

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.52+54.055

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ  
Ni–Al НА ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. В. Агафонов<sup>а</sup>, В. Д. Шиббаева<sup>а</sup>, А. С. Краев<sup>а</sup>, Н. А. Сироткин<sup>а</sup>,  
В. А. Титов<sup>а</sup>, А. В. Хлюстова<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

Слоистые двойные гидроксиды Ni–Al представляют интерес в качестве функциональных материалов. Рассмотрено влияние методов синтеза на диэлектрические свойства слоистых двойных гидроксидов Ni–Al, полученных растворными (соосаждение, гидротермальный) и плазмохимическими методами. Синтезированные слоистые структуры исследованы современными методами анализа. Высокие значения  $\zeta$ -потенциала полученных частиц в суспензиях свидетельствуют о хорошей агрегативной устойчивости. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав и природа межслойного аниона. Показано, что действие плазмы в объеме дистиллированной воды между Al- и Ni-электродами приводит к формированию слоистого двойного гидроксида Ni–Al с гидроксил-ионом в качестве межслойного аниона. Термические свойства полученных структур изучены методом термического анализа. Представлены результаты диэлектрических измерений.

**Ключевые слова:** слоистые двойные гидроксиды, плазма, гидротермальный метод, соосаждение, диэлектрические свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600967, **EDN:** GVEMZS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вырос интерес к анионным глинам, так называемым слоистым двойным гидроксидом (СДГ). Это связано с их различным применением, например, в качестве адсорбентов [1], катализаторов [2], сенсоров [3], антимикробных материалов и носителей для доставки лекарств [4, 5], диэлектрических материалов [6, 7].

Методы синтеза наноструктур играют основную роль в характеристиках получаемых материалов [8, 9]. Для синтеза СДГ используют различные методы: соосаждение, золь-гель, гидротермальный, ионообменный [10], механоактивация [11], лазерная абляция в воде [12, 13], низкотемпературная плазма [14, 15]. Традиционные методы синтеза очень чувствительны к условиям синтеза (составу, кислотности и температуре раствора, соотношению  $M^{2+}/M^{3+}$ ). Кроме того, остается вопрос о чистоте получаемых структур. Теоретически анионы солей-предшественников включаются в виде межслоевого аниона при создании слоистых структур. Однако на практике это не всегда так, и синтезированные структуры необходимо промывать. В работе [12] наносекундным лазером распыляли (Mg и Al)- или (Zn и Al)-пластины в

дистиллированной воде. Это позволяет получать структуры, не загрязненные посторонними ионами, что исключает необходимость в промывке.

С другой стороны, существующие традиционные методы синтеза являются низкотемпературными. Они позволяют получать наноструктуры с заданными свойствами без отжига. Преимущество использования лазерной абляции или плазмы в жидкости состоит в том, что синтез происходит в плазме. Образовавшиеся частицы, покидая зону плазмы, попадают в холодный раствор. При этом частицы охлаждаются от температуры синтеза (температуры в зоне плазмы) до температуры раствора с очень высокой скоростью. И эта скорость превышает скорость упрочнения в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [16].

В настоящей работе представлен новый безрегентный метод получения структур СДГ на основе подводной плазмы. Плазма возбуждается между двумя разными металлическими электродами, погруженными в воду. Преимущество предлагаемого способа является его одностадийность. Ранее сравнивались свойства слоистых структур, полученных золь-гель методом и мето-

дом соосаждения [17]. Авторы показали, что зольгель метод дает структуры с большей удельной поверхностью, а метод соосаждения позволяет получать чистую и хорошо окристаллизованную СДГ. Авторы [14] сравнили СДГ структур, синтезированных методом соосаждения и с использованием плазмы. В обоих случаях в качестве прекурсоров использовали соли металлов в смешанном щелочном растворе. Установлено, что образцы, полученные с использованием плазмы, обладают высокой кристалличностью и большей удельной поверхностью по сравнению со структурой, полученной методом соосаждения. В настоящей работе проведено сравнение свойств и характеристик слоистых двойных гидроксидов Ni–Al, полученных плазмохимическим и химическими (соосаждение и гидротермальный) методами. Изучена также возможность использования полученных структур в качестве диэлектрических материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез слоистых структур проводили химическими (соосаждение и гидротермальный) и плазмохимическими методами.

**Соосаждение.** Навеску 17.3 г  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 30 мл дистиллированной воды, а 9.75 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – в 10 мл дистиллированной воды. Раствор нитрата алюминия и 2 М NaOH добавляли по каплям к раствору нитрата никеля до достижения pH 7 при 80°C и перемешивании. Контроль pH осуществляли в течение 8 ч. Полученный раствор перемешивали 36 ч. Осадок промывали дистиллированной водой и центрифугировали при 5000 об/мин.

**Гидротермальный синтез.** Навеску 12 г хлорида никеля растворяли в 75 мл 2 М раствора NaOH в течение 40 мин. Полученный осадок промывали 3–5 раз дистиллированной водой и центрифугировали при 7000 об/мин в течение 7 мин. В 38 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 80°C, растворяли 5.7 г изопророксида алюминия. Гидролиз проводили при 80°C и постоянном перемешивании в течение 1 ч, затем к раствору  $\text{Al}(\text{OH})_3$  добавляли  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и помещали в установку гидротермальной обработки. Гидротермальный синтез проводили при температуре 160°C в течение 7 ч и давлении 10 бар. Полученную суспензию сушили при 70–90°C в сушильном шкафу.

**Плазмохимический синтез** проводили с использованием подводной низкотемпературной плазмы в стеклянной ячейке. В качестве прекурсоров двух- и трехвалентных катионов использовали Al- и Ni-проводами диаметром 1 мм, помещенные в керамическую трубку, которую погружали в дистиллированную воду. Длина неизолированных

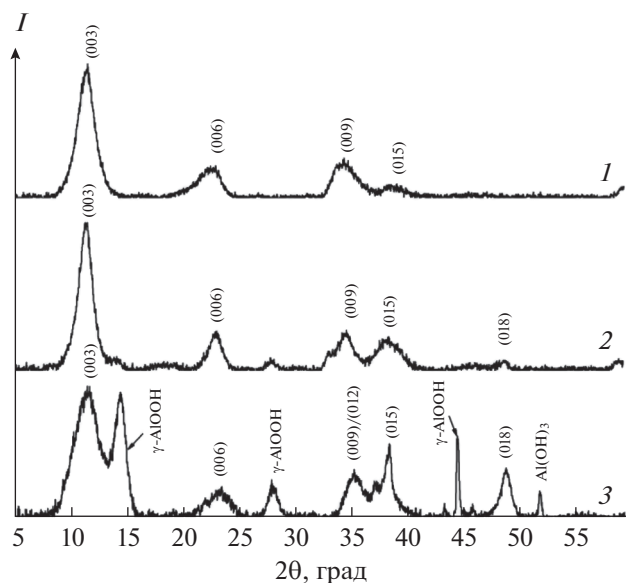
электродов 3 мм, расстояние между ними 3 мм. Подводная плазма возбуждалась между Ni-анодом и Al-катодом в дистиллированной воде от источника постоянного тока. Подробное описание установки и методики плазмохимического синтеза представлено в работе [18]. Эксперименты проводили при токе 0.25 А в течение 5 мин. После каждого опыта полученные суспензии центрифугировали. Осадки сушили при 100°C в течение 3 ч.

Средний размер частиц в водной дисперсии определяли методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano, Malvern). Порошковую рентгенографию выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , шаг сканирования 0.02°) в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 60°. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на спектрометре VERTEX 80v (Bruker Optics) в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 0.2  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы для ИК-спектроскопии готовили в таблетках KBr с концентрацией образца 1 мас. %. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Quattro S, Thermo Fisher Scientific). Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторе TG 209 F1 Iris (Netzsch) в непрерывном потоке аргона (30 мл/мин) при нагреве от 25 до 900°C со скоростью 10 град/мин. Поверхность порошков исследовали анализатором NOVAtouch NT LX (Quantachrome). Пробоподготовку образцов осуществляли вакуумированием в течение 2 ч при 150°C. Удельную поверхность образцов рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера по кривым изотерм сорбции молекулярного азота. Пористость образцов определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды.

Измерения диэлектрических свойств проводили в цилиндрической ячейке конденсаторного типа. Концентрация дисперсной фазы в ПМС 20 (полиметилсилоксан с вязкостью 20 сСт) составляла 30%. Диэлектрическую постоянную и тангенс угла диэлектрических потерь измеряли с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260 в диапазоне частот 25–10<sup>6</sup> Гц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ водных дисперсий сразу после синтеза структур проводили методом динамического светорассеяния, который позволяет определить гидродинамический диаметр наночастиц в зависимости от вязкости среды/растворителя. Результаты показали, что размер частиц определяется методом синтеза: наименьший размер (60–80 нм,  $\zeta = 38.7 \text{ мВ}$ ) формируется при гидротермальном методе, плазмохимический метод позволяет получать частицы размером 100–110 нм ( $\zeta = 20.5 \text{ мВ}$ ), а метод соосаждения дает частицы размером 135–

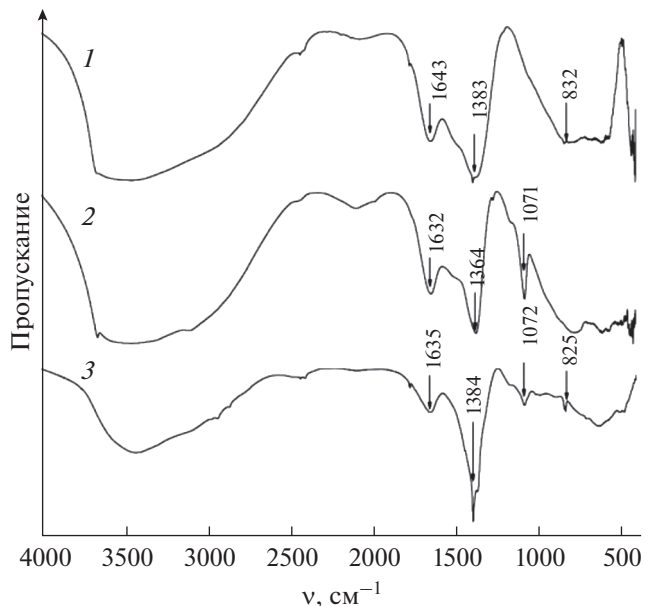


**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков, синтезированных методом соосаждения (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

140 нм ( $\zeta = 36.1$  мВ). Знак  $\zeta$ -потенциала показывает положительно заряженную поверхность полученных структур, а большие значения ( $>20$  мВ) говорят об устойчивости дисперсной системы. Ширина распределения частиц по размерам (ширина фракций) характеризуется по индексу полидисперсности (PDI) от 0 до 1. Чем ближе значение PDI к 0, тем распределение частиц более однородное. Наиболее однородное распределение получено для частиц, синтезированных подводной плазмой (PDI = 0.25); для частиц, полученных гидротермальным методом, индекс полидисперсности составляет 0.28; менее однородное распределение получено в случае метода соосаждения (PDI = 0.42).

Данные РФА представлены на рис. 1. В образцах, полученных химическими методами, присутствуют рефлексы, относящиеся к плоскостям (003), (006), (009), (015) и (018) слоистых структур. Образец, полученный плазмохимическим методом, загрязнен оксигидроксидом алюминия (фаза бемит). Геометрические параметры всех образцов представлены в табл. 1 [19]. Разные значения межслоевого пространства и параметра  $c$  могут быть обусловлены разным количеством межслоевой воды [10], а также природой и ориентацией межслоевого аниона [20].

На рис. 2 представлены ИК-спектры синтезированных структур. Широкая полоса в диапазоне  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям гидроксильных групп в бруситоподобных слоях. Уширение полосы связано с образованием водородных связей. Присутствие полосы при



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов, синтезированных методом соосаждения (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

$1635\text{ см}^{-1}$  обусловлено колебаниями межслоевой воды. Полосы при  $1384$  и  $825\text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям нитрат-ионов [21]. Полоса при  $1364\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям монодентатных карбонатов  $\text{O—C—O}$  [22]. Полосы, зарегистрированные  $<800\text{ см}^{-1}$ , относятся к решеточным колебаниям  $\text{M—O}$  и  $\text{O—M—O}$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ ).

Наличие полос, относящихся к  $\text{O—C—O}$ , в ИК-спектрах можно объяснить либо адсорбцией  $\text{CO}_2$  на поверхности при сушке, либо замещением межслоевого аниона карбонат-ионом также в процессе сушки. Согласно [22], значение  $d_{003}$  для СДГ карбонатного типа составляет  $7.65\text{ \AA}$ , что вполне согласуется с нашими расчетами для образца, полученного гидротермальным методом. По способу синтеза в случае гидротермального способа межслоевой анион должен быть гидроксид-ионом. Но согласно данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, гидроксид-ион замещается  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки синтезированных структур,  $\text{Å}$

Образец	$d_{003}$	$c$	$G_h$
Ni—Al(c)	7.68	23.04	2.88
Ni—Al(r)	7.66	22.98	2.86
Ni—Al 0.25A	7.75	23.25	2.95

Примечание.  $c = 3d_{003}$ ;  $G_h = d_{003} - S_W$ , где  $S_W = 4.8\text{ \AA}$  толщина бруситоподобного слоя.

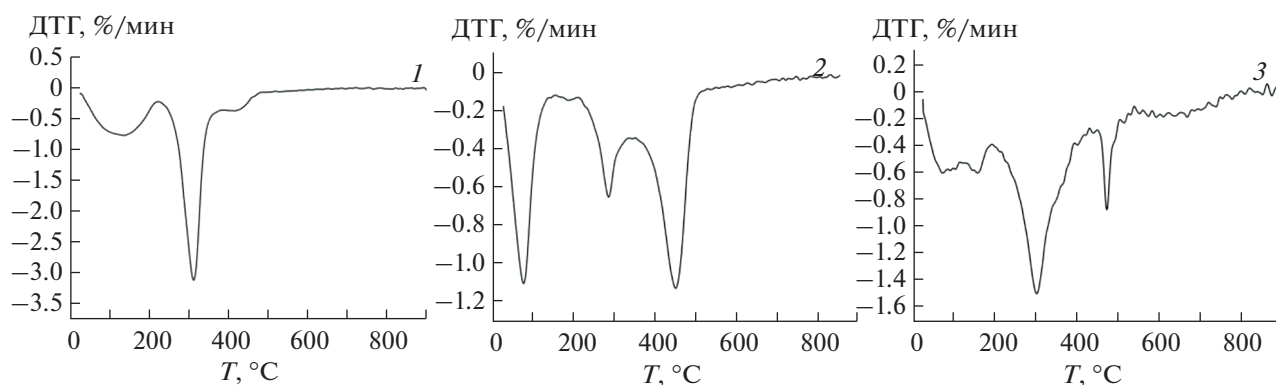


Рис. 3. Дифференциальные термогравиметрические кривые образцов, синтезированных соосаждением (1), гидротермальным (2) и плазмохимическим (3) методами.

В случае синтеза методом соосаждения межслоевым анионом должен быть нитрат-ион. Данные ИК-спектров показывают наличие полос  $\text{NO}_3^-$ . Однако значение базального расстояния для данного образца заметно отличается от значения  $d_{003}$  для структур с нитрат-ионами (8.79 Å) и в большей степени относится к структурам карбонатного типа [22].

В случае использования подводной плазмы в процессе синтеза контакта с воздухом нет, поэтому можно предположить, что будут формироваться структуры типа мейкснерита с гидроксил-ионами в качестве межслоевых анионов [23]. Значение базального расстояния для данного образца близко к значению  $d_{003}$  для структур с гидроксил-ионами (7.75 Å) [22]. Хотя ИК-спектры показывают присутствие нитрат-ионов в образцах, значение базального расстояния не подходит для слоистых структур, содержащих  $\text{NO}_3^-$ . По значениям  $G_h$  можно предположить наклонное расположение анионов в межслоевом пространстве (размер гидроксильного иона составляет 3.04 Å) [24].

Термическую стабильность синтезированных образцов исследовали методом термогравиметрии. Дифференциальные кривые потери веса показаны на рис. 3. Кривые имеют три основных эндотермических пика. Физически сорбированная вода уходит в интервале температур ниже 180°C. В случае образца, полученного методом

соосаждения, потери массы больше. Это свидетельствует о большом содержании воды в данном образце. Основная потеря массы регистрируется при  $T > 300^\circ\text{C}$  и соответствует разложению межслоевых анионов [25]. Ясно определенные стадии разложения, регистрируемые для образцов, полученных растворными методами, могут быть связаны с фазовой чистотой по сравнению с образцом, полученным плазмохимическим методом, в котором присутствует бемит. Несмотря на это, наличие слоистой структуры подтверждается присутствием пика при 480°C, который соответствует переходу слоистых двойных гидроксидов в слоистые двойные оксиды.

Морфология поверхности синтезированных материалов показана на рис. 4. Образец, синтезированный методом соосаждения, не имеет определенной формы. Видно, что слои агрегированы, имеют разные размеры и растут в разных направлениях. Слоистая структура видна для образцов, полученных гидротермальным и плазмохимическим методами. Площади удельных поверхностей представлены в табл. 2. Согласно полученным данным, гидротермальный метод дает материал с наибольшей удельной поверхностью и объемом пор. Образец, полученный плазмохимическим методом, имеет наименьшую площадь удельной поверхности, что, возможно, объясняется спеканием образца при контакте с плазмой.

Комплексные измерения диэлектрической проницаемости позволяют получить информацию о физических и микроструктурных свойствах синтезированных материалов. На рис. 5а показана зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Для всех образцов наблюдается одинаковая тенденция: значения  $\epsilon$  уменьшаются с увеличением частоты. На высоких частотах диэлектрическая проницаемость стремится к значению силиконового масла. На рис. 5б представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. На всех кривых можно

Таблица 2. Поверхностные свойства синтезированных образцов

Образец	$S_{\text{БЭГ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{БДХ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор}}$ , нм
Ni–Al(c)	17.24	17.89	0.019	4.3
Ni–Al(r)	142.08	130.57	0.174	4.3
Ni–Al 0.25A	4.34	24.14	0.04	4.3

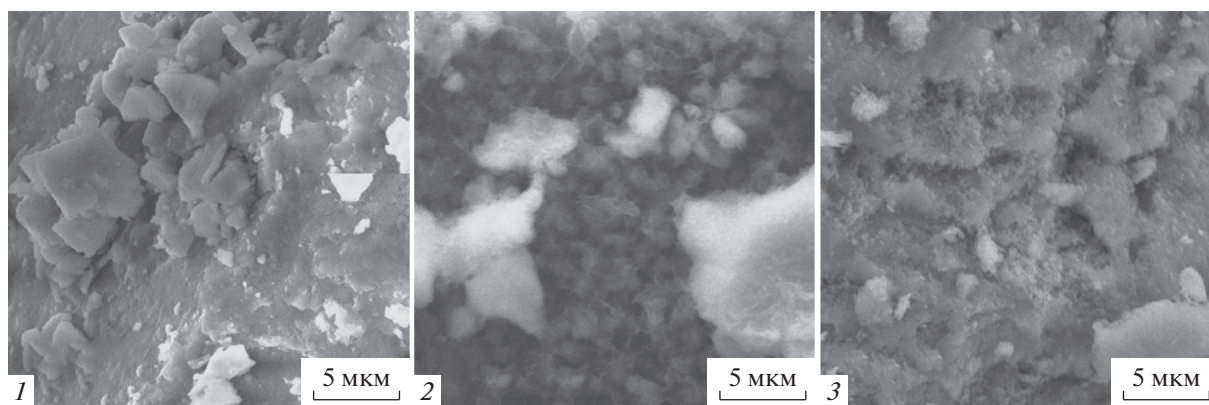


Рис. 4. СЭМ-изображения слоистых структур Ni–Al, полученных соосаждением (1), термогравиметрическим (2) и плазмохимическим (3) методами.

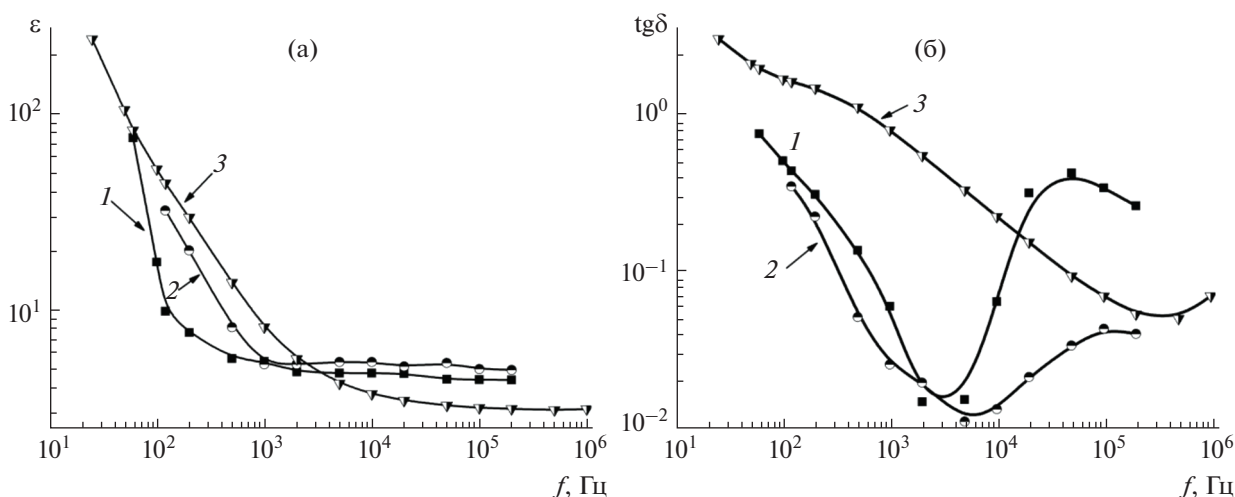


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла потерь (б) от частоты для ПМС 20 с наполнителями, синтезированными соосаждением (1), термогравиметрическим (2) и плазмохимическим (3) методами.

выделить два участка релаксации. В области низких частот происходит поляризация электродов за счет сорбции частиц и появления двойного электрического слоя (релаксационная поляризация). В области высоких частот возникает эффект Максвелла–Вагнера из-за накопления заряда на границе и образования диполей на слоистых структурах. Следует отметить, что резонансные частоты смещаются в зависимости от образца. Для образца, полученного плазмохимическим методом, резонансная частота смещена в сторону высоких частот. Ранее было установлено, что природа межслоевого аниона и заряд слоя влияют на резонансную частоту в изменении  $\text{tg}\delta$  с частотой [6, 7]. Вероятно, данный факт может быть связан также с присутствием примесей в указанном образце. Это показывает возможность использования такого материала в качестве диэлектрика в конденсаторах с большой реактивной

мощностью, резонаторах или подстроечных конденсаторах для колебательных контуров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность использования подводной плазмы для получения упорядоченных структур. Слоистые двойные гидроксиды Ni–Al были синтезированы соосаждением, гидротермальным и плазмохимическим методами. Использование подводной плазмы позволяет ускорить процесс синтеза без использования химических реагентов. В случае растворных методов лимитирующей стадией является диффузия. При контакте плазмы с жидкостью трудно определить лимитирующую стадию (приэлектродные реакции, электродное распыление, синтез в плазменной зоне, скоростное охлаждение). Несмотря на эти преимущества, у нового

метода есть и недостатки. Анализ физико-химических свойств показал, что синтезированные подводной плазмой СДГ имеют примеси, которые позволяют рассматривать полученную структуру как перспективный материал для конденсаторов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и образования (№ 0092-2019-0003).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tang S., Yao Y., Chen T. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1103. P. 32.
2. *Fan G., Li F., Evans D.G. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7040.
3. *Baig N., Sajid M.* // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2017. V. 16. P. 1.
4. *Forano C., Bruna F., Mousty C. et al.* // *Chem. Record.* 2018. V. 18. P. 1150.
5. *Mishra G., Dash B., Pandey S.* // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 153. P. 172.
6. *Lahkale R., Elhatimi W., Sadik R. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 158. P. 55.
7. *Bouragba F.Z., Elhatimi W., Lahkale R. et al.* // *Bull. Mater. Sci.* 2020. V. 43 P. 1.
8. *Khalaf M.M., Ibrahimov H.G., Ismailov E.H.* // *Chem. J.* 2012. V. 2. P. 118.
9. *Guo T., Yao M.S., Lin Y.H. et al.* // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 3551.
10. *Evans D.G., Slade R.C.* *Structural aspects of layered double hydroxides.* Berlin: Springer, 2006.
11. *Khussnutdinov V.R., Isupov V.P.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. № 5. P. 639. [*Хуснутдинов В.Р., Исупов В.П.* // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 5. С. 627.]
12. *Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K.* // *Opt. Lasers Eng.* 2009. V. 47. № 6. P. 695.
13. *Karpukhin V.T., Malikov M.M., Borodina T.I. et al.* // *High Temp.* 2013. V. 51. P. 277. [*Карпухин В.Т., Маликов М.М., Бородина Т.И. и др.* // *Теплофизика высоких температур.* 2013. Т. 51. № 2. С. 311.]
14. *Tao X., Yang C., Huang L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 507. P. 145053.
15. *Chen H., Zhao Q., Gao L. et al.* // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 4. P. 4247.
16. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al.* // *Int. Mater. Rev.* 2017. V. 62. P. 203.
17. *Prinetto F., Ghiotti G., Graffin P. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2000. V. 39. P. 229.
18. *Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 3. P. 253. [*Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 3. С. 271.]
19. *Yun S.K., Pinnavaia T.J.* // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P. 348.
20. *Wang S.L., Liu C.H., Wang M.K. et al.* // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 43. P. 79.
21. *Nakamoto K.* *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* New Jersey: Wiley, 2009.
22. *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.* // *Catal. Today.* 1991. V. 11. P. 173.
23. *Koritnig S., Süsse P.* // *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 1975. V. 22. P. 79.
24. *Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J. et al.* // *J. Chem. Educ.* 1999. V. 76. P. 1570.
25. *Białas A., Mazur M., Natkański P. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 362. P. 297.