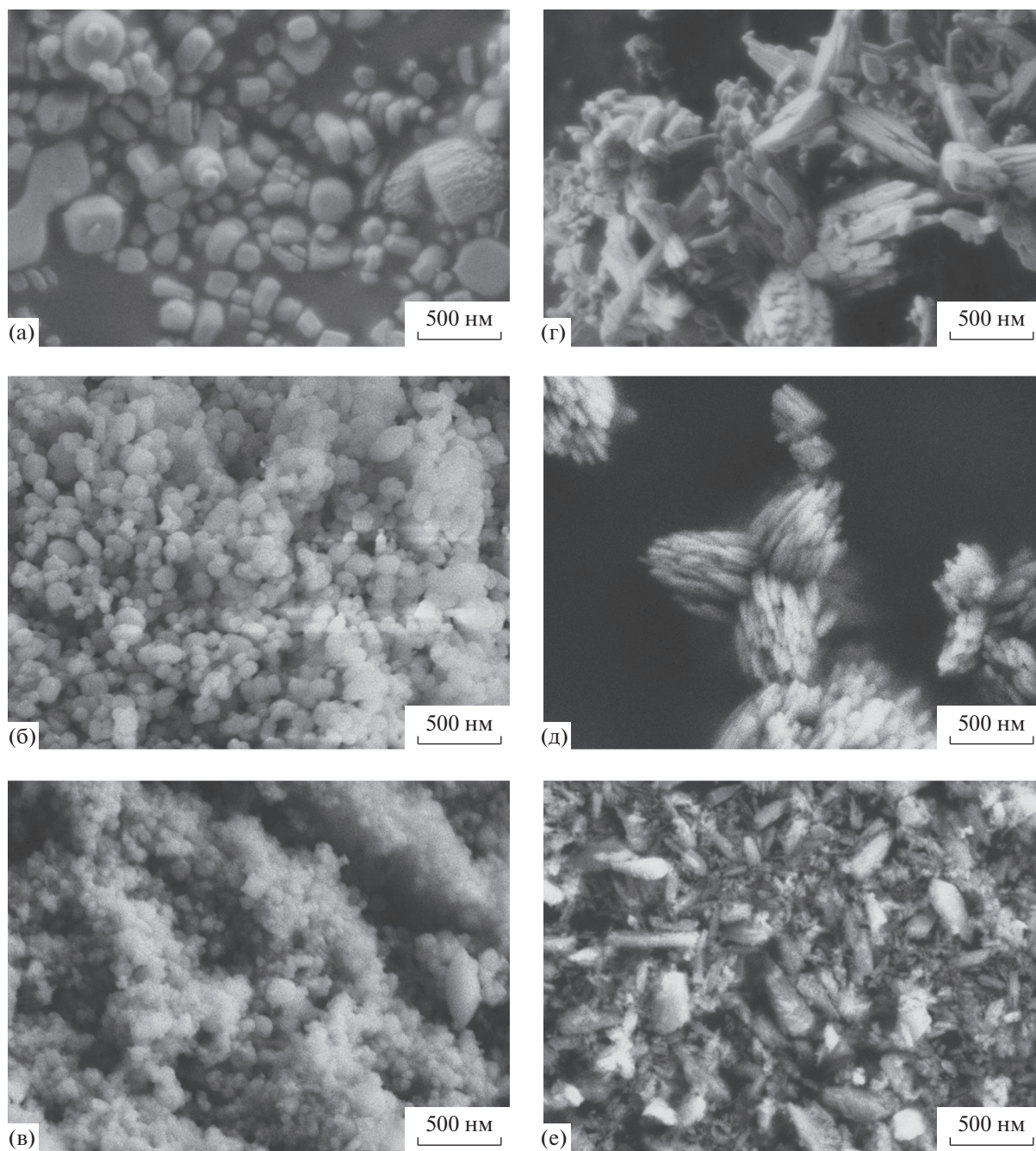


Рис. 3. РЭМ-фотографии продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 3 М при 190°C, 24 ч (а), 190°C, 5 мин (б), 130°C, 5 мин (в); 0.5 М при 190°C, 24 ч (г), 190°C, 5 мин (д), 130°C, 5 мин (е).

На рис. 4 представлены спектры поглощения в УФ-видимой области ортофосфатов церия(IV)-аммония $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой. Максимумы поглощения этих соединений находятся при ~ 375 нм, что соответствует поглощению в УФ-А-диапазоне. Видно, что спектры поглощения каждой из

фаз практически идентичны, из этого можно сделать вывод о незначительном влиянии параметров синтеза и микроструктуры образцов на их УФ-защитные свойства. При этом в длинноволновой области поглощение $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ выше по сравнению с поглощением $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что обеспечивает наибольший фактор защиты от УФ-А-излучения.

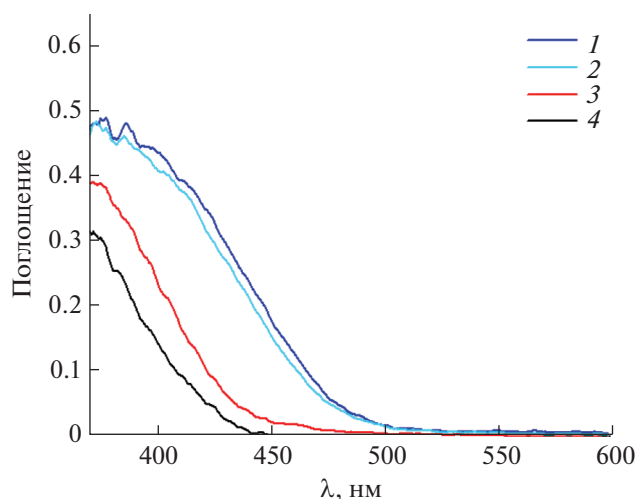


Рис. 4. Спектры поглощения продуктов гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки церийфосфатных гелей, полученных осаждением водным раствором аммиака с концентрацией 0.5 М при 190°C, 24 ч (1), 130°C, 5 мин (2); 3 М при 190°C, 24 ч (3), 130°C, 5 мин (4).

Из полученных спектров с использованием уравнения Кубелки–Мунка были определены значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) образцов:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где R – отражение. Поскольку достоверно неизвестно, какой тип переходов реализуется в исследуемых веществах, в случае непрямого перехода анализировали график зависимости $(F \cdot hv)^{1/2}$ от hv , а в случае прямого – $(F \cdot hv)^2$ от hv [35].

Рассчитанные значения E_g в случае $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ составили 2.6 и 2.9 эВ для непрямого и прямого переходов соответственно, что согласуется с данными [11]. Аналогичные значения для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составили 2.8 и 3.1 эВ. Отметим, что оценка оптической ширины запрещенной зоны для $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проведена впервые. Полученные результаты подтверждают перспективность использования ортофосфатов церия(IV) в качестве УФ-протекторных материалов. Возможность получения фаз $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с разным размером частиц позволяет создавать материалы на их основе с контролируемыми физико-химическими характеристиками, в том числе материалы для солнцезащитной косметики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен экспрессный метод получения ортофосфатов церия-аммония состава

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ с помощью гидротермально-микроволновой обработки. Установлено, что для формирования этих фаз достаточно обработки при 130°C в течение 5 мин, что может быть достигнуто при использовании микроволнового нагрева в ходе гидротермального синтеза. Изменение параметров синтеза влияет на микроструктуру конечных продуктов, в частности, приводит к уменьшению размеров частиц при уменьшении температуры и продолжительности гидротермальной обработки. Выявлено, что фаза $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется более высоким фактором защиты от УФ-А-излучения по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Публикация подготовлена в ходе работы (№ проекта 22-00-015 “Композиционные ионопроводящие мембраны на основе фосфатов церия(IV)”) в рамках Программы “Научный фонд Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 5691. <https://doi.org/10.1002/anie.200501871>
2. *Nazaraly M., Wallez G., Chanéac C. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. P. 1075. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.028>
3. *Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1647. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21120102>
4. *Bevara S., Achary S.N., Patwe S.J. et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1731. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.4948206>
5. *Nazaraly M., Quarton M., Wallez G. et al.* // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 672. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.021>
6. *Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 340. № March. P. 266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.006>
7. *Romanchuk A.Y., Shekunova T.O., Larina A.I. et al.* // *Radiochemistry.* 2019. V. 61. № 6. P. 719. <https://doi.org/10.1134/S1066362219060134>
8. *Sato T., Li R., Sato C. et al.* // *Phosphorus Res. Bull.* 2007. V. 21. P. 44. <https://doi.org/10.3363/prb.21.44>
9. *Sato T., Yin S.* // *Phosphorus Res. Bull.* 2010. V. 24. P. 43. <https://doi.org/10.3363/prb.24.43>

10. *Sato T., Sato C., Yin S.* // Phosphorus Res. Bull. 2008. V. 22. P. 17.
<https://doi.org/10.3363/prb.22.17>
11. *Kozlova T.O., Popov A.L., Kolesnik I.V. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2022. V. 10. № 11. P. 1775.
<https://doi.org/10.1039/d1tb02604f>
12. *Nazaraly M., Chanéac C., Ribot F. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.010>
13. *Shekunova T.O., Istomin S.Y., Mironov A.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 27. P. 3242.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201801182>
14. *Kozlova T.O., Mironov A.V., Istomin S.Y. et al.* // Chem. A Eur. J. 2020. V. 26. № 53. P. 12188.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002527>
15. *Lai Y., Chang Y., Wong T. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13639.
16. *Salvado M.A., Pertierra P., Trobajo C. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 10970.
17. *Shekunova T.O., Baranchikov A.E., Ivanova O.S. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 447. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.012>
18. *Zhu Y.J., Chen F.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 12. P. 6462.
<https://doi.org/10.1021/cr400366s>
19. *Meng L.Y., Wang B., Ma M.G. et al.* // Mater. Today Chem. 2016. V. 1–2. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003>
20. *Moreira M.L., Mambrini G.P., Volanti D.P. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 16. P. 5381.
<https://doi.org/10.1021/cm801638d>
21. *Salvadó M.A., Pertierra P., Bortun A.I. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 16. P. 7207.
<https://doi.org/10.1021/ic800818c>
22. *Petit S., Righi D., Madejová J.* // Appl. Clay Sci. 2006. V. 34. № 1–4. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>
23. *Petit S., Righi D., Madejová J. et al.* // Clay Miner. 1999. V. 34. P. 543.
24. *Kloprogge J.T., Broekmans M., Duong L.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 11. P. 3535.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-5909-5>
25. *Xu Y., Feng S., Pang W. et al.* // Chem. Commun. 1996. № 11. P. 1305.
<https://doi.org/10.1039/CC960001305>
26. *Brandel V., Clavier N., Dacheux N.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 4. P. 1054.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.005>
27. *Skogareva L.S., Shekunova T.O., Baranchikov A.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1219.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616100181>
28. *Hadrich A., Lautie A., Mhiri T. et al.* // Vib. Spectrosc. 2001. V. 26. P. 51.
29. *Yang G., Park S.-J.* // Materials (Basel). 2019. V. 12. № 7. P. 1177.
<https://doi.org/10.3390/ma12071177>
30. *Maksimov V.D., Meskin P.E., Churagulov B.R.* // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 9. P. 988.
<https://doi.org/10.1134/S0020168507090142>
31. *Zhou H., Zhang M., Kong S. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 180. P. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.165>
32. *Qi C., Zhu Y.-J., Sun T.-W. et al.* // Chem. An Asian J. 2015. V. 10. № 11. P. 2503.
<https://doi.org/10.1002/asia.201500667>
33. *Sakintuna B., Yürüm Y.* // J. Porous Mater. 2010. V. 17. № 6. P. 727.
<https://doi.org/10.1007/s10934-009-9344-x>
34. *Yu Y.-H., Chen Y.-P., Zeng M. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 163. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.039>
35. *Kolesnik I.V., Aslandukov A.N., Arkhipin A.S. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 332.
<https://doi.org/10.3390/cryst9070332>