

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392014 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.01

(51) Int. Cl. C01G 53/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.02.14

(54) СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД, СПОСОБ СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 21382113.5

(32) 2021.02.12

(33) EP

(86) PCT/EP2022/053489

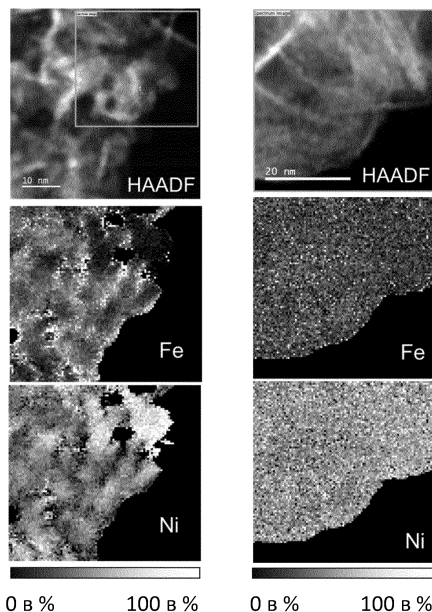
(87) WO 2022/171855 2022.08.18

(71) Заявитель:
УНИВЕРСИТАТ ДЕ ВАЛЕНСИА (ES)

(72) Изобретатель:
Абеллан Саез Гонсало, Эстрайхер
Виктор, Коронадо Миральес Эухенио,
Ромеро Паскуаль Джордж (ES)

(74) Представитель:
Махлина М.Г. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к слоистым двойным гидроксидам, содержащим по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} или, альтернативно, Li^I , по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} , выбранный из группы, состоящей из V^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и лантаноидов. Настоящее изобретение также относится к способу синтеза указанного слоистого двойного гидроксида и его применению.



202392014 A1

202392014

A1

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД, СПОСОБ СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к области слоистых двойных гидроксидов (также указанных здесь как LDHs). В частности, настоящее изобретение относится к новым слоистым двойным гидроксидам, способам их синтеза и применениям.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Постоянно растущее потребление энергии и ее нерегулируемое использование, в основном, за счет ископаемого топлива спровоцировало энергетический и экологический кризис, став приоритетной задачей для современного общества. В условиях поиска экологически чистых и возобновляемых энергосистем электрохимическое расщепление воды представляется одной из наиболее перспективных технологий преобразования устойчивых источников энергии (солнца, ветра и др.) в чистую химическую энергию т.е. в водород.

Полуреакция расщепления воды - реакция выделения кислорода (OER) - остается "узким местом" всего процесса, обладая низкой кинетикой и требуя высокого избыточного потенциала. В настоящее время оксиды благородных металлов, такие как RuO_2 и IrO_2 , считаются новейшими электрокатализаторами для OER в щелочных средах. Однако их нестабильность при более высоких анодных потенциалах, а также высокая стоимость и низкая распространенность препятствуют широкомасштабному коммерческому применению. Таким образом, разработка высокоактивных и эффективных катализаторов на основе недорогих земельных элементов, не вызывающих загрязнения и не привязанных к географическому местоположению, является вопросом первостепенной важности.

Слоистые двойные гидроксиды (LDHs), благодаря своей гибкой химической перестраиваемости, вполне могут удовлетворить указанным требованиям. Этот тип соединений можно определить как пластинчатые неорганические твердые соединения со

структурой гидротальцита, подобной бруситу, в которых частичное замещение трехвалентных катионов на двухвалентные приводит к положительному заряду листа, компенсируемому анионами, расположенными в межслоевых галереях (см. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/layered-double-hydroxides>). С момента появления первых сообщений о NiFe-LDHs, проявляющих высокую активность при OER, были предприняты огромные усилия по оптимизации характеристик OER. В настоящее время катализаторы LDHs на основе Fe обладают наилучшими на сегодняшний день показателями OER в щелочных условиях, превосходя катализаторы на основе благородных металлов и аморфных оксигидроксидов на основе Fe. Для улучшения их электрохимических характеристик было исследовано множество различных вариантов синтеза, включая расслоение на один слой, получение субнанометровых листов, увеличение базального пространства за счет анионного обмена, инжиниринг дефектов для увеличения активных сайтов или повышение проводимости за счет легирования гетероатомами. Однако, несмотря на удивительные результаты, практическое применение LDHs в процессе расщепления воды ограничено низкой эффективностью имеющихся синтетических протоколов, которые все еще слишком сложны для широкого применения. Фактически, даже простейший пример NiFe-LDHs, содержащих карбонатные анионы, остается коммерчески недоступным, что свидетельствует об ограниченных возможностях крупномасштабного внедрения LDHs на основе Fe.

Безусловно, этот факт связан с гидролитической химией Fe^{III} - сильнокислотного катиона ($pK_a^{\text{Fe}^{\text{III}}} = 2.2$), обладающего низкой растворимостью ($pK_{sp}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 38.6$) и очень низкой скоростью реакции обмена воды ($k_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Fe}^{\text{III}}} = 1.6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$) по сравнению с другими двухвалентными катионами. Кроме того, Fe^{III} является неамфотерным катионом, как и в случае Al^{III} , что затрудняет стадии повторного растворения и переосаждения, протекающие в процессах перекристаллизации. Поэтому синтез LDH на основе Fe требует: i) высоких температур перекристаллизации в специфических автогенных условиях; ii) применение хелатирующих агентов для предотвращения образования примесей шпинели на основе Fe; iii) использования топохимических подходов с применением Fe^{II} - менее кислотного ($pK_a^{\text{Fe}^{\text{II}}} = 6.8$), более растворимого катиона ($pK_{sp}^{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 16.3$), обладающего более высокой скоростью обменных реакций

($k_{H_2O}^{Fe^{II}} = 4.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Эти протоколы или комбинация некоторых из них обеспечивают получение кристаллических и чистых LDHs на основе Fe, несмотря на невозможность их масштабирования.

Исходя из этого авторы разработали способ, который позволяет воспользоваться этим преимуществом, работая в мягких условиях, проводя гомогенное подщелачивание при комнатной температуре, исключая процесс перекристаллизации и последующее образование нерастворимых примесей на основе железа. Для этого в способе по изобретению используют хорошо известная нуклеофильная атака хлорида на эпоксидное кольцо с постепенным присоединением OH-анионов, известная также как *эпоксидный путь* (см. Oestreicher, V.; Jobbágy, M. One Pot Synthesis of $Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot 1.5H_2O$ Layered Double Hydroxides: The Epoxide Route. *Langmuir* **2013**, 29 (39), 12104-12109. <https://doi.org/10.1021/la402260m>). Этот способ оказался очень эффективным при синтезе мезопористых материалов, слоистых гидроксидов (см. Oestreicher, V.; Jobbágy, M. On Demand One-Pot Mild Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Hybrid Forms: Advances through the Epoxide Route. *Chem. - Eur. J.* **2019**, 25 (54), 12611-12619. <https://doi.org/10.1002/chem.201902627>) или металлоорганических каркасов при комнатной температуре по технологии "one-pot", однако никогда не использовался для синтеза NiFe-LDHs, его гибридных производных или тернарных LDHs. Ранее в работах по LDHs использовался принцип амфотерности алюминия, однако для LDHs на основе Fe это является существенным недостатком. Таким образом, чтобы преодолеть это ограничение, необходимо очень точно контролировать: i) исходный pH (который определяет растворимость катионов, что очень важно при использовании катионов переходных металлов, помимо алюминия) и ii) процесс подщелачивания (т.е. pH как зависимость от времени), который зависит от концентрации нуклеофила и эпоксида. Следствием затруднения перекристаллизации LDHs является неоднородное распределение катионов по слоям, что приводит к появлению нового класса высококластеризованных и неупорядоченных LDHs, которые ведут себя как очень эффективные электрокатализаторы окисления воды. Этот способ может быть легко перенесен в промышленность, поскольку не требует контроля pH in situ, и легко масштабируется без особых требований (ни по форме, ни по размерам) к реакторам.

Настоящее изобретение представляет собой простую, недорогую и не требующую больших затрат времени стратегию синтеза новых бинарных и тернарных LDHs в виде полностью неорганических или гибридных фаз. Новый процесс синтеза осуществляется в одном реакторе при атмосферном давлении без использования сложного оборудования и имеет еще одно преимущество - его можно проводить при мягких условиях, таких как комнатная температура и водные растворители.

В работе **Wu xu et al.** "Fabrication of NiFe layered double hydroxides using urea hydrolysis- Control of interlayer anion and investigation on their catalytic performance" *Catalysis Communications* 50 (2014) 44-48 сообщается о синтезе NiFe-LDH в гидротермальных условиях с использованием мочевины в качестве реагента подщелачивания при 110 °C (автогенные условия). В большинстве экспериментов получены фазы NiFe-LDHs, содержащие либо карбонат, либо примеси. Тем не менее, в одном из предложенных условий образец, судя по всему, находится в форме NiFe-NO₃. Следует отметить, что для подтверждения этого авторы применяли только характеризацию по методу PXRD. Структурные параметры NiFe-CO₃ и NiFe-NO₃ достаточно похожи. Кроме того, нитрат-анионы могут принимать различные положения, изменяя базальное пространственное расстояние, вследствие чего для подтверждения наличия нитрата в образце требуется применение других методик (например, FTIR). Для сравнения с нашими результатами: наш способ представляет собой альтернативный способ подщелачивания, инициируемый гидролизом эпоксидов, проводимый при комнатной температуре и позволяющий включать анион (неорганический или органический) при необходимости.

В работе **Sakita A.M.P. et al.** "Novel NiFe/NiFe-LDH composites as competitive catalysts for clean energy purposes", *Applied Surface Science* 447 (2018) 107-116, сообщается об электрохимическом производстве нанокompозитов на основе NiFe, состоящих из металлических наночастиц и окси/гидроксидов, с помощью процессов электровосстановления. Материалы получены исключительно потенциостатическим способом на стеклоуглеродных поверхностях. Данная методика позволяет выращивать осажденные (нано)композиты. Никаких порошковых материалов не представлено. Поскольку электрохимический процесс проводится в водных растворах, катионы с окислительно-восстановительным потенциалом ниже водного (т.е.: $E^{\circ} < E^{\circ}\{H_2\}$) не могут

быть получены этим путем. Кроме того, авторы подтверждают все свои выводы с помощью XPS, выявляя металлические фрагменты, т.е. Fe(0) и Ni(0). Отметим, что в случае NiFe LDH окисление катионов должно быть Ni(II) и Fe(III). В качестве структурной характеристики приведены дифракционные диаграммы PXRD при $2\text{-}\theta > 15^\circ$. В этих условиях наиболее важный кристаллографический параметр - отражение 003 (связанное с базальным пространственным расстоянием) - не наблюдается. Кроме того, не наблюдается сигнал, характерный для плоскостей 006 (около 22°). Таким образом, возникновение фаз LDH не может быть подтверждено. Для сравнения с нашими результатами: наш способ позволяет получить порошок свободно стоящих LDHs, даже в отношении катионов с низким окислительно-восстановительным потенциалом, без присутствия металлических наночастиц.

В работе **Cai Zhao et al.** "Introducing Fe²⁺ into Nickel–Iron Layered Double Hydroxide: Local Structure Modulated Water Oxidation Activity", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 9392–9396, представлен синтез NiFe-LDH, насыщенного Fe(II), методом совместного осаждения с использованием NaOH и Na₂SO₃ при 60 °C в течение 12 ч. Авторы поддерживают соотношение Ni:Fe как 2:1, изменяя при этом соотношение Fe(II):Fe(III). Примечательно, что при соотношении Fe(II):Fe(III) 1:1 наблюдается значительное улучшение характеристик OER. Авторы утверждают: *"Было бы весьма информативно и любопытно ввести в матрицу LDH на основе Ni двойные участки Fe с образованием Fe-O-Fe OВММ и увидеть эффекты локальной структуры (Ni-O-Fe в сравнении с Fe-O-Fe) при неизменном соотношении Ni/Fe"*, мотивируя свои исследования следующим: *"Чтобы ввести атомы Fe на Ni в NiFe LDH без изменения соотношения Ni/Fe, мы переместили половину атомов Fe на одну решетку, чтобы они соединились с соседними Fe, а их место занял Ni. Таким образом, меняя местами Ni и Fe, можно искусственно создать пару Fe-O-Fe"*. Вместе с тем авторы отмечают, что *"формирование мотива Fe³⁺-O-Fe³⁺ внутри LDH в процессе синтеза запрещено"*, а также *"в структуре LDH участки трехвалентных металлов окружены и атомарно изолированы атомами двухвалентных металлов"*. Как было продемонстрировано на примере нашего синтетического способа, такая оценка неверна. Более того, в случае алюминия возникновение мотива Al³⁺-O-Al³⁺ было изучено методом твердотельного ядерного магнитного резонанса ²⁷Al (SSNMR) (*Science*, 356, 6341, (933-938), (2021)./doi/10.1126/science.aam6371). В своей работе авторы использовали Fe(II),

поэтому представленные ими мотивы Fe-O-Fe состоят из Fe(II) и Fe(III), что резко отличается от представленных в нашем патенте, состоящих исключительно из Fe(III)-O-Fe(III). Кроме того, как отмечается в работе и принято в литературе, химическая формула LDH имеет вид: $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{(x/n)} \cdot mH_2O$, где $0,20 \leq x \leq 0,33$. Таким образом, даже при фиксированном для всех образцов соотношении Ni:Fe 2:1 изменение соотношения Fe(II):Fe(III) приводит к соотношениям M(II):M(III), т.е.: {Ni(II)+Fe(II)}:Fe(III), которые выпадают из ожидаемых для LDH-структур. Об этом можно судить по цвету твердых тел, который меняется от красновато-коричневого при высоких концентрациях Fe(III) до зеленого, когда основным катионом является Fe(II). Отметим, что эти изменения могут сопровождаться образованием других слоистых гидроксидов, как в случае альфа-слоистых гидроксидов. Например, как отмечают авторы, *"между тем дзета-потенциалы [12] коллоида Fe²⁺-NiFe LDH уменьшаются с увеличением соотношения Fe²⁺/Fe (Фигура 2d). Все эти результаты свидетельствуют о том, что Fe²⁺ был количественно введен в NiFe LDH в результате контролируемого синтеза"*. Кроме того, измерения по XANES подтверждают наличие у железа степени окисления ниже +3 (*"вид Fe в Fe²⁺-NiFe LDH до применения потенциала (0 В) имеет смешанное валентное состояние +2 и +3"*), что соответствует данным XPS (Фигура 2с). В целом полученное в данной работе твердое тело не может быть связано с LDHs. Для сравнения с нашими результатами: по нашему способу в условиях комнатной температуры молекулы Fe-O-Fe состоят исключительно из катионов Fe(III).

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В первом аспекте настоящее изобретение относится к слоистому двойному гидроксиду, как указано в формуле изобретения.

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу синтеза слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом.

В третьем аспекте настоящее изобретение относится к различным вариантам применения слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1. Характеризация методом STEM-EELS. На Фигуре 1А показано изображение образца NiFe, синтезированного в соответствии с настоящим изобретением, в широкоугловом круговом детекторе темного поля (HAADF) при комнатной температуре. Композиционное EELS-картирование, показывающее карты Fe и Ni, полученные в результате количественного определения спектра EEL в атомных процентах. На Фигуре 1В представлено HAADF-изображение NiFe LDHs, полученное в соответствии с уровнем техники (G Abellán, E Coronado, C Martí-Gastaldo, A Ribera, JF Sánchez-Royo, Chemical Science, 2012, 3 (5), 1481-1485, <https://doi.org/10.1039/C2SC01064J>). Композиционное EELS-картирование, показывающее карты Fe и Ni, полученные в результате количественного определения спектров EEL в атомных процентах.

Фигура 2. На Фигуре 2А показан профиль pH для осаждения NiCl₂, FeCl₃, NiCl₂ + FeCl₃ и контрольного эксперимента, содержащего исключительно NaCl и Gly. На фигуре 2В представлено то же самое, что и на фигуре 2А, но с использованием V^{III} вместо Fe^{III}. На Фигуре 2С показан профиль pH смеси FeCl₃:VCl₃ в соотношении 1:1 в дополнение к контрольным, Ni и Fe-V системам. На Фигуре 2D показан пример синтеза при комнатной температуре по технологии в одном реакторе в соответствии с настоящим изобретением. Также показаны кинетика подщелачивания и механизм роста LDHs.

Фигура 3. На Фигуре 3А показана порошковая рентгенограмма (PXRD) NiFe LDH, синтезированного при комнатной температуре, в сравнении с обычным LDH, полученным гидротермальным способом (NiFe-HT). На Фигуре 3В показана трехмерная химическая структура Ni₂Fe(OH)₆Cl·mH₂O. На Фигурах 3С-Е представлен образец NiFe LDH, подвергнутый рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). На Фигуре 3Г-Н показаны полученные одновременно изображения высокоуглового кольцевого темного поля (HAADF) и кольцевого яркого поля (ABF) при малом увеличении (масштабная шкала: 200 нм) и большом увеличении (масштабная шкала: 5 нм). На Фигуре 3И-Л представлены Фурье-трансформанты (FT) колебаний EXAFS (расширенная область спектра поглощения) для образцов NiFe и NiFe-HT.

Фигура 4. Магнитная характеристика полученного согласно настоящему изобретению NiFe LDH, содержащего хлорид в качестве межслоевого аниона, синтезированного при комнатной температуре. (A) График χ_m в сравнении с T - на врезке представлена обратная восприимчивость в зависимости от температуры. (B) График охлаждения в поле и охлаждения в нулевом поле (FC/ZFC). (C) Петли гистерезиса при 2 К. (D) Тепловая зависимость сигналов χ_m' (в фазе) и χ_m'' ("не в фазе") при частотах 1, 10, 110, 332 и 997 Гц. На врезке: Мёссбауэровские спектры NiFe LDHs, полученные при 4 К. Линии, наложенные на экспериментальные точки, представляют собой сумму секстетов, соответствующих атомам Fe^{III} с различным числом ближайших соседей Ni^{II}. Секстеты показаны с небольшим смещением для удобства восприятия.

Фигура 5. На Фигуре 5А представлены диаграммы PXRD, полученные для образцов NiV и NiFeV, содержащих хлорид, синтезированных в соответствии с настоящим изобретением. В случае образца NiFeV зафиксированные результаты EXAFS на Ni-K крае (Фигура 5B) и Fe-K крае (Фигура 5C) подтверждают наличие Ni и Fe в состоянии окисления 2+ и 3+, соответственно. На Фигурах 5D-F приведены XPS характеристики образцов NiV и NiFeV, полученных в соответствии с настоящим изобретением, подтверждающие наличие Ni, Fe и V в состояниях окисления 2+, 3+ и 4+, соответственно.

Фигура 6. Производительность образцов NiFe LDH, полученных в соответствии с настоящим изобретением, в качестве катализаторов OER в электролите 1 М KOH. (A) Поляризационные кривые OER, полученные в результате циклической вольтамперометрии с использованием выращенных NiFe LDHs на коллекторах Ni пены. Пунктирными линиями обозначены плотности тока 10 и 100 мА·см⁻². На врезке показаны значения избыточного потенциала, измеренные при различных плотностях тока. Светло-серые линии/точки представляют соответствующие графики с коррекцией iR. (B) Линейная вольтамперометрия, полученная с помощью 30-минутных хроноамперометрий, измеренных при различных избыточных потенциалах с шагом 10 мВ. На врезке показаны наклоны Тафеля, рассчитанные на основе CVs, приведенных на Фигуре 6А. (C) Поляризационные кривые OER, полученные на основе CVs с использованием в качестве коллектора вращающегося дискового электрода из стеклоуглерода (GC-RDE). На врезке показаны наклоны Тафеля, рассчитанные на основе GC-RDE. Светло-серые линии/точки

представляют соответствующие графики с коррекцией iR. (D) Динамика частоты оборота в зависимости от потенциала при использовании в качестве коллекторов Ni пены и стеклоуглерода. На врезке показана электрохимическая площадь поверхности (ECSA) NiFe LDH, рассчитанная на основе CVs, выполненных в нефарaday области при различных скоростях сканирования. (E) Потенциостатические и гальваностатические испытания стабильности при напряжениях 300 мВ и 10 мА·см⁻², соответственно, в течение 6 ч.

Фигура 7. Профили pH для исследований NiFe LDH x1, x25 и x50, синтезированных в соответствии со способом по изобретению. Врезка: профили pH со временем в логарифмическом масштабе. Стрелками показано завершение процесса осаждения.

Фигура 8. Характеризация методом STEM-EELS, полученная для образца NiFe LDH x50. Карты EELS (методом множественных линейных наименьших квадратов, MLLS) для O (верхняя панель), Ni (средняя панель) и Fe (нижняя панель) демонстрируют интенсивную наносегрегацию разновидностей Ni/Fe. Обращаем внимание, что из-за преобразования фигуры в оттенки серого текст, приведенный над каждой фотографией, стал непонятным, поэтому этот текст был размещен заново в верхней части каждого рисунка.

Фигура 9. Фотографии стадий синтеза NiFe-Seb LDH согласно способу по изобретению, от 1x до 50x (слева направо). H₂Seb (A), NiCl₂+FeCl₃+NaCl (B), водный раствор неорганических солей (C), смесь EtOH:H₂O H₂Seb+NiCl₂+FeCl₃+NaCl (D), реакционная смесь после выдержки 24 ч при комнатной температуре (E), твердое вещество NiFe-Seb LDH, полученное для каждого условия после промывки и сушки (F). Штриховая линия во всех случаях обозначает 25 мл.

Фигура 10. Спектры ²⁷Al SSNMR MgAl LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа (MgAl-эпоксид) при 9,4 Т и частоте MAS 20 кГц, в сравнении с образцом, полученным гидротермическим способом при гидролизе мочевины (MgAl-мочевина).

Фигура 11. Нормализованные XANES-спектры на К-крае Ni (А) и К-крае Fe (В), зафиксированные для образцов NiFe, синтезированных при RT (согласно способу по изобретению) и при НТ. Пунктирными вертикальными линиями обозначены положения краев поглощения эталонов Ni(II) и Fe(III).

Фигура 12. Фурье-трансформант колебаний EXAFS (без коррекции фазы) на К-крае Ni (А) и К-крае Fe (В), зафиксированных для образцов NiFe, синтезированных при RT (согласно способу по изобретению) и при НТ. Линии соответствуют подгонке.

Фигура 13. Мессбауэровские спектры образцов NiFe, полученные при 4 К. Линии над экспериментальными точками представляют собой сумму секстетов, соответствующих атомам Fe с различными вторыми координационными сферами.

Фигура 14. Нормализованные XANES-спектры на К-крае Ni (А) и К-крае Fe (В), зафиксированные для образцов NiFeV, синтезированных при RT (согласно способу по изобретению) и при в НТ. Пунктирными вертикальными линиями обозначены положения краев поглощения эталонов Ni(II) и Fe(III).

Фигура 15. Фурье-трансформант колебаний EXAFS (без коррекции фазы) на К-крае Ni (А) и К-крае Fe (В), зафиксированных для образцов NiFeV, синтезированных при RT (согласно способу по изобретению) и при НТ. Линии соответствуют подгонке.

Фигура 16. Мессбауэровские спектры образцов NiFeV, полученные при 4 К. Линии над экспериментальными точками представляют собой сумму секстетов, соответствующих атомам Fe с различными вторыми координационными сферами.

Фигура 17. LiAl-LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре. PXRD диаграмма демонстрирует ожидаемые слоистые структуры, отражения 003 и 006, $d_{003} = 8,6 \text{ \AA}$. Появление цветковидной структуры наблюдается при ТЕМ исследовании (врезка).

Фигура 18. MgAl-LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре. PXRD диаграмма демонстрирует слоистую структуру с $d_{BS} = 8,2 \text{ \AA}$, а FTIR спектр (B) подтверждает отсутствие карбонатных анионов, что свидетельствует о получении структуры MgAl(Cl)-LDHs. При TEM-исследовании наблюдается появление морфологии пластинок (врезка A).

Фигура 19. Контроль размеров CoAl-LDHs, полученных с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре.

Фигура 20. CoAl-LDHs, полученные с помощью эпоксидного пути при комнатной температуре. PXRD диаграмма подтверждает получение структуры CoAl(Cl)-LDHs.

Фигура 21. ZnAl-LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре. PXRD диаграмма подтверждает наличие структуры LDH, содержащей хлорид в качестве межслоевого аниона, что соответствует данным FTIR спектра (B) и термогравиметрического анализа (TGA) (C). При TEM-исследовании наблюдается появление пластинок (врезка A).

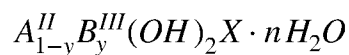
Фигура 22. CoNiFe-LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре. pH-кинетические профили (A) и диаграмма PXRD (B) подтверждают получение тернарной структуры, содержащей хлорид в качестве межслоевого аниона.

Фигура 23. Гибридные MAI-LDHs, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре для CoAl (верхняя панель), NiAl (средняя панель) и ZnAl (нижняя панель). PXRD диаграмма и FTIR спектр подтверждают получение структуры MAI-LDHs, содержащей октаноатный (слева) и субератный (справа) анионы.

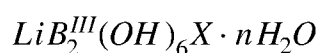
ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В первом аспекте настоящее изобретение относится к слоистому двойному гидроксиду,

включающему или состоящему по меньшей мере из одного двухвалентного катиона A^{II} или, альтернативно, Li^I , по меньшей мере одного трехвалентного катиона B^{III} , выбранного из группы, состоящей из V^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и лантаноидов, где указанный слоистый двойной гидроксид имеет общую формулу:



или в случае использования Li^I вместо по меньшей мере одного двухвалентного катиона A^{II} , формула имеет вид:



где X - анион, y больше 0, но меньше 1, а n - число молекул воды, обычно от 0 до 3, и где указанный слоистый двойной гидроксид характеризуется наличием B^{III} -кластеризации и наличием одного пика в диапазоне от 3 до 4 Å, измеренного с помощью спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS). В LDHs, описанных в предшествующем уровне техники, отсутствие этого третьего пика означает однородное распределение (т.е. отсутствие $B(III)$ -кластеризации) материала, поскольку это связано с наличием соседних пар B^{III} -O и B^{III} -OH- B^{III} , что приводит к выраженной B^{III} -кластеризации. Слоистый двойной гидроксид по настоящему изобретению имеет неоднородное распределение катионов по его поверхности, как показывает STEM-EELS (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM) в сочетании с электронной спектроскопией потерь энергии (EELS)). Также отмечается, что наличие B^{III} -кластеризации (B^{III} -O- B^{III}) обусловлено синтетическим процессом, основанным на способе подщелачивания путем гидролиза эпоксидов при комнатной температуре.

В настоящем описании и в формуле изобретения термины "включает", "состоящий из", "содержащий" и "имеющий" являются свободными терминами и означают "включает", "включающий" и т.п., а такие термины, как "состоит из" или "состоящий из", относятся только к элементам, упомянутым после этих терминов, при этом другие, не упомянутые, исключаются.

Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в области

техники, к которой относится настоящее изобретение. Термины, указывающие на единственное число, включают множественное число, если из контекста не следует иное. Аналогично, слово "или" включает в себя "и", если из контекста не следует иное.

X в формуле предпочтительно представляет собой органический анион или неорганический анион. В предпочтительном варианте осуществления изобретения X представляет собой неорганический анион. В другом варианте осуществления изобретения указанный анион представляет собой макромолекулу с отрицательным зарядом. В другом варианте осуществления изобретения анион в формуле не является нуклеофилом, например, себациновая кислота.

В случае Fe-содержащих LDHs также показано следующее:

Мёссбауэровские спектроскопические измерения в режиме пропускания при низких температурах (4K) показывают, что анализ квадрупольных расщеплений и соответствующих магнитных гиперфинных полей дает более высокую долю (>60%) пар Fe-OH-Fe по сравнению с обычными NiFe LDHs (G. Abellán et al. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 10147-10157, <https://doi.org/10.1021/ic401576q>).

Кроме того, в случае магнитных LDHs также показано следующее:

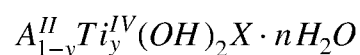
Измерения динамической магнитной восприимчивости переменного тока (AC) при низких температурах (2-50K) и частотах колебаний в диапазоне 1-10000 Гц демонстрируют как в синфазном, так и во внефазном сигналах четкую частотную зависимость, которая определяется параметрами Майдоша, превышающими 0,03. Такое поведение, типа спинового стекла, прямо обусловлено кластеризацией катионов.

О "неоднородном распределении катионов по нему" свидетельствует также кластеризация V^{III} (сегрегация фаз), наблюдаемая с помощью метода STEM-EELS (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (STEM) в сочетании со спектроскопией потерь энергии электронов (EELS)). На фигуре 1B показаны фазы для LDHs на основе Ni-, Fe-, полученные в соответствии с уровнем техники (G Abellán, E Coronado, C Martí-Gastaldo, A Ribera, JF Sánchez-Royo, *Chemical Science*, 2012, 3 (5), 1481-1485, <https://doi.org/10.1039/C2SC01064J>), а на фигуре 1A показан образец NiFe, синтезированный в соответствии с

настоящим изобретением при комнатной температуре, демонстрирующий выраженную кластеризацию (левая колонка). На Фигуре 1 приведены изображения в высокоугловом кольцевом темном поле (HAADF) для обоих образцов (верхние панели), где в случае образцов NiFe, полученных согласно способу по изобретению (левая панель), наблюдается более мелкий и более дефектный материал. Композиционное EELS-картирование (методом множественного линейного наименьшего квадрата, MLLS), показывающее карты Fe (средние панели) и Ni (нижняя панель), полученные в результате количественного определения спектра EEL в атомных процентах. В случае образца, полученного согласно способу по изобретению (левые панели), на поверхности (размером более 15x15 нм²) наблюдается неоднородное распределение (кластеризация) вышеуказанных катионов по всему материалу. В отличие от этой особенности образца, полученного при комнатной температуре, NiFe LDH, синтезированный согласно уровню техники (J Romero, M Varela, M Assebban, V Oestreicher, A Guedeja-Marrón, J L Jordá, G Abellán, E Coronado, Chemical Science, 2020, 11 (29), 7626-7633, <https://doi.org/10.1039/D0SC00697A>), демонстрирует однородное распределение катионов в больших масштабах (более 20x20 нм²).

В предпочтительном варианте двухвалентный катион A^{II} выбирают из группы, состоящей из Mg^{II}, Ca^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} и Cd^{II}.

В другом предпочтительном варианте в состав слоистого двойного гидроксида дополнительно входит катион четырехвалентного металла, предпочтительно Ti^{IV}. Полученная формула на примере титана имеет вид:

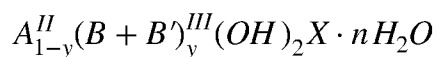


В другом варианте осуществления изобретения по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} представляет собой один двухвалентный катион A^{II}. В еще одном варианте осуществления изобретения указанный по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} представляет собой два двухвалентных катиона A^{II}. В еще одном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} представляет собой три двухвалентных катиона A^{II}.

В другом варианте осуществления изобретения указанный по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} представляет собой один трехвалентный катион B^{III} . В еще одном варианте осуществления изобретения указанный по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} представляет собой два трехвалентных катиона B^{III} . В еще одном варианте осуществления изобретения по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} представляет собой три трехвалентных катиона B^{III} .

В другом варианте осуществления изобретения один двухвалентный катион A^{II} , или два двухвалентных катиона A^{II} , или три двухвалентных катиона A^{II} объединены в общей формуле с одним трехвалентным катионом B^{III} , или двумя трехвалентными катионами B^{III} , или тремя трехвалентными катионами B^{III} . Например, два двухвалентных катиона A^{II} объединены с двумя трехвалентными катионами B^{III} .

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения слоистый двойной гидроксид включает один двухвалентный катион A^{II} и два трехвалентных катиона B^{III} (В и В'). Полученная формула имеет вид:



Во втором аспекте настоящее изобретение относится к способу синтеза слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом изобретения, включающему реакцию в одном реакторе между эпоксидом и нуклеофилом в растворе, содержащем по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} или, альтернативно, Li^I , по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} , выбранный из группы, состоящей из V^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и лантаноидов, где указанную реакцию проводят при начальном pH ниже 2.5, что гарантирует растворимость всех катионов в начале реакции. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что значение pH ниже 2,5 является ключевым фактором, позволяющим избежать образования нерастворимых примесей, которые влияют на конечный продукт. В то же время, при работе, например, при комнатной температуре и более мягких условиях, предлагаемый процесс подщелачивания гарантирует получение исключительно чистых LDHs.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения согласно второму аспекту двухвалентный катион A^{II} в растворе выбирают из группы, состоящей из Mg^{II} , Ca^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} и Cd^{II} .

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения согласно второму аспекту слоистый двойной гидроксид дополнительно включает катион четырехвалентного металла, предпочтительно Ti^{IV} . См. полученную формулу выше.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения согласно второму аспекту указанный слоистый двойной гидроксид включает один двухвалентный катион A^{II} и два трехвалентных катиона B^{III} (B и B'). См. полученную формулу выше.

Эпоксид, используемый в данной реакции, выбирают из группы, состоящей из глицидола, этиленоксида, пропиленоксида и триметиленоксида. Предпочтительно эпоксид представляет собой глицидол.

Нуклеофил, используемый в реакции в одном реакторе, выбирают из группы, состоящей из оксоаниона, галогенида, азиды, изоцианата, тиоцианата, амида, алкилсульфата, алкилфосфоната, карбоксилата и феноксида. Предпочтительно нуклеофил представляет собой нуклеофильный неорганический анион, более предпочтительно Cl^- , Br^- или I^- . Наиболее предпочтительно, нуклеофильный неорганический анион представляет собой Cl^- . Обычно используют натриевые и калиевые соли указанных анионов.

Раствор, в котором происходит реакция, представляет собой раствор с водой в качестве растворителя, раствор с по меньшей мере одним органическим растворителем или раствор со смесью воды и по меньшей мере одного органического растворителя.

Указанный органический растворитель выбирают из группы, состоящей из спиртов, ацетона, ацетонитрила, тетрагидрофурана (THF), этиленгликоля и глицерина.

Если раствор представляет собой водный раствор, то реакцию можно проводить при температуре от 5 до 95 °C.

Если раствор представляет собой смесь, например, воды и этиленгликоля или воды и глицерина, то реакцию проводят при температуре от -45 до 5 °C.

Условия реакции очень гибкие, так что реакция может протекать от 15 с до 720 ч, а используемые концентрации всех реагентов (катионов, нуклеофилов и эпоксидов) могут варьироваться от меньшего значения 0,1-10 мМ к большему - 5000-7500 мМ.

В третьем аспекте настоящее изобретение также относится к применению слоистого двойного гидроксида согласно первому аспекту изобретения, включая все возможные варианты его воплощения по отдельности или в комбинации, для электрокатализа. Например, LDHs представляют интерес для реакций выделения кислорода (OER) и водорода (HER) как в нейтральных, так и в основных средах.

Настоящее изобретение также относится к применению слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом изобретения, включая все возможные варианты его осуществления по отдельности или в комбинации, для накопления энергии, например, в качестве суперконденсатора или аккумулятора. В этом смысле LDHs могут представлять интерес для разработки суперконденсаторных устройств, работающих в основных средах, а также для литиевых или натриевых ионных батарей.

Настоящее изобретение также относится к применению слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом изобретения, включая все возможные варианты его осуществления по отдельности или в комбинации, в качестве барьерной добавки полимерных мембран в пищевой упаковке. В частности, первозданные и гибридные LDHs могут выступать в качестве защитных барьеров как для кислорода, так и для воды.

Настоящее изобретение также относится к применению слоистого двойного гидроксида согласно первому аспекту изобретения, включая все возможные варианты его осуществления по отдельности или в комбинации, в качестве абсорбента или анионообменника. LDHs могут быть использованы для удаления загрязняющих веществ (например, Cr^{VI} и As^V).

Настоящее изобретение также относится к применению слоистого двойного гидроксида в соответствии с первым аспектом изобретения, включая все возможные варианты его осуществления по отдельности или в комбинации, в качестве соединения-предшественника для получения композитов. Гибридные LDHs могут быть использованы в качестве прекурсоров для термического получения нанокомпозитов, состоящих из углеродной матрицы и либо оксида металла, либо металлических наночастиц.

Следует отметить, что любой из раскрытых здесь вариантов реализации продукта или способа может быть использован отдельно или в сочетании с любым другим вариантом осуществления, раскрытым в данном документе, если из контекста не следует иное. Другими словами, например, предпочтительный вариант указанного признака может быть скомбинирован с более или менее предпочтительным вариантом другого признака.

Ниже описано несколько примеров, иллюстрирующих изобретение и никоим образом не ограничивающих его.

Примеры

Материалы и способы

Химические вещества. Гексагидрат хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), гексагидрат хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид ванадия (VCl_3), хлорид натрия (NaCl), себациновая кислота ($((\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2)$), глицидол (Gly), гидроксид калия (KOH), технический углерод (CB) и политетрафторэтилен (PTFE) были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Этанол (EtOH) был приобретен у компании Honeywell. Все реагенты использовались в том виде, в котором они были получены. Воду Milli-Q получали с помощью оборудования Millipore Milli-Q.

Общий синтез в соответствии с настоящим изобретением. Как правило, осаждение происходило путем выдержки в течение 24-48 ч при комнатной температуре. Концентрацию катионов, хлорида и глицидола оценивали от 0,5 до 3000 mM. Твердые вещества получали фильтрованием, промывали три раза $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ и окончательно EtOH .

Образцы высушивали при комнатной температуре и хранили в десикаторах для дальнейшей характеристики.

NiFe LDH. Типовой синтез NiFe LDH, содержащего хлорид, предполагает выдержку в течение 48 ч при комнатной температуре в водном растворе, содержащем: $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 500 \text{ mM}$ и $[\text{Gly}] = 200 \text{ mM}$.

NiV LDH. Типовой синтез NiV LDH, содержащего хлорид, предполагает выдержку 48 ч при комнатной температуре в водном растворе, содержащем: $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{V}^{\text{III}}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 500 \text{ mM}$ и $[\text{Gly}] = 200 \text{ mM}$.

NiFeV LDH. Типовой синтез NiFeV LDH, содержащего хлорид, предполагает выдержку 48 ч при комнатной температуре в водном растворе, содержащем: $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 2,5 \text{ mM}$, $[\text{V}^{\text{III}}] = 2,5 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 500 \text{ mM}$ и $[\text{Gly}] = 200 \text{ mM}$.

NiFe-Seb LDH. Типовой синтез NiFe LDH, содержащего себаковую кислоту (NiFe-Seb), предполагает выдержку в течение 48 ч при комнатной температуре в растворе вода:этанол = 1:1, содержащем: $[\text{Ni}^{\text{II}}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{Seb}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Cl}^-] = 200 \text{ mM}$ и $[\text{Gly}] = 500 \text{ mM}$.

Химические, структурные и физические характеристики.

Порошковые рентгенограммы (PXRD) получали с использованием платформы PANalytical Empyrean X-ray с капиллярной платформой и медного излучения ($\text{Cu K}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$) при 2-тета в диапазоне 2-70°.

Спектры инфракрасной спектроскопии с ослабленным полным отражением и преобразованием Фурье (ATR-FTIR) получали на спектрометре Bruker alpha II FTIR в диапазоне 4000-400 cm^{-1} в отсутствие гранул KBr.

УФ-видимые спектры поглощения твердых образцов фиксировали в режиме отражения на спектрометре Jasco V-670.

Исследования методом полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM) и энергодисперсионной рентгеновской (EDS) спектроскопии проводили на микроскопе Hitachi S-4800 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Исследования STEM-EELS проводили на установке JEOL ARM200cF, оснащенной корректором сферических aberrаций, эмиссионной пушкой холодного поля и спектрометром Gatan Quantum EEL, работающим при напряжениях 80 и 200 кВ. Напряженность магнитного поля в зазоре между полюсами объектива составляет порядка 1 Т. Композиционные карты EELS получали путем подгонки изображений спектров EEL к эталонным спектрам с помощью подгонки по методу множественных линейных наименьших квадратов (MLLS).

Термогравиметрический анализ (TGA) всех образцов проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC2 в диапазоне температур 30-800 °C при скорости сканирования 10 °C-мин⁻¹ и расходе воздуха 100 мл-мин⁻¹.

Содержание углерода, азота, водорода и серы определяли микроаналитическим методом на приборе LECO CHNS-932.

Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проводили в сверхвысоковакуумной системе ESCALAB210 (базовое давление $1,0 \times 10^{-10}$ мбар) фирмы Thermo VG Scientific. Для возбуждения фотоэлектронов использовали линию Al K α (1486,6 эВ). Все спектры относились к уровню Ферми.

Измерения методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) проводили с использованием рентгеновского поглощения на линии CLAES на синхротронной установке ALBA. Спектры К-краев Fe и Ni в околосрединной (XANES) и протяженной (EXAFS) областях измеряли при комнатной температуре в режиме пропускания и/или флуоресценции. Абсорбенты готовили путем фильтрации суспензии образцов в изопропиловом спирте с помощью мембран PVDF Millipore (эффективный диаметр 32 мм) и герметизировали лентой Kapton® (толщина 50 мкм) для предотвращения окисления образца. Монокристалл Si(400) использовали для получения монохроматического инцидентного пучка от анодной мишени Mo, используя ток 60 мА в нити накала и высокое напряжение 14 кВ в трубке. Для измерения интенсивности падающего и пропускающего рентгеновского излучения использовали аргонзаполненный пропорциональный счетчик и

сцинтилляционный счетчик, соответственно. Спектры EXAFS получали в диапазоне 6980-7800 эВ для К-края Fe и в диапазоне 8230-8950 эВ для К-края Ni. Энергию падающего фотона калибровали по первой точке перегиба К-края Fe (7112 эВ) и К-края Ni (8333 эВ) из эталонных фольг из металлического Fe и Ni, соответственно. Для каждого образца снимали по десять спектров с временем экспозиции от 6 мин до 2 ч, которые затем усредняли. Обработку данных XANES проводили путем вычитания предкраевого фона с последующей нормализацией путем экстраполяции квадратичного полинома, наложенного на послекраевую область спектра, с использованием алгоритма удаления фона ATHENA AUTOBK. (B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 2005,12, 537e41, <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>). Количественный анализ результатов EXAFS проводили путем моделирования и вычисления изолированных EXAFS-колебаний. EXAFS-колебания $\chi(k)$ выделяли из экспериментальных данных с помощью стандартных процедур с использованием программы Athena. Данные $\chi(k)$, полученные с взвешиванием по k^3 , для усиления колебаний при больших k , подвергали Фурье-преобразованию. Фурье-преобразование рассчитывали с помощью функции фильтрации Ханнинга. Моделирование EXAFS проводили с помощью программы ARTEMIS, входящей в состав пакета IFFEFIT. (M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 2001, 8, 322e4, <https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>). Значения коэффициента пассивного восстановления S_0^2 , равные 0,80 и 0,87, получены в результате подгонки к стандартным образцам Fe и Ni соответственно.

Магнитная характеристика. Магнитные данные собирали по всей массе материала с помощью сверхпроводящего квантового интерференционного устройства (SQUID) MPMS-XL-5 компании Quantum Design. Магнитную восприимчивость образцов корректировали с учетом диамагнитных вкладов их атомов, полученных из таблиц постоянных Паскаля и держателя образца. Данные по постоянному току регистрировали при внешнем приложенном поле 100 или 1000 Оэ в интервале температур 2-300 К. Данные по переменному току получали в приложенном поле 3,95 Оэ при частотах 997, 333, 110, 10 и 1 Гц.

Мессбауэровская характеристика. Спектры получали в режиме пропускания с помощью обычного спектрометра с постоянным ускорением и источника 25 mCi ^{57}Co в матрице Rh. Калибровку шкалы скоростей проводили по фольге $\alpha\text{-Fe}$. Для подготовки абсорбентов

порошкообразные образцы помещали в плексовые держатели. Изомерные сдвиги указаны относительно металлического α -Fe при комнатной температуре. Спектры при 4 К получали с помощью криостата в ванне с образцом, погруженным в жидкий He. Спектры подгоняли под лоренцевы линии с помощью метода нелинейных наименьших квадратов. Распределения квадрупольных расщеплений подгоняли по методу гистограмм.

Спектры ^{27}Al SSNMR получали на спектрометре Bruker 400 при 9,4 Т с частотой вращения 20 кГц, задержкой рециркуляции 10 с и квантовым углом переворота 10° . Измерения проводили при комнатной температуре путем эмплосии 40 мг образцов. В отношении ^{27}Al химические сдвиги определялись 1 М AlCl_3 (0.0 ppm).

Электрохимическая характеристика.

Электрохимические эксперименты с использованием коллекторов Ni пены.

Электрохимические эксперименты проводили на потенциостате/гальваностате Gamry 1010E, подключенном к персональному компьютеру, на котором установлено электрохимическое программное обеспечение Gamry Instruments Framework 7.8.2. Порошкообразные материалы смешивали с ацетиленовой сажой (технический углерод) и PTFE в массовом соотношении 80:10:10 в этаноле и осаждали на электрод из Ni пены. Подготовленные электроды из Ni пены сушили в течение ночи при 80 °C и прессовали под давлением 1000 кПа. Каждый рабочий электрод содержал около 0,25 мг-см⁻² электроактивного материала и имел геометрическую площадь поверхности около 0,50 см² (0,25 + 0,25 см²). В случае когда LDH был выращен непосредственно на поверхности Ni пены, электроды имеют такую же геометрическую площадь. Для электрохимической характеристики рабочих электродов использовали типовую трехэлектродную экспериментальную ячейку с пластиной из нержавеющей стали площадью 4 см² в качестве противоиэлектрода и Ag/AgCl Metrohm (3 М KCl) в качестве эталонного электрода. Все измерения проводили спустя 10 мин после продувки азотом с использованием водных растворов 1 М KOH. Электрохимические свойства изучали методами циклической вольтамперометрии (CV) и линейной развертки (LSV) с использованием хроноамперометрии (CA) в течение 30 мин при различных избыточных потенциалах. Кроме того, проводили хроноамперометрические исследования при постоянном избыточном потенциале и хронопотенциометрические (CP) исследования при

постоянной плотности тока. Все значения потенциалов, приведенные в данной работе, были пересчитаны по шкале избыточных потенциалов (OP), согласно формуле: $E_{(OP)} = E_{(NHE)} - 0,401 \text{ В} = E^0_{(Ag/AgCl)} + 0,197 \text{ В} - 0,401 \text{ В}$; и потенциал по отношению к обратимому водородному электроду (RHE), используя: $E_{(RHE)} = E_{(NHE)} + 0,059 \cdot \text{pH} = E^0_{(Ag/AgCl)} + 0,197 \text{ В} + 0,059 \cdot 14 \text{ В}$.

Значения частоты оборота (TOF) рассчитывали с помощью уравнения:

$$TOF = \frac{j \cdot A}{4 \cdot F \cdot m}$$

где j - плотность тока при заданном избыточном потенциале 0,3 В, A - площадь поверхности рабочего электрода, F - постоянная Фарадея, m - количество молей металла, загруженного на электрод (т.е. Ni и Fe).

Электрохимическую площадь поверхности (ECSA) получали путем измерения тока, относящегося к двухслойной емкости, на основе зависимости скорости сканирования от CVs. Диапазон потенциалов, в котором проводили CVs, составлял 0,2-0,3 В в сравнении с Ag/AgCl (3 М KCl). Скорость сканирования составляла 5, 10, 20, 50 и 100 мВ с⁻¹. Емкость двойного слоя рассчитывали путем построения графика зависимости $j_a - j_c/2$ (анодного тока от катодного) при 0,25 В в сравнении с Ag/AgCl (3 М KCl) в зависимости от скорости сканирования.

Измерения методом потенциостатической электрохимической импедансной спектроскопии (PEIS) проводили при подаче переменного тока амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 0,01 до 1×10^4 Гц при избыточном потенциале 0,3 В. Измерения фиксировали после достижения равновесия в течение 10 мин при избыточном потенциале 0,3 В. Анализ и подгонку данных PEIS проводили с помощью программы Gamry Echem Analyst v. 7.07.

Электрохимические эксперименты с использованием стеклоуглеродных коллекторов.

Электрохимические эксперименты проводили на потенциостате Autolab (потенциостат/

гальваностат Autolab 128N), подключенном к персональному компьютеру, на котором установлено электрохимическое программное обеспечение NOVA 2.1. Типовая трехэлектродная ячейка оснащена пластиной из нержавеющей стали площадью 4 см² в качестве противоиэлектрода, Ag/AgCl Metrohm (3 М KCl) в качестве эталонного электрода и стеклоуглеродным электродом, соединенным с вращающимся дисковым электродом (Autolab RDE-2) при 1600 об/мин в качестве рабочего электрода. Для приготовления электродов использовали 5 мг порошка LDH и 2,5 мг ацетиленовой сажи (технический углерод), которые диспергировали в 1,25 мл 1:1 (об/об) EtOH/H₂O с 25 мкл 5%-ного раствора Nafion и подвергали сонированию в течение 20 мин. 3 мкл этой дисперсии капельно наносили на предварительно отполированный (последовательным нанесением порошка глинозема толщиной 1,0, 0,3 и 0,05 мкм) RDE диаметром 3 мм и сушили при комнатной температуре в течение 30 мин.

Все заявленные потенциалы и результаты измерений были рассчитаны так же, как описано ранее для коллекторов Ni пены.

Исследование осаждения при подщелачивании

NiFe LDH

На Фигуре 2А представлен профиль pH в случае осаждения NiCl₂, FeCl₃, Ni Cl₂ + FeCl₃ и контрольный эксперимент, в котором присутствовали только NaCl и Gly. При добавлении Gly в раствор, содержащий NaCl, с начальным pH около 2, хлоридный нуклеофил приводит к размыканию эпоксидного кольца, в результате чего происходит высвобождение чистого гидроксила, что повышает pH. Этот процесс гомогенного подщелачивания при комнатной температуре можно модулировать, изменяя концентрацию хлорида и Gly, как это показано в уравнении 1:

$$v_{OH^-} = \frac{\partial[OH^-]}{\partial t} = k[Cl^-][Gly]$$

При проведении аналогичного эксперимента с водными растворами, содержащими NiCl₂ и/или FeCl₃, профили pH имеют четкие различия, что позволяет говорить о механизме осаждения, присущем каждому катиону.

Об осаждении NiCl_2 свидетельствует наличие проскока вблизи $\text{pH} = 8.0$, за которым следует *плато*, ориентированное на $\text{pH} = 7.9$. Как только все катионы Ni выпадают в осадок, pH поднимается до значений, превышающих 10, что гарантирует полноту процесса осаждения. В случае FeCl_3 после начала реакции при добавлении Gly pH увеличивается до проскока около $\text{pH} = 2.6$ с последующим *плато* с центром вблизи $\text{pH} = 2.4$, связанным с выпадением катионов Fe в осадок. Как и в случае NiCl_2 , после завершения осаждения pH увеличивается, достигая значений pH выше 10, что гарантирует количественное осаждение катионов. Различия между обоими профилями осаждения могут быть объяснены с точки зрения кислотных констант и констант растворимости соответствующих катионов Ni^{II} и Fe^{III} : $pK_a^{\text{Ni}^{\text{II}}} = 9.9$, $pK_{sp}^{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 16.5$; и $pK_a^{\text{Fe}^{\text{III}}} = 2.2$, $pK_{sp}^{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 38.6$.

Тем не менее, в случае, когда раствор содержит оба катиона (т.е. $\text{NiCl}_2 + \text{FeCl}_3$), профиль pH демонстрирует две четко выраженные стадии. Так, если первая стадия проходит по тому же пути, что и в случае раствора FeCl_3 , что свидетельствует о том, что катионы Ni не влияют на осаждение гидроксида Fe , то второе *плато*, соответствующее осаждению катионов Ni , имеет место при более низком pH (почти на 1 единицу pH ниже), чем в случае раствора NiCl_2 . Этот новый сценарий предполагает, что осаждение Ni происходит на уже осажденные $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наночастицы (NPs), что подтверждает большую стабильность растущей фазы LDHs и дает первое представление о получении чистой фазы NiFe-LDH .

Примечательно, что осаждение фаз LDHs происходит при более низких pH , чем входящего в их состав M^{II} , и, кроме того, термодинамическая стабильность может быть оценена как сочетание фаз $\text{M}(\text{OH})_2$ и $\text{M}^*(\text{OH})_3$. В общем случае:

$$pK_{sp}^{M_2M^*-Cl} = \frac{6}{7} \left(2 \cdot pK_{sp}^{M(\text{OH})_2} + pK_{sp}^{M^*(\text{OH})_3} \right) + 3$$

NiV LDHs.

Аналогичная серия экспериментов, представленная на Фигуре 2B, была проведена в отношении осаждения системы Ni+V . В случае системы VCl_3 можно наблюдать, что осаждение происходит в интервале pH от 3,7 до 5,1, что соответствует значению pK_{sp} , равному 34. В случае обоих катионов (Ni+V) профиль pH начинает развиваться по пути V.

Однако проскок около $\text{pH} = 7,5$ с последующим *плато* при $\text{pH} = 7,3$ подтверждает осаждение LDH-системы NiV при температуре примерно на 0,5 единицы ниже, чем у чистого Ni^{II}. Такое поведение, аналогичное наблюдавшемуся ранее для системы NiFe, позволяет предположить, что оба трехвалентных металла образуются по сценарию осаждения, состоящему из 2-х стадий.

Тернарные NiFeV LDHs.

На Фигуре 2С показан профиль pH смеси $\text{FeCl}_3:\text{VCl}_3$ в соотношении 1:1. В отличие от систем чистого Fe и V, в осадке Fe+V наблюдаются две последовательности "проскок - *плато*": первая - при 4,0 и 4,1, вторая - при 6,0 и 5,9, соответственно. Эти различия внутри бинарной системы, состоящей из трехвалентных катионов и чистых катионов, позволяют говорить о новом пути осаждения, где присутствие трехвалентного катиона влияет на осаждение другого (Фигура 2С).

Так, в случае тернарной системы при наличии NiCl_2 профиль осаждения повторяет путь, уже отмеченный для системы Fe+V (Фигура 2С). Более того, примерно при $\text{pH}=7,3$ можно заметить новое *плато*, свидетельствующее о том, что осаждение системы NiFeV LDH происходит при более низких pH , чем осаждение чистого Ni^{II}. Эти результаты свидетельствуют о совершенно ином механизме роста тернарных LDHs, содержащих два трехвалентных катиона, по меньшей мере с тремя стадиями осаждения, но при этом методологически по технологии в одном реакторе.

Структурная характеристика

NiFe LDHs.

Ниже приведена структурная характеристика NiFe LDH, синтезированного при комнатной температуре, в сравнении с традиционным LDH, полученным гидротермальным способом (NiFe-HT):

Синтезированные нами при комнатной температуре образцы NiFe демонстрируют очень низкую кристалличность (см. Фигуру 3А) и наличие двух сигналов очень широкого спектра, связанных с (103) и (110) отражениями, что подтверждает образование фазы LDH, согласующееся с профилями pH . Примечательно, что основной межслоевой сигнал -

пик (003) - практически отсутствует, что характерно для очень тонких кристаллов, состоящих из моно-/малослойных структур. Важно отметить, что обычно для получения моно/нескольких слоев LDHs требуется применение органических растворителей, таких как формамид или ацетон, а в данном случае мы применяем исключительно водные растворы. В таблице 1 приведены структурные параметры и размеры кристаллитов, полученные из уравнения Шеррера. Во всех случаях получены кристаллические домены размером менее 5 нм.

Таблица 1. Кристаллографические параметры и размер кристаллитов для образцов NiFe и NiFe-НТ.

Образец	d_{003} (Å)	a параметр (Å)	Размер кристаллита (нм)	
			003	110
NiFe	-	3.07	-	4.1
NiFe-НТ	7.87	3.09	11	22

С целью получения дополнительной информации о химическом составе (степени окисления) и количественном включении катионов провели рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS) (см. Фигуру 3С-Ф). Присутствие Ni в состоянии окисления 2+ подтверждается его основными пиками при 855,8 эВ (Ni 2p_{3/2}) и 873,3 эВ (Ni 2p_{1/2}), а также их сателлитами при 861,5 эВ и 879,4 эВ, соответственно. В то же время наличие Fe в состоянии окисления 3+ можно подтвердить по двум пикам при 711,8 и 723,6 эВ, относящимся к сигналам Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2} соответственно. Эти сигналы, имеющие широкий спектр и не вполне определенный характер, могут быть связаны с катионами Fe в сильно дефектных средах, как и ожидалось для нанометрических образцов с низкой кристалличностью.

Кроме того, присутствие Cl подтверждается основным пиком около 197,4 эВ с плечом около 199,4 эВ, относящимся к Cl 2p_{3/2} и Cl 2p_{1/2} соответственно. Кроме того, XPS-измерения подтверждают количественное включение катиона (соотношение Ni:Fe 2:1) и хлорида (соотношение Cl:Fe 1:1) в твердые фазы, что подтверждено энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопией (EDS).

На Фигуре 1А показана типовая морфология NiFe LDHs, полученных в соответствии со способом по изобретению, измеренная методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) с абберационной коррекцией атомного разрешения и спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) при напряжении 80 кВ. Одновременно полученные изображения с малым увеличением в кольцевом ярком поле (ABF) и в высокоугловом кольцевом темном поле (HAADF) подготовленного образца NiFe LDH (Фигура 1А и 5А) представляют собой хлопья микронного размера неправильной формы, похожие на агрегаты неупорядоченного материала. Кроме того, хлопья состоят из агрегатов нанокристаллов. В отличие от образца, полученного гидротермическим способом (см. Фигуру 1В), кристаллический порядок отмечается в нанокристаллах размером менее 10 нм. Композиционные карты, полученные в результате EELS-измерений, показывают значительную сегрегацию Ni/Fe в нанометрическом масштабе ($<10 \times 10 \text{ нм}^2$), что свидетельствует о катионной кластеризации. Следует отметить, что образец, полученный гидротермальным способом, демонстрирует однородное распределение катионов (Ni и Fe) даже на поверхностях размером более $25 \times 25 \text{ нм}^2$. Кроме того, на Фигуре 3G-H приведены изображения высокоуглового кольцевого темного поля (HAADF) и кольцевого яркого поля (ABF) при малом (масштабная шкала: 200 нм^2) и большом (масштабная шкала: 5 нм) увеличении, на которых видны нанокристаллы размером менее 10 нм.

С целью получения дополнительных доказательств такой выраженной кластеризации катионов и их химической идентичности в слоях была проведена рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS). Измерения методом жесткой спектроскопии рентгеновского поглощения на ближнем крае (XANES) подтвердили наличие Ni(II) и Fe(III), как и ожидалось, и в превосходном соответствии с результатами XPS (см. Фигуру 3I-J), подтвердив ожидаемые состояния окисления (Ni^{2+} , Fe^{3+} и Cl^-) и количественное включение катионов (соотношение Ni:Fe 2:1) и анионов (соотношение Cl:Fe 1:1). Кроме того, с целью получения структурной информации по конкретным элементам анализировали протяженную область спектра поглощения (EXAFS). На Фигуре 3I-J представлены трансформанты Фурье (FT) колебаний EXAFS, которые можно

интерпретировать как псевдорadiaльное распределение межатомных расстояний поглощающих атомов. В случае К-края Ni кривые демонстрируют два заметных пика при ок. 1,6 и 2,7 Å (без коррекции фазы), которые обусловлены вкладами первых (атомов О) и вторых соседей (атомов Ni или Fe), соответственно. Положение обоих вкладов практически одинаково во всех образцах, что свидетельствует о незначительном влиянии на среду Ni заместительного допирования Fe в решетке Ni(OH)₂. Однако в случае EXAFS-измерений, выполненных на К-крае Fe, помимо двух ожидаемых основных вкладов с центрами в 1,5 и 2,6 Å, можно четко наблюдать третий сигнал. Этот третий пик при ок. 3,2 Å характерен для Fe(OH)₃ и в основном связан с соседними парами Fe-O и Fe-OH-Fe этой фазы. С другой стороны, в новейшем NiFe-НТ этот третий пик отсутствует. В таблице 2 приведены полученные структурные параметры, такие как координационные числа (N), межатомные расстояния (R) и структурная неупорядоченность (фактор Дебая-Уоллера, DW). Хотя в случае атомов Ni практически не наблюдается существенных различий, образцы, полученные по методике изобретения, имеют более короткие расстояния Fe-O и Fe-OH-Fe/Ni, а центры Fe более искажены по фактору DW по сравнению с полученными гидротермальным способом. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что высокая степень кластеризации Fe зависит исключительно от синтетического метода, являющегося ключевым аспектом методики изобретения, что доказывает простоту подхода к получению высокодефектных и кластеризованных LDHs на основе Fe.

Таблица 2. Структурные результаты EXAFS-подгонки (N - координационное число, R - межатомное расстояние и DW - фактор Дебая-Уоллера) на К-крае Fe- и Ni для первых двух координационных оболочек.

Образец	К Край	1-я среда М-О			2-я среда М-(М, М')		
		N	R (Å)	DW (Å ²)	N	R (Å)	DW (Å ²)
NiFe	Fe-K Край	6.0	2.02	0.011	5.2	3.06	0.010
	Ni-K Край	5.8	2.08	0.006	5.8	3.12	0.007
NiFe (НТ)	Fe-K Край	5.8	2.07	0.007	5.8	3.09	0.008
	Ni-K Край	5.9	2.09	0.006	5.8	3.12	0.008

С целью получения дополнительной информации о химической природе этих высококластеризованных LDHs на основе Fe была проведена детальная магнитная

характеризация. Типовые LDHs на основе Fe, синтезированные гидротермическим способом, могут содержать внешние магнитные примеси, такие как шпинели Fe, которые изменяют как магнитное, так и электрокаталитическое поведение, что приводит к парамагнитному поведению при высоких температурах. В образцах, полученных в соответствии со способом по изобретению, отсутствие парамагнитного поведения при высоких температурах свидетельствует об отсутствии шпинельных примесей (графики зависимости $\chi \cdot T$ от T), что позволяет подтвердить гидроксильную природу Fe-кластеров вместо FeO_x (см. Фигуру 4A). Кроме того, температура спонтанной намагниченности, равная около 12 K, подтверждает возникновение фазы NiFe LDH, как и в случае новейших NiFe LDHs, полученных гидротермальным способом.

Измерения динамической магнитной восприимчивости переменного тока (AC) при низких температурах позволяют исследовать возможность наличия пар Fe-OH-Fe (см. Фигуру 4D). Вдоль этого участка синфазные и внефазные магнитные восприимчивости имеют большую частотную зависимость, что отчасти связано с наличием антиферромагнитных (AF) Fe-OH-Fe пар в слоях. Действительно, при самых высоких концентрациях Fe, доступных для фаз LDH (Ni:Fe, 2:1, как в данном случае), происходит значительная кластеризация Fe (AF Fe-OH-Fe пары), что позволяет говорить о наличии спиновой фрустрации с характерным поведением типа спинового стекла, характеризуемым параметром Майдоша ($>0,03$), как это видно на Фигуре 4D. Кроме того, по сравнению с традиционным синтезом, наши образцы NiFe обладают более низкими температурами блокировки и намагничивания, а также более низкими коэрцитивными полями и энергиями активации.

И последнее, но не менее важное: с целью однозначного подтверждения высокой степени кластеризации Fe в наших образцах по сравнению с образцами, полученными гидротермическим способом, были проведены измерения методом мессбауэровской спектроскопии (Фигура 4D-врезка). Измерения подтверждают присутствие Fe(III) во всех образцах в полном соответствии с данными других методик. Примечательно, что измерения, проведенные при 4 K, свидетельствуют о более высокой степени присутствия пар Fe-OH-Fe в образцах, полученных в соответствии со способом по изобретению, - более 35% по сравнению с новейшими NiFe LDH (G. Abellán et al. Inorg. Chem. 2013, 52,

NiV и NiFeV LDHs

На Фигуре 5А приведены диаграммы PXRD, полученные для образцов NiV и NiFeV, содержащих хлорид, синтезированных в соответствии со способом по изобретению. Можно заметить, что появление LDH-фаз может быть успешно подтверждено. В таблице 3 приведены кристаллографические параметры вышеуказанных образцов. Во всех случаях были получены кристаллиты размером менее 10 нм. В случае образца NiFeV результаты EXAFS на Ni-K крае (Фигура 5В) и Fe-K крае (Фигура 5С) подтверждают наличие Ni и Fe в состояниях окисления 2+ и 3+, соответственно. Кроме того, на Fe-K крае наблюдается характерный третий пик, свидетельствующий о ярко выраженной кластеризации, как это наблюдалось ранее для образцов NiFe. Более того, мессбауэровская спектроскопия также подтверждает эту кластеризацию (см. Фигуру 5С).

XPS характеристика (см. Фигуру 5D-F) подтверждает присутствие Ni и Fe в состояниях окисления 2+ и 3+, соответственно. В случае ванадия сигналы при 516,7 эВ 524,3 эВ соответствуют V в состоянии окисления 4+. Во всех случаях XPS-измерения подтверждают количественное включение катиона в твердые фазы в соотношении Ni:Fe:V=4:1:1 и хлорида в качестве аниона (Fe+V:Cl=1:1).

Таблица 3. Кристаллографические параметры и размер кристаллитов для образцов NiV и NiFeV, полученных в соответствии со способом по изобретению.

Образец	d_{003} (Å)	a параметр (Å)	Размер кристаллита (нм)	
			003	110
NiV-Cl	7.9	3.1	2.7	6.4
NiFeV-Cl	7.9	3.1	1.9	8.7

Электрохимическая характеристика

OER-активность NiFe LDH, полученного в соответствии со способом по изобретению, была исследована в стандартной трехэлектродной конфигурации ячейки в электролите 1M KOH при комнатной температуре с использованием различных рабочих электродов-

коллекторов (электроды из Ni пены, где NiFe LDH был выращен непосредственно на поверхности, электроды из Ni пены, где NiFe-LDH был осажден на поверхности, и вращающиеся дисковые электроды из стеклоглерида). Образец был исследован методом циклической вольтамперометрии (CV) с коррекцией 95% iR и без коррекции с целью сравнения различных значений, что показало превосходные электрохимические характеристики. На Фигуре 6A показана кривая CVs, демонстрирующая отличные избыточные потенциалы 253 ± 4 ($1,480 \pm 4$ В в сравнении с RHE) и 259 ± 4 мВ ($1,486 \pm 4$ В в сравнении с RHE) с коррекцией iR и без коррекции, соответственно, необходимые для достижения плотности тока $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Следует отметить, что эти значения получены на восстановительной кривой CV, чтобы избежать возможного влияния очень интенсивного окислительного пика никеля. Для более точного сравнения с промышленными электролизаторами также был определен избыточный потенциал, необходимый для получения $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, который составил 501 ± 22 ($1,727 \pm 22$ В в сравнении с RHE), 446 ± 22 мВ ($1,672 \pm 22$ В в сравнении с RHE) с учётом коррекции iR . Кроме того, для стабилизации электрода была проведена серия последовательных хроноамперометрий (CA) с использованием различных избыточных потенциалов (с шагом 10 мВ и без коррекции iR) в течение 30 мин, в результате чего было получено значение 268 мВ для $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Фигура 6B).

Для правильного анализа электрокаталитического поведения были получены значения наклонов Тафеля и частоты оборота (TOF). Врезка на Фигуре 6B показывает наклоны Тафеля, рассчитанные на основании Фигуры 6A, и демонстрирует отличные значения 46 ± 3 и 50 ± 3 мВ·дек⁻¹ с коррекцией iR и без коррекции, соответственно. Каталитическое поведение NiFe LDH было также исследовано на вращающемся дисковом электроде (RDE) из стеклоглерида диаметром 3 мм, показав избыточный потенциал 362 ± 16 и 360 ± 16 мВ с коррекцией iR ($1,588$ и $1,586$ В в сравнении с RHE, соответственно), необходимый для достижения плотности тока $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Фигура 6C). Наклоны Тафеля, рассчитанные по кривым RDE, показывают превосходные значения 37 ± 2 мВ·дек⁻¹ (36 ± 2 мВ·дек⁻¹ с коррекцией iR). Что касается TOFs, то эти значения были рассчитаны для всех избыточных потенциалов с использованием как осажденной Ni пены, так и электродов GC-RD исходя из предположения, что все ионы металла в NiFe LDH были активны. На Фигуре 6D показано значение TOF, равное $0,011 \text{ s}^{-1}$ с использованием Ni пены в качестве

коллектора и $0,003 \text{ с}^{-1}$ с использованием GC-RDE при избыточном потенциале $\eta = 300 \text{ мВ}$. Для более полного понимания наблюдаемого электрохимического поведения электрохимическая площадь поверхности (ECSA) была рассчитана на основе CVs, выполненных в нефарадной области при различных скоростях сканирования (врезка на Фигуре 6D). Для NiFe LDHs была получена ECSA $3 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$, что значительно превышает типовые значения для основных масс новейших NiFe-LDHs (например, от $0,6 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (NiFe-Cl) до $1,3 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ (NiFe-октадецилсульфат), Chemistry of Materials, 2019, vol. 31, p. 6798-6807). Важно отметить, что значения TOF и ECSA получали при использовании NiFe LDH, полученных в соответствии со способом по изобретению, осажденных на коллекторах из Ni пены в качестве рабочих электродов. Стабильность работы электрокатализаторов OER является вопросом первостепенной важности, поэтому стабильность и долговечность образцов LDHs проверяли при постоянной плотности тока $j = 10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, а также при постоянном избыточном потенциале $\eta = 300 \text{ мВ}$ в течение 6 часов, не наблюдая заметного увеличения потенциалов и токов (Фигура 6Е).

В таблице 4 представлены все электрохимические показатели, полученные для NiFe LDH, синтезированного в соответствии со способом по изобретению.

Таблица 4. Сравнение каталитических параметров NiFe LDH, полученных в соответствии со способом по изобретению.

	ОР при $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (мВ)		ОР при $100 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (мВ)		Тафель (мВ·дек ⁻¹)		ТОF (с ⁻¹)
	(iR корр)		(iR Корр)		(iR Корр)		(при 300 мВ)
На Ni пене	259 ± 4	253 ± 4	501 ± 22	446 ± 22	50 ± 3	46 ± 3	0.011
На стеклоуглероде	362 ± 16	360 ± 16	-	-	37 ± 2	36 ± 2	0.003

Масштабированный синтез гибридных NiFe LDHs

С целью демонстрации возможности масштабирования способа по изобретению были исследованы два различных подхода: i) объемное масштабирование, основанное на увеличении реакционного объема; ii) массовое масштабирование, заключающееся в увеличении начальных концентраций. Обычно для количественной оценки степени масштабирования производства используют показатель пространственно-временного выхода (STY), выражаемый в кг материала на м³ реакционной смеси в сутки (Czaja, A. U.,

Trukhan, N., Müller, U. Industrial Applications of Metal-Organic Frameworks. Chem. Soc. Rev. 2009, 38 (5), 1284-1293. <https://doi.org/10.1039/B804680H>). В соответствии с этим были получены как чисто неорганические NiFe LDH, так и гибридные NiFe LDH, содержащие себаковую кислоту. Следует отметить, что масштабирование гибридных LDHs само по себе представляет огромную проблему.

В качестве первого шага важно выделить, как оба параметра могут изменить STY, и в то же время сравнить различия с основными современными синтетами. В то время как увеличение объема не влияет на STY (не требуется изменения условий синтеза в плане концентраций и температуры), оно требует больших реакторов, что может быть затруднительным в случае гидротермальных реакций, типовых для синтеза LDHs. Однако при масштабировании массы резко возрастает значение STY за счет двойного эффекта - увеличения концентрации (большая масса в меньшем объеме), но при этом требуется оптимизация условий синтеза (например, растворимость реагентов, температура, кинетика). Как правило, в гомогенных синтетах используют общую концентрацию катионов менее 25 mM, а в синтетах с увеличением концентрации до 100 mM - соосаждение.

Применительно к способу по изобретению объемное и массовое масштабирование не представляет трудности. В таблице 5 приведены расчетные условия, которые даже в 50 раз превышают исходные.

Таблица 5. Начальная концентрация катионов, использованная в экспериментах по масштабированию. Теоретическая масса полученного NiFe-Cl и объем, необходимый для получения 1 кг NiFe-Cl, в зависимости от начальной концентрации.

x	[Ni + Fe]	[Cl] (mM)	[Gly]	г LDH/ л	л/кг LDH
1x	15	50	90	1.5	647
5x	75	250	450	7.7	129
10x	150	500	900	15	65
25x	375	1250	2250	39	26
50x	750	2500	4500	77	13

Эксперименты по определению pH *in situ* показали, что процесс наращивания не влияет на механизм роста LDHs, состоящий из 2-х стадий (см. Фигуру 7). При pH ниже 3 происходит осаждение Fe, а при pH ниже 7,5 - осаждение NiFe LDHs, что подтверждает получение LDH-фаз. Чем выше концентрация, тем быстрее протекает реакция. По профилям pH можно сделать вывод, что для синтеза NiFe-Cl x1, x25 и x50 требуется 11,7, 6,1 и 1 ч соответственно. Кроме того, по кривым pH можно рассчитать пространственно-временной параметр выхода - величину, используемую для количественной оценки степени масштабирования производства. В эксперименте NiFe-Cl x50 получено ранее не встречавшееся значение 1885 кг/сут·м³, более чем в 200 раз превышающее типовые данные (таблица 6).

STEM-EELS характеристика образца NiFe-Cl x50 подтверждает высокую степень кластеризации, как это наблюдалось для образцов, полученных в меньших масштабах. Этот результат свидетельствует о том, что возникновение кластеризации присуще синтетическому способу по изобретению и не зависит от процесса масштабирования (см. Фигуру 8).

Таблица 6. Время реакции, количество грамм LDH на 1 л реакции и пространственно-временной выход (STY) для образцов NiFe-Cl x1, x25 и x50 по сравнению с данными по NiFe LDHs, являющимися одними из лучших.

Образец	Время реакции (ч)	г LDH/л	STY (кг /день·м ³)
NiFe-Cl 1x (настоящее изобретение)	11.7	1.5	3.2
NiFe-Cl 25x (настоящее изобретение)	6.1	38	152
NiFe-Cl 50x (настоящее изобретение)	1	77	1885
NiFe-Cl (Источник: Chem. Mater. 2018, 30, 13, 4321–4330)	6	2.1	8.2
NiFe-CO ₃ (Источник: Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703341)	12	2.9	6.2

Кроме того, нами были оптимизированы условия синтеза гибридных NiFe LDHs, имеющих в межслоевом пространстве органические молекулы (себаиновая кислота, Seb). Твердые реагенты ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2Seb) перемешивали в смеси этанол:вода. Для оптимизации синтеза гибридных фаз и облегчения растворения концентрированных молекул себакатов использовали смеси растворителей вода/этанол, причем полное растворение происходило сразу же после начала процесса подщелачивания. Мы провели оценку пяти сценариев, увеличивая общую концентрацию катионов вплоть до 50 раз (от 15 до 750 мМ). Важно отметить, что ранее оценка таких высококонцентрированных условий не проводилась, поскольку типовые гомогенные методы работают при концентрациях ниже 50 мМ. Образование фазы LDH было подтверждено методами PXRD, ATR-FTIR и XPS спектроскопии. Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют сделать вывод об успешном синтезе гибридных NiFe-Seb LDHs даже при общей концентрации катионов равной 750 мМ. На Фигуре 9 приведены изображения масштабирования от 1x до 50x в случае образцов NiFe-Seb в соответствии со способом по изобретению. Вследствие гидролитической химии трехвалентных переходных катионов (константы кислотности и растворимости) синтез гибрида (бинарного, тернарного или более) может быть легко экстраполирован на другие составы, как это было продемонстрировано в случае образца NiFeV LDH.

Определение Al-кластеризации в LDHs на основе Al, полученных в результате нашего способа синтеза

Одним из ключевых аспектов нашего изобретения является высококластеризованный характер полученных материалов LDHs. Эта особенность, связанная с наличием мотивов $\text{M}^{3+}\text{-O-M}^{3+}$, наблюдалась и в случае LDHs на основе Al. В этом случае Al-кластеризация, т.е. наличие фрагментов $\text{Al}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$, может быть легко обнаружена методом твердотельного ядерного магнитного резонанса (SSNMR). В случае диамагнитных образцов SSNMR является хорошо зарекомендовавшим себя методом оценки распределения катионов Al в фазах LDHs, о чем сообщали Кадарс и др. (Chem. Mater. 2011, 23, 11, 2821-2831. <https://doi.org/10.1021/cm200029q>) и Нильсен и др. (Phys. Chem. C 2015, 119, 49, 27695-27707. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09490>). В идеальном кристалле все центры Al должны быть окружены 6 двухвалентными катионами, поэтому

более близкие соседи Al-Al находятся в качестве второй оболочки на расстоянии 5,3 Å. При таком сценарии появляется резкий и симметричный сигнал вблизи 10 ppm. Однако замена двухвалентных катионов на Al, т.е. Al-кластеризация, приводит к появлению мотивов $\text{Al}^{3+}\text{-O-Al}^{3+}$ со средним расстоянием около 3,1 Å. Об этом новом характере распределения свидетельствует увеличение относительной интенсивности пика широкого спектра при 0 ppm. Следует отметить, что этот масштабный вклад является следствием менее симметричной и неупорядоченной среды Al.

На Фигуре 10 представлены данные ^{27}Al SSNMR, проведенного при 9,4 Т (и частоте вращения под магическим углом 20 кГц) для образцов MgAl LDHs, полученных по синтетическому способу, рассмотренному в патенте (MgAl-эпоксид), в сравнении с аналогичным образцом, полученным традиционным гидролизом мочевины при 100 °С (MgAl-мочевина). Как видно, в образцах MgAl-эпоксида наблюдается огромный вклад при 0 ppm, что свидетельствует о большем присутствии Al-кластеризации по сравнению с образцом MgAl-мочевины, полученным гидротермическим способом.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что наш синтетический подход позволяет получать высококластеризованные LDHs на основе Al.

Определение кластеризации Fe в LDHs на основе Fe, полученных по нашему синтетическому способу

Как было отмечено выше, благодаря синтетическому способу, основанному на методе подщелачивания путем гидролиза эпоксидов при комнатной температуре, полученные LDHs обладают присущей им высокой кластеризованностью, т.е. мотивами B(III)-O-B(III). Кинетические кривые pH продемонстрировали путь осаждения, который можно разделить как минимум на две стадии: во-первых, образование B(OH)_3 при pH ниже 6; во-вторых, осаждение A(II) с одновременным возникновением фазы LDHs. Мягкие условия синтеза (строгий контроль pH) и отсутствие гидротермальных процессов (связанных с перекристаллизацией) позволяют получить эти характерные структуры.

В случае LDHs на основе Fe кластеризация Fe может быть продемонстрирована тремя методами: рентгеновской спектроскопией поглощения (XAS), мессбауэровской спектроскопией, а также сканирующей просвечивающей электронной микроскопией (STEM) с коррекцией поглощения с атомным разрешением и электронной спектроскопией потерь энергии (EELS) (см. рис. 8).

С целью дальнейшего подтверждения наличия Fe-кластеризации в наших образцах (обозначены как RT) были синтезированы обычные LDHs на основе Fe, полученные гидротермальным способом при гидролизе мочевины (Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703341. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703341>).

Во-первых, с целью определения состояния окисления Ni и Fe в образцах, использовали метод XAS. Во всех случаях измерения методом XANES (Фигура 11) подтвердили наличие Ni(II) и Fe(III), что является необходимым условием для подтверждения появления LDHs.

С целью изучения структурных особенностей этих LDHs были проанализированы также области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS). Наблюдаемые колебания можно интерпретировать исключительно как псевдорadiaльное распределение межатомных расстояний к поглощающим атомам. Таким образом, информация о каждом катионе может быть получена независимым образом.

В случае Ni K-края (Фигура 12A) на этих кривых наблюдаются два выраженных пика при ок. 1,6 и 2,7 Å (без коррекции фазы), которые соответствуют вкладам первых (атомы O) и вторых соседей (металлический катион, атомы Ni(II) или Fe(III)) соответственно. Положение обоих вкладов практически одинаково для всех образцов, что свидетельствует о том, что замещение Ni на Fe не изменяет первичную кристаллографическую структуру гидроксида на основе Ni.

Однако в случае Fe K-края (Фигура 12B) при сравнении нашего Fe(III)-кластеризованного образца (NiFe-RT) с гидротермальным (NiFe-HT) наблюдаются существенные различия. Помимо двух основных сигналов при ок. 1,5 и 2,6 Å (без коррекции фазы),

соответствующих вкладам от первого (атомы O) и второго (металлический катион, либо атомы Ni или Fe) соседей соответственно, третий пик, с центром вблизи 3,2 Å, наблюдается только в нашем образце. Следует отметить, что EXAFS регистрировались в переходном режиме, поэтому спектры являются репрезентативными для всего образца. В действительности этот третий пик однозначно свидетельствует о наличии мотивов Fe(III)-OH-Fe(III), т.е.: вторых соседних пар Fe(III)-O и Fe(III)-Fe(III), как это было продемонстрировано в случае гидроксидов Fe(III) (Chemosphere, 2014, 111, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.059> и Materials Transactions, 1994, 35, 6, 394-398. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.394>).

Следует отметить наличие Fe(III)-OH-Fe(III) мотива (Fe(III)-кластеризация), который наблюдается только в образце, полученном по нашему способу. В типовых образцах, полученных традиционным гидротермальным способом, Fe(III)-кластеризация не наблюдается. Важно учесть, что аналогичные результаты были продемонстрированы в случае LDHs на основе Al с помощью других методик, например спектроскопии SSNMR, что полностью согласуется с литературными данными (*см. выше*).

Аналогично, мессбауэровская спектроскопия является мощной методикой изучения распределения материалов на основе Fe (Inorg. Chem. 2013, 52, 10147-10157. <https://doi.org/10.1021/ic401576q>). Как показано на Фигуре 13, при сравнении нашего образца с образцом, полученным гидротермальным способом, наблюдаются явные различия. Анализ распределения квадрупольного расщепления и магнитного гиперфинного поля (J. Phys. E: Sci. Instrum. 1974, 7, 526. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/7/7/012> + Chem. Mater. 2000, 12, 6, 1743-1749. <https://doi.org/10.1021/cm990760c>), подтверждает более высокую степень кластеризации Fe(III) в образце, полученном нашим способом (NiFe-RT). Действительно, измерения, проведенные при 4 K, свидетельствуют о повышенном присутствии пар Fe(III)-OH-Fe(III), более 43%, в образцах, полученных по нашему способу - эпоксидному пути.

В конечном итоге, с целью дальнейшей иллюстрации кластеризации Fe(III) во всем композиционном диапазоне мы синтезировали NiFeV LDHs. При этом соотношение M(II):M(III), образованное по схеме Ni(II):[Fe(III)+V(III)], поддерживалось как 2:1, а Fe(III):V(III) было зафиксировано как 1:1. Следует отметить, что замещение 50% Fe(III)

должно уменьшить количество Fe-кластеров, принимая во внимание лишь фактор разбавления.

В очередной раз наши образцы NiFeV (обозначены как RT) сравнивались с образцами NiFeV (обозначены как HT), полученными гидротермальным способом в результате гидролиза мочевины (синтезированы по указанной схеме: Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703341. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703341>).

XANES-измерения, проведенные для NiFeV LDHs, подтверждают ожидаемые состояния окисления - Ni(II) и Fe(III), как и предполагалось в случае LDHs-структуры (Фигура 14).

Кроме того, был проведен EXAFS-анализ. На Ni K-крае никаких различий между каждым методом не наблюдается. Однако в случае Fe K-края в нашем образце, полученном при комнатной температуре, вновь появляется третий пик, подтверждающий ярко выраженную Fe(III)-кластеризацию даже в условиях разбавления Fe. (Фигура 15).

Более того, мессбауэровская спектроскопия, проведенная для образцов NiFeV, также подтверждает наличие Fe(III)-кластеризации в нашем образце NiFeV-RT (Фигура 16). При этом в образцах NiFeV-RT наблюдается более 35% мотивов Fe(III)-OH-Fe(III).

В результате сделан вывод, что все анализируемые образцы LDH, полученные по нашему способу, имеют Fe(III)-кластеризацию.

Краткое описание рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS):

XAS - это методика анализа химического состояния, используемая для исследований в широком перечне отраслей. Эта методика предполагает измерение пропускания (или флуоресценции) рентгеновских лучей в зависимости от увеличения энергии рентгеновского излучения с небольшим шагом при значениях энергий, близких к краю поглощения. Энергия края поглощения соответствует энергии, необходимой для выброса электрона из электронной оболочки соответствующего элемента (например, Fe).

Небольшие изменения в поглощении рентгеновского излучения вблизи края поглощения атома позволяют судить о состоянии электронов.

XAS состоит из двух областей:

Структура рентгеновского поглощения на ближнем крае (XANES/NEXAFS): В этой области, включающей рентгеновское излучение с энергией, близкой к краю поглощения (~100 эВ вокруг края), наблюдаются острые резонансные пики. Как правило, эта область чувствительна к локальным атомным состояниям, таким как степень окисления и симметрия.

Протяженная тонкая структура (EXAFS): Эта область содержит признаки, проявляющиеся за областью XANES и до ~1000 эВ или более от края поглощения. EXAFS проявляется в виде лёгких колебаний в измеряемом сигнале и обусловлена рассеянием выброшенного электрона окружающими атомами. Измерения EXAFS могут быть использованы для получения информации о соседних атомах, включая длины связей и химические координационные среды.

Примечание: Следует отметить, что данная методика является атомарно-специфичной, что позволяет наблюдать каждый атом в образцах независимо.

Дополнительные слоистые двойные гидроксиды (LDHs), полученные эпоксидным способом

LDHs на основе Li

LiAl-LDHs могут быть получены с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре по простой технологии в одном реакторе. При этом металлическое соотношение Li:Al должно быть установлено как 1:2, а конечная концентрация может модулироваться в диапазоне 1-500 мМ. Водные или насыщенные растворителями (этанол, изопропанол, ацетон, этиленгликоль, глицерин, формамид и др.) растворы, содержащие Li(I), Al(III) и галогенид (например, хлорид), приводят к осаждению кристаллических фаз LDHs на основе Li. Диаграмма PXRD подтверждает ожидаемую кристаллическую структуру, о чем свидетельствуют межслоевые отражения 003 и 006, соответствующие

базальному пространственному расстоянию $8,6\text{\AA}$ (Фигура 17). ТЕМ-исследование показывает наличие цветковидных структур, состоящих из нанометрических слоев (врезка на Фигуре 17).

LDHs на основе Al

В качестве примеров LDHs на основе Al можно привести различные фазы, полученные с помощью нашего синтетического способа при комнатной температуре по простой технологии в одном реакторе, как в случае Mg(II), Co(II) и/или Zn(II). Во всех случаях для осаждения этих слоистых материалов можно использовать водный раствор или раствор, насыщенный растворителем. Концентрация раствора может быть установлена в широком диапазоне, как и в других примерах.

В качестве первого образца представлен MgAl-LDHs, содержащий хлорид в качестве межслоевого аниона. Структурно-морфологическая характеристика подтверждает получение желаемой фазы. (См. Фигуру 18)

Аналогично, в случае CoAl-LDHs размер частиц может модулироваться от <100 нм до >1 мкм посредством простого изменения количества эпоксида. Во всех случаях получение морфологии пластинок подтверждается ТЕМ-исследованием (Фигура 19). Диаграммы PXRD свидетельствуют о появлении фаз CoAl-LDHs, содержащих хлорид в качестве межслоевого аниона, с межслоевым расстоянием $8,0\text{\AA}$, как и ожидалось (Фигура 20).

Кроме того, в аналогичных условиях синтеза могут быть получены ZnAl-LDHs. Структурно-морфологическая характеристика представлена на Фигуре 21. Диаграмма PXRD подтверждает наличие структуры LDHs с межслоевым расстоянием $8,9\text{\AA}$, без каких-либо сигналов ZnO.

Тернарные LDHs

С целью дальнейшей иллюстрации преимуществ нашего синтетического подхода при синтезе LDHs были получены тернарные структуры. Условия синтеза аналогичны

использованным ранее, при этом могут быть изменены два соотношения: $A(II):B(III)$ и $A(II):A'(II)$, где A и A' представляют собой различные двухвалентные металлы. Во всех случаях используют водные или насыщенные растворителями растворы, содержащие двух- и трехвалентные катионы и хлорид (или другой анион).

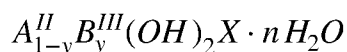
В качестве простого примера был приготовлен NiCoFe-LDHs в соотношении $Fe:Co:Ni = 1:1:1$. рН-кинетические профили продемонстрировали получение тернарной структуры при комнатной температуре (Фигура 22). Как можно заметить, при добавлении двух двухвалентных катионов (Co и Ni) сценарий осаждения не меняется. Сначала происходит осаждение $Fe(III)$, а затем двухвалентного катиона с образованием структуры LDHs. Следует отметить, что в случае кинетики LDHs осаждение двухвалентных катионов происходит при более низком значении рН, чем в экспериментах без $Fe(III)$. Полученные результаты свидетельствуют о возникновении чистых структур LDHs, что соответствует имеющимся в литературе данным.

Гибридные LDHs

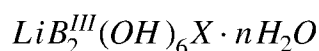
Эпоксидный путь также позволяет осуществлять синтез гибридных LDHs в одном реакторе. Для получения дополнительной информации в этом направлении в качестве примеров моно- и дикарбоновых кислот были отобраны две разные органические молекулы - октановая и субериновая кислоты. Работы по синтезу проводили при комнатной температуре как в водном растворе, так и в смесях растворителей. Эксперименты проводили с LDHs на основе CoAl, NiAl и ZnAl (см. Фигуру 23). Во всех случаях структурная характеристика подтверждает, что указанные структуры были успешно получены.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Слоистый двойной гидроксид, включающий по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} или, альтернативно, Li^I , по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} , выбранный из группы, состоящей из V^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и лантаноидов, где указанный слоистый двойной гидроксид имеет формулу:



или, в случае использования Li^I вместо по меньшей мере одного двухвалентного катиона A^{II} , формула имеет вид:



где X - анион, y - больше 0, но меньше 1, а n - число молекул воды

и где указанный слоистый двойной гидроксид характеризуется наличием B^{III} -кластеризации и наличием одного пика в диапазоне от 3 до 4 Å, измеренного методом жесткой спектроскопии рентгеновского поглощения на ближнем крае (XANES).

2. Слоистый двойной гидроксид по пункту 1, где двухвалентный катион A^{II} выбран из группы, состоящей из Mg^{II} , Ca^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} и Cd^{II} .

3. Слоистый двойной гидроксид по пункту 1 или 2, где указанный слоистый двойной гидроксид дополнительно включает катион четырехвалентного металла, предпочтительно Ti^{IV} .

4. Слоистый двойной гидроксид по любому из предыдущих пунктов, где указанный слоистый двойной гидроксид включает один двухвалентный катион A^{II} и два трехвалентных катиона B^{III} .

5. Способ синтеза слоистого двойного гидроксида по пункту 1, включающий реакцию в одном реакторе между эпоксидом и нуклеофилом в растворе, содержащем по меньшей мере один двухвалентный катион A^{II} или, альтернативно, Li^I , по меньшей мере один трехвалентный катион B^{III} , выбранный из группы, состоящей из V^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Ga^{III} и лантаноидов, где указанную реакцию проводят при pH ниже 2,5.

6. Способ по пункту 5, где двухвалентный катион A^{II} в растворе выбран из группы, состоящей из Mg^{II} , Ca^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} и Cd^{II} .

7. Способ по пункту 5 или 6, где раствор дополнительно включает катион четырехвалентного металла, предпочтительно Ti^{IV} .

8. Способ по любому из пунктов 5-7, где эпоксид выбран из группы, состоящей из глицидола, этиленоксида, пропиленоксида и триметиленоксида, предпочтительно

глицидола.

9. Способ по любому из пунктов 5-8, где нуклеофил выбран из группы, состоящей из оксоаниона, галогенида, азиды, изоцианата, тиоцианата, амида, алкилсульфата, алкилфосфоната, карбоксилата и феноксида, предпочтительно Cl^- , Br^- или I^- .

10. Способ согласно любому из пунктов 5-9, где раствор представляет собой раствор с водой в качестве растворителя, раствор с по меньшей мере одним органическим растворителем или раствор со смесью воды и по меньшей мере одного органического растворителя.

11. Применение слоистого двойного гидроксида по любому из пунктов 1-4 для электрокатализа.

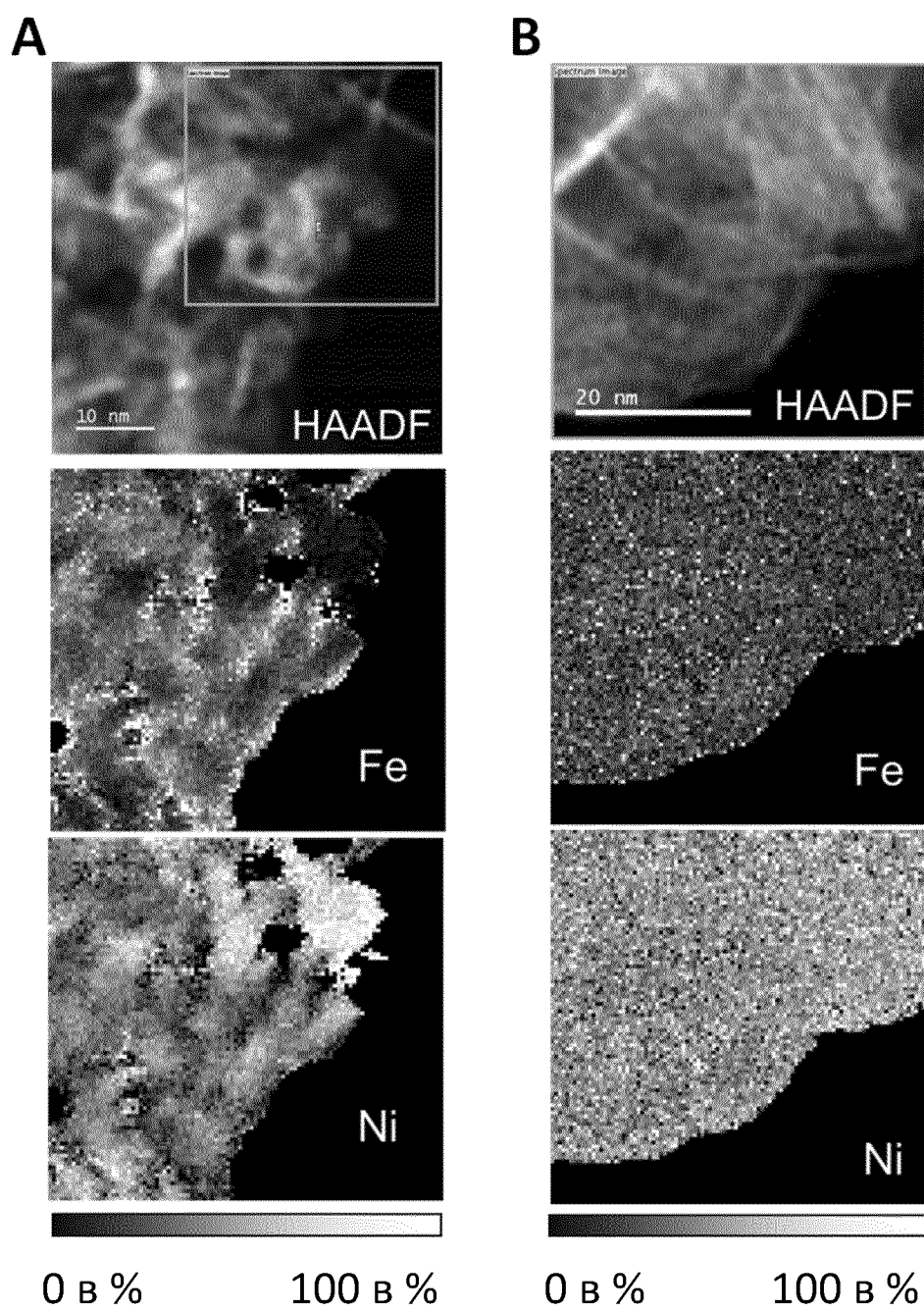
12. Применение слоистого двойного гидроксида по любому из пунктов 1-4 для накопления энергии (суперконденсаторы или аккумуляторы).

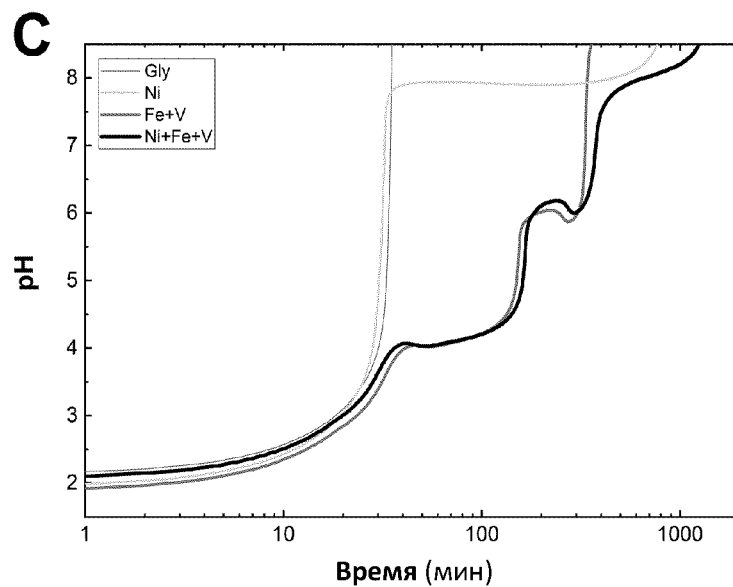
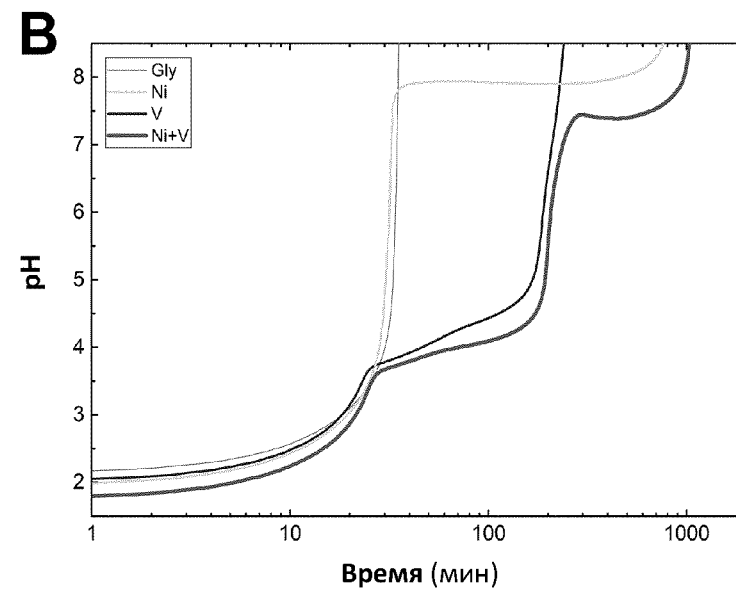
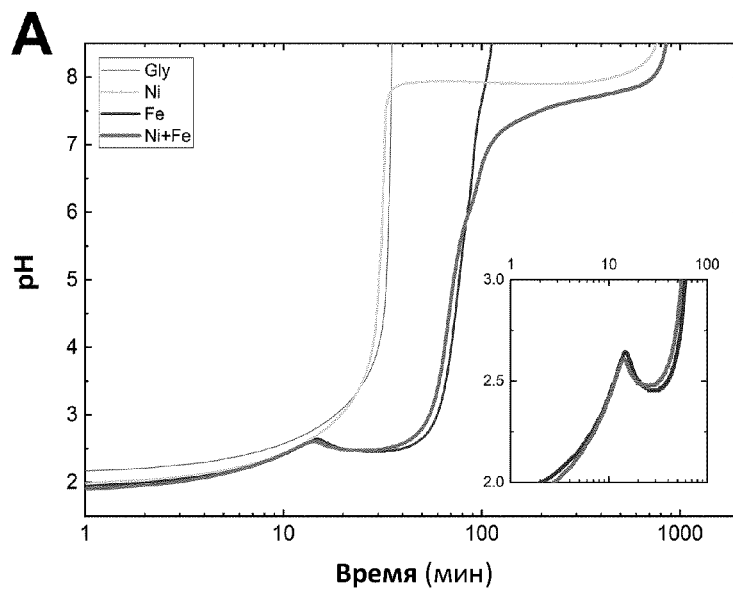
13. Применение слоистого двойного гидроксида по любому из пунктов 1-4 в качестве барьерной добавки для полимерных мембран в пищевой упаковке.

14. Применение слоистого двойного гидроксида по любому из пунктов 1-4 в качестве абсорбента или анионообменника.

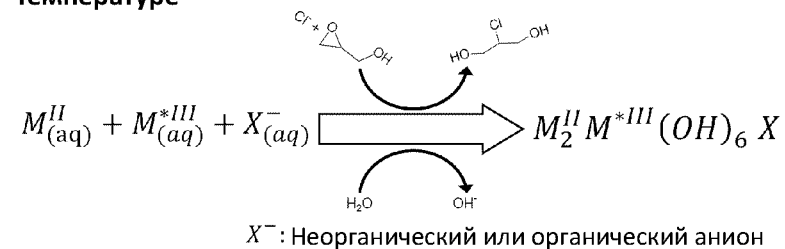
15. Применение слоистого двойного гидроксида по любому из пунктов 1-4 в качестве соединения-предшественника для получения композитов.

Фигура 1





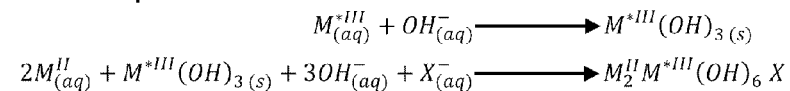
D
Синтетический подход "в одном реакторе" при комнатной температуре



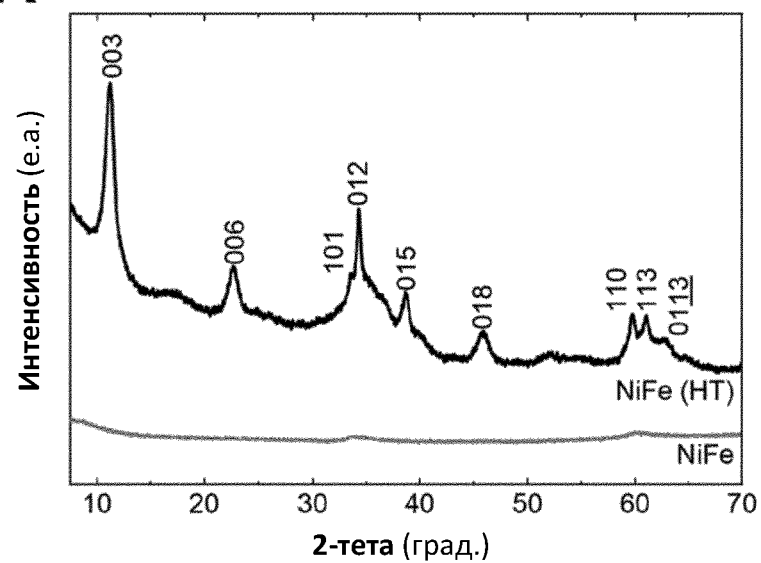
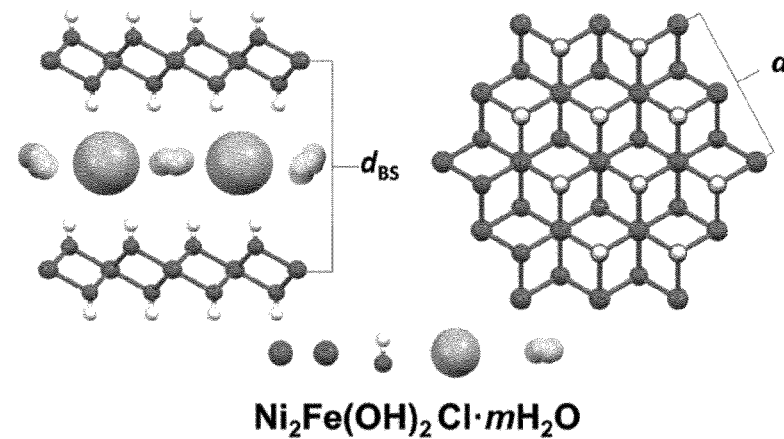
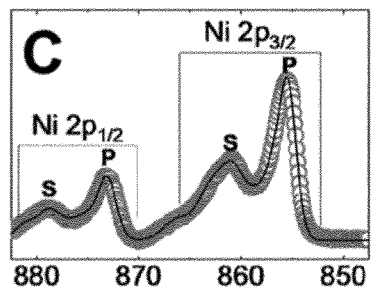
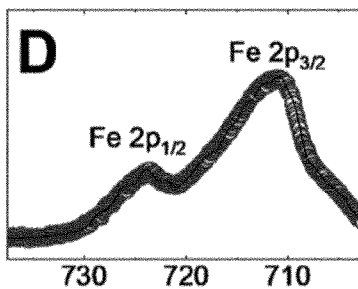
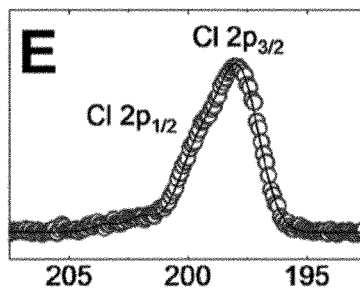
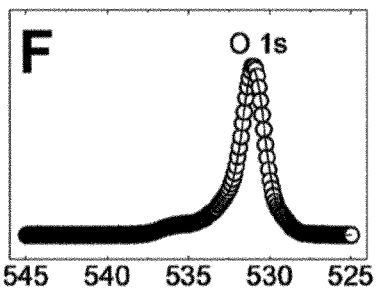
Кинетика подщелачивания

$$v_{\text{OH}} = \frac{d[[\text{OH}^-]]}{dt} = k[\text{Gly}][\text{Cl}^-]$$

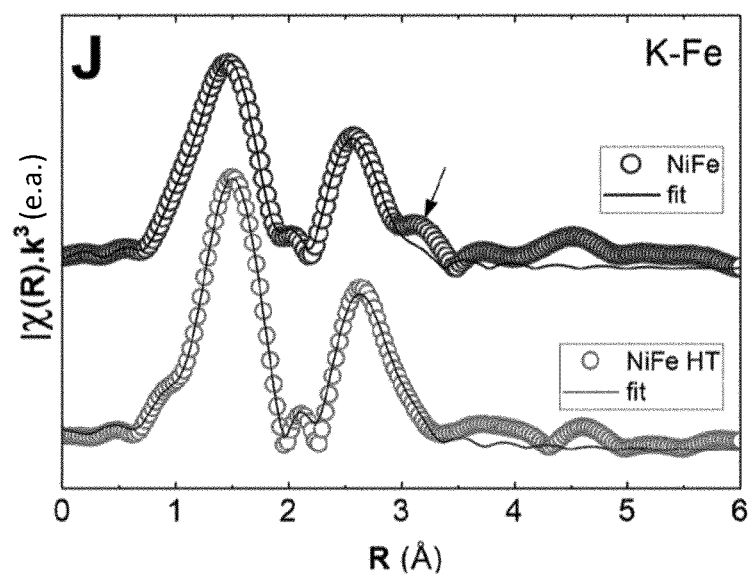
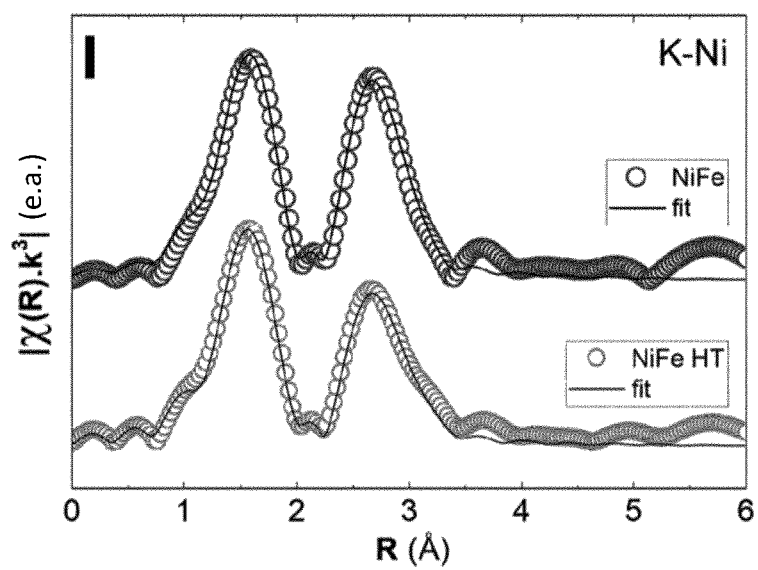
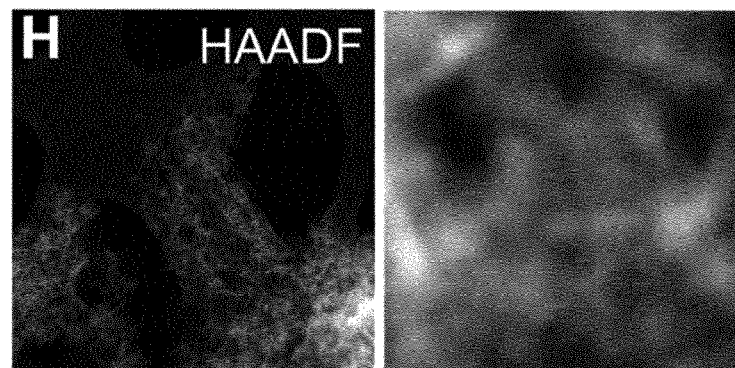
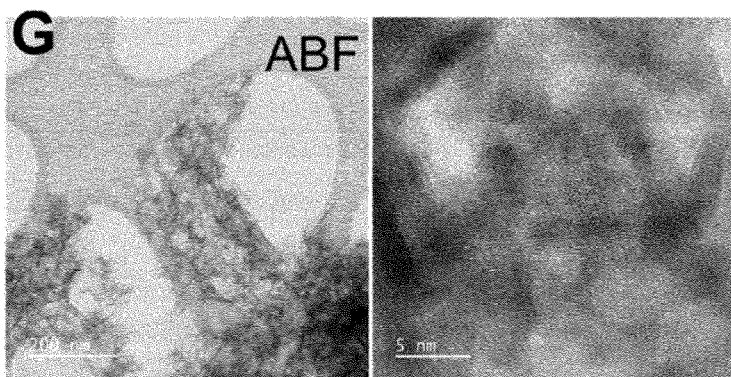
Механизм роста LDHs



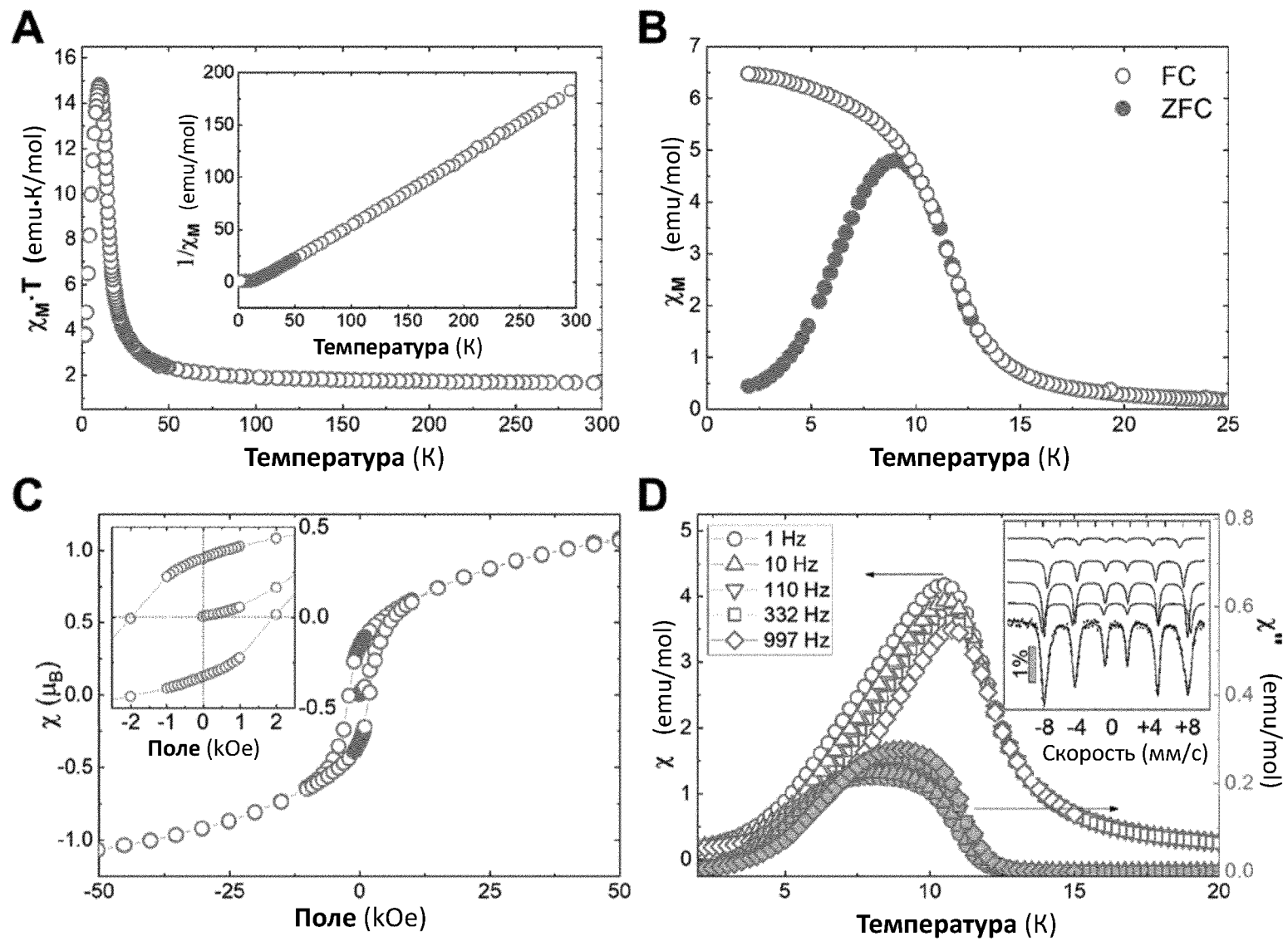
Фигура 2

A**B****C****D****E****F**

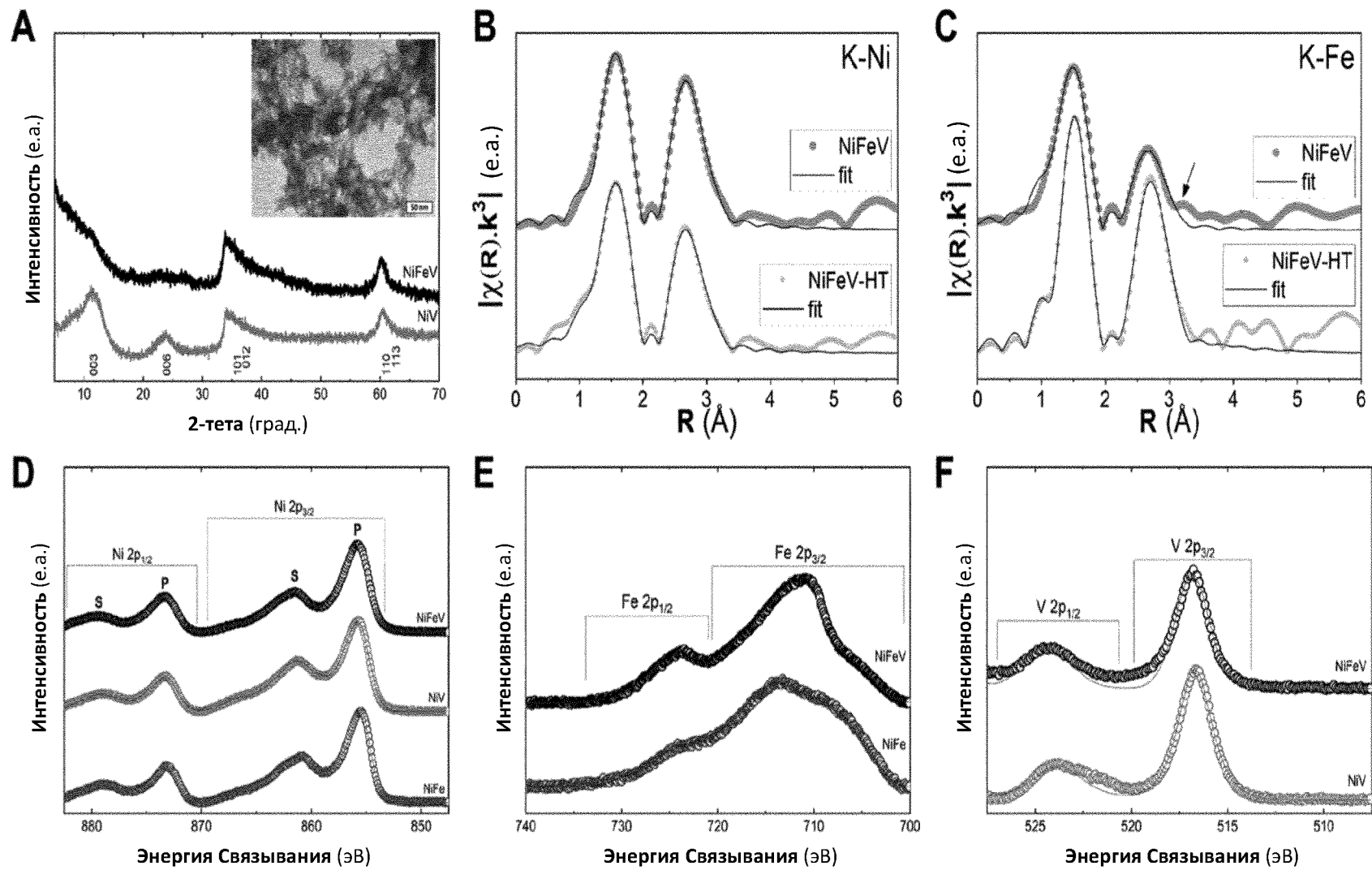
Фигура 3



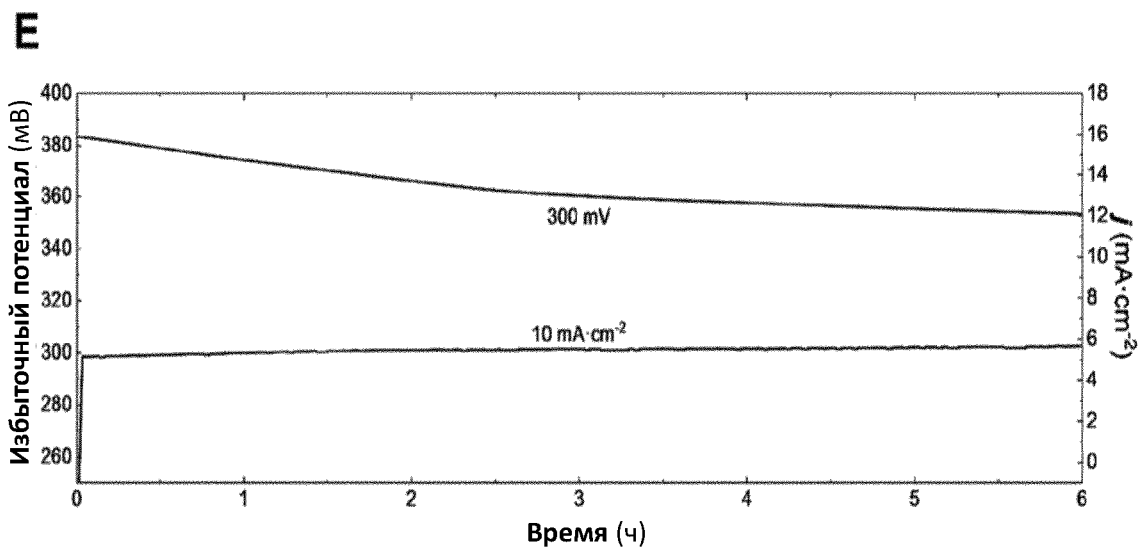
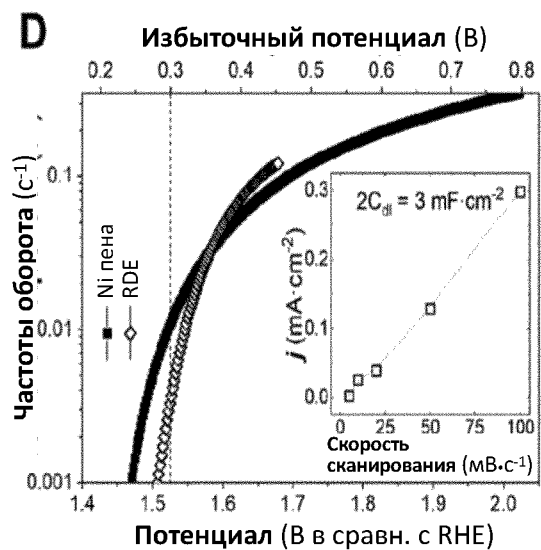
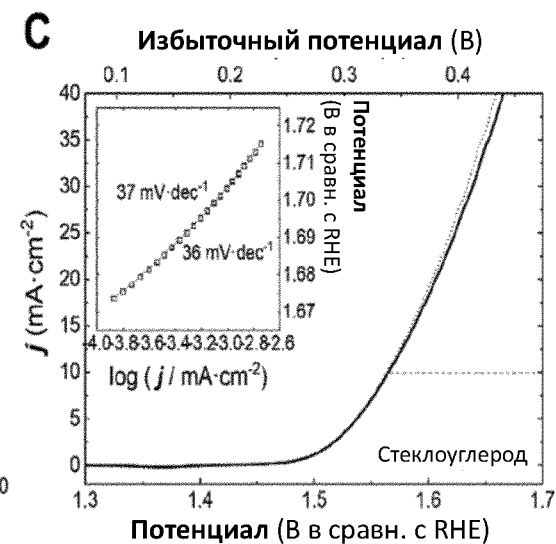
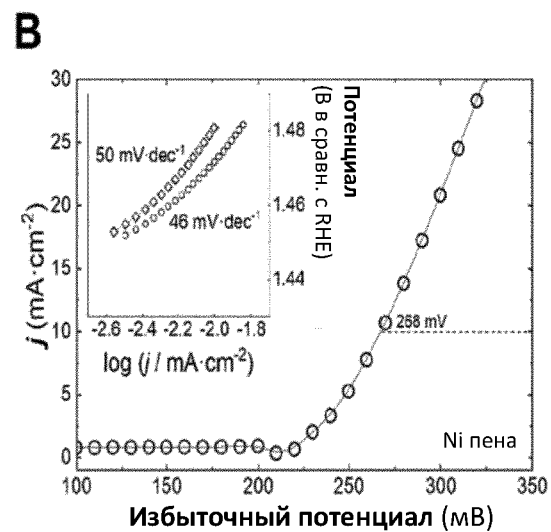
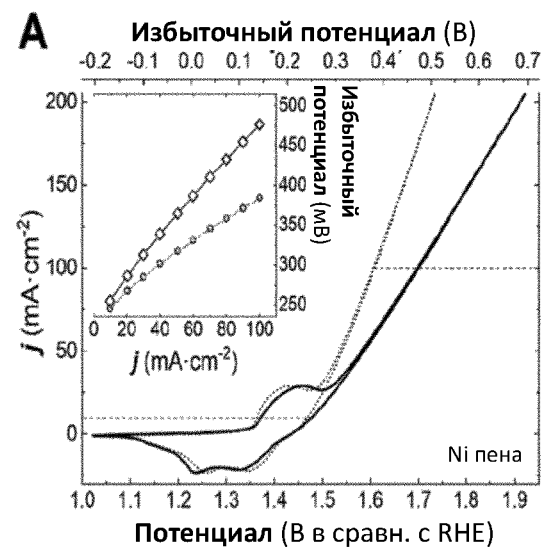
Φιγυρα 3 (продолж.)



Фигура 4

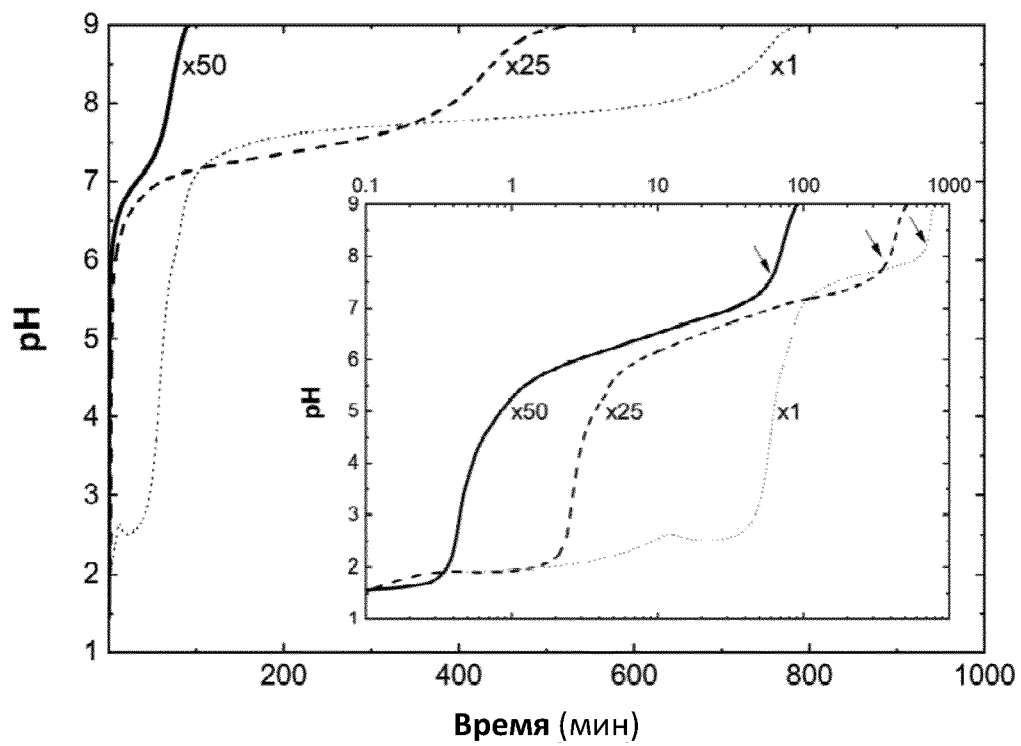


Фигура 5

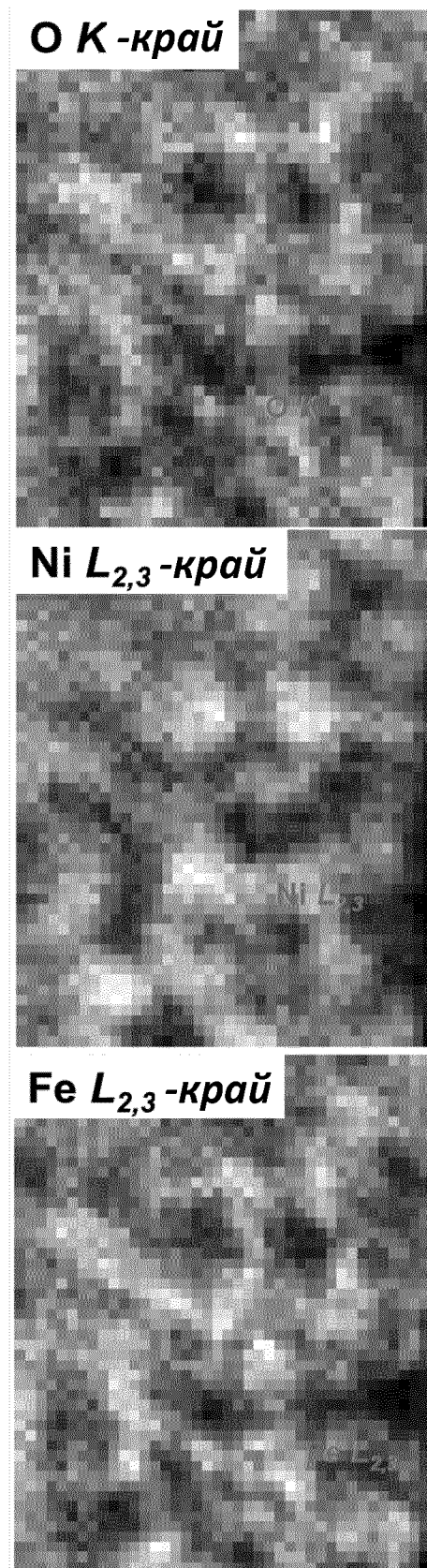


Фигура 6

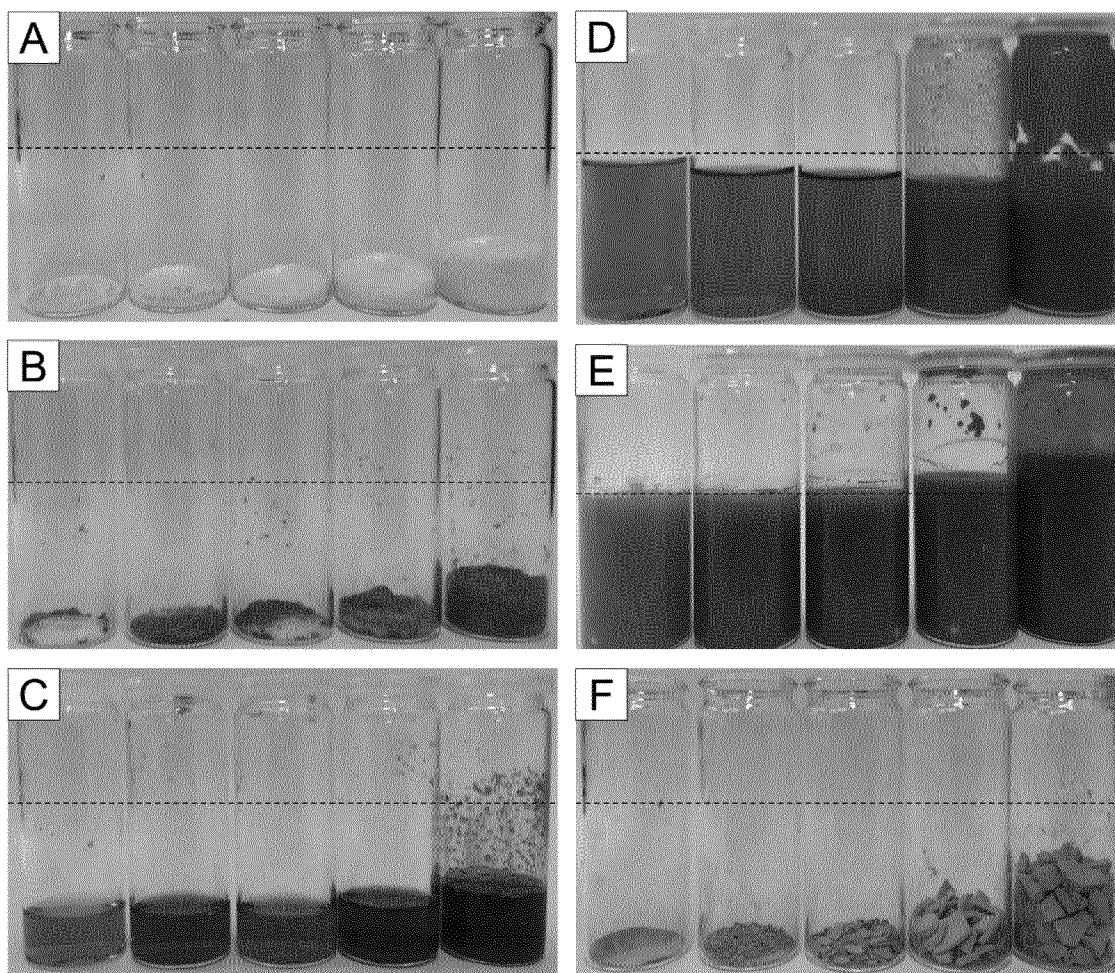
Фигура 7



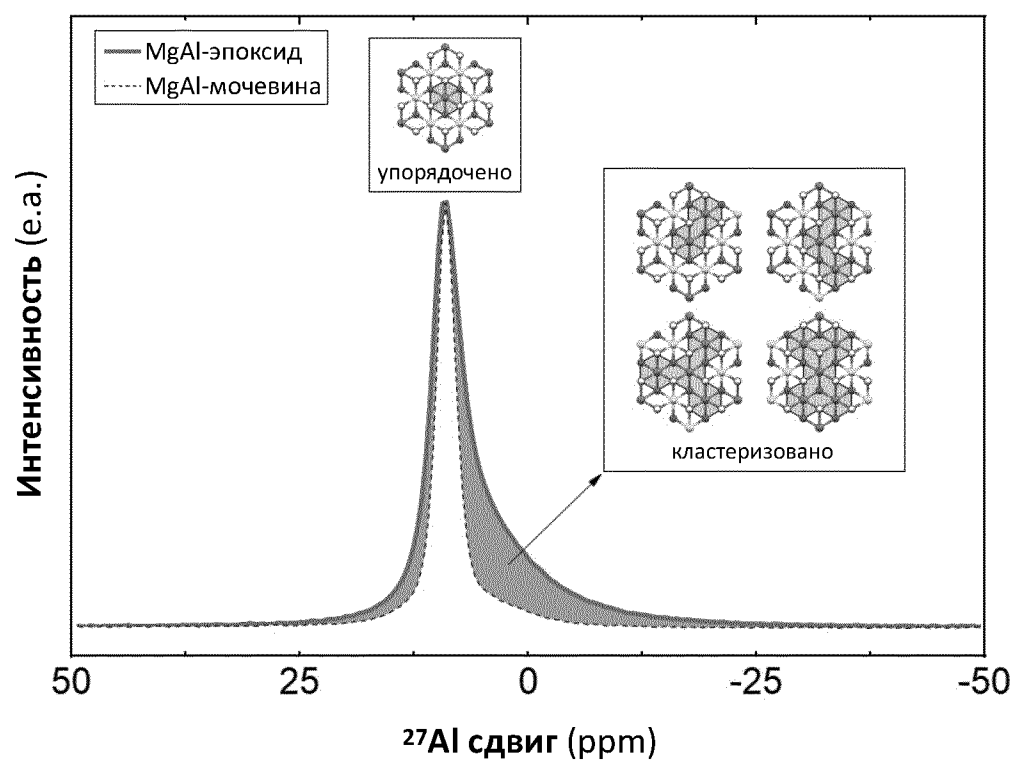
Фигура 8



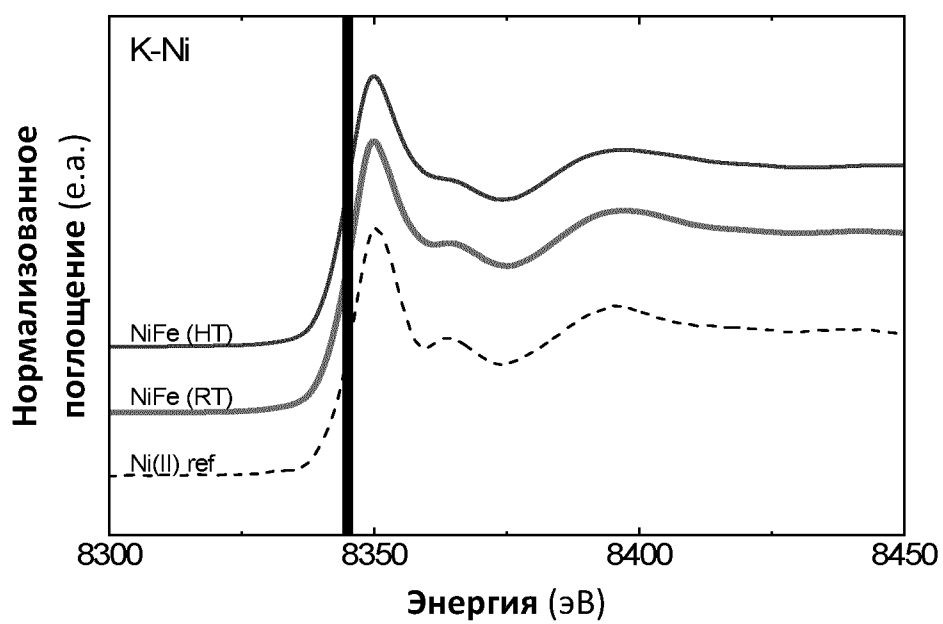
Фигура 9



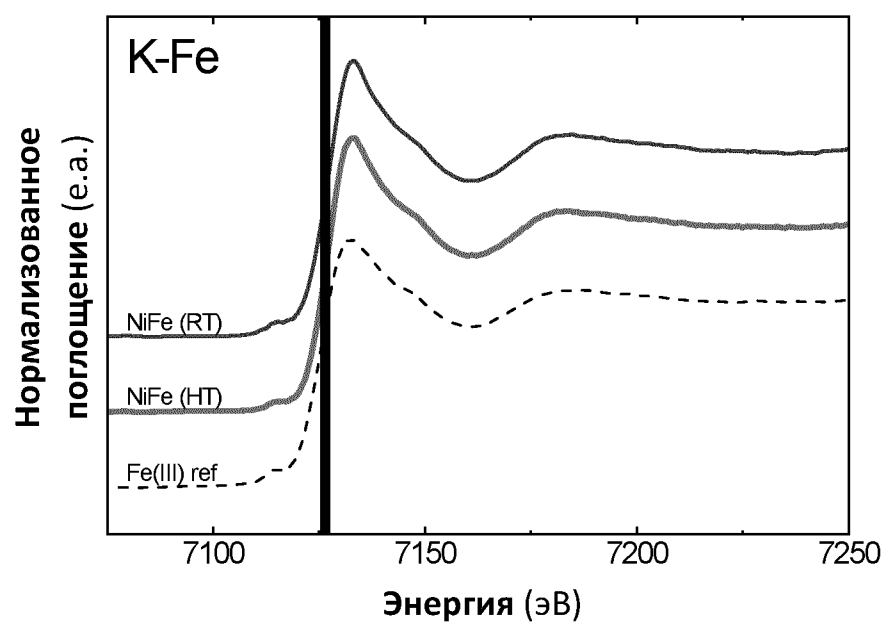
Фигура 10



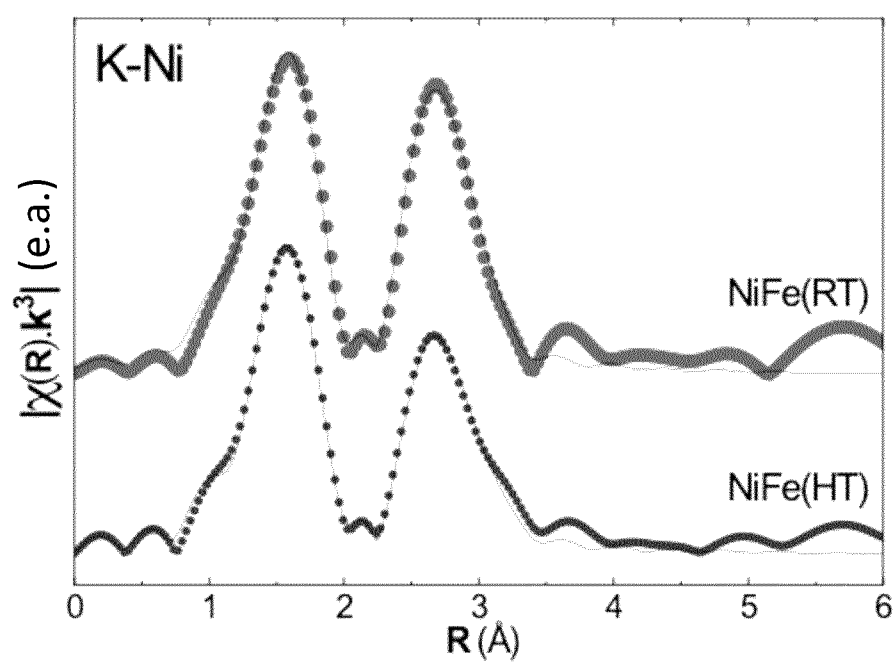
Фигура 11А



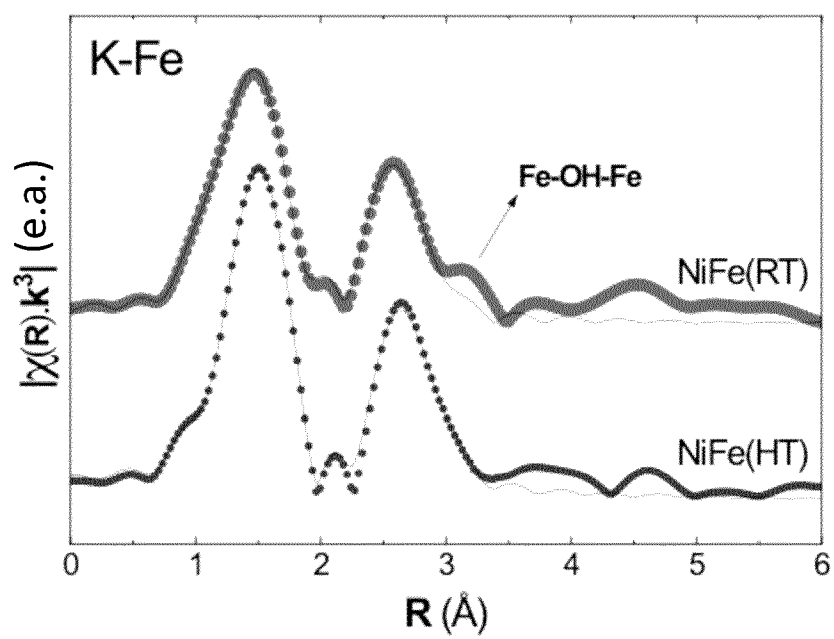
Фигура 11В



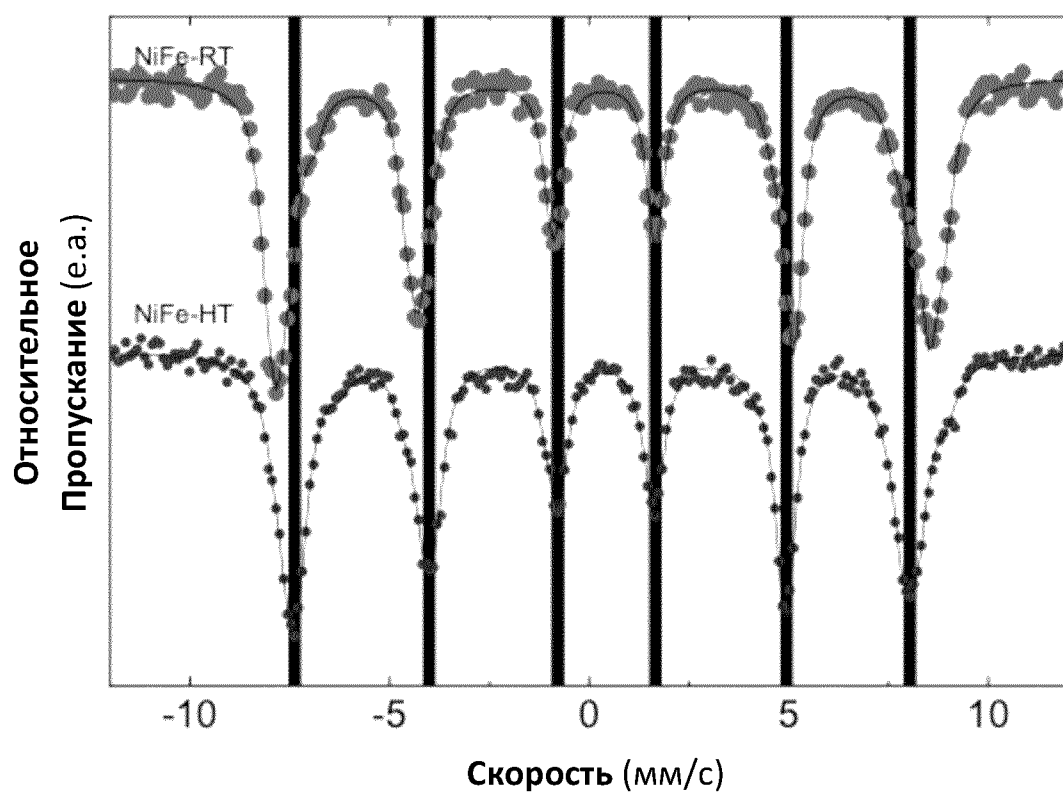
Фигура 12А



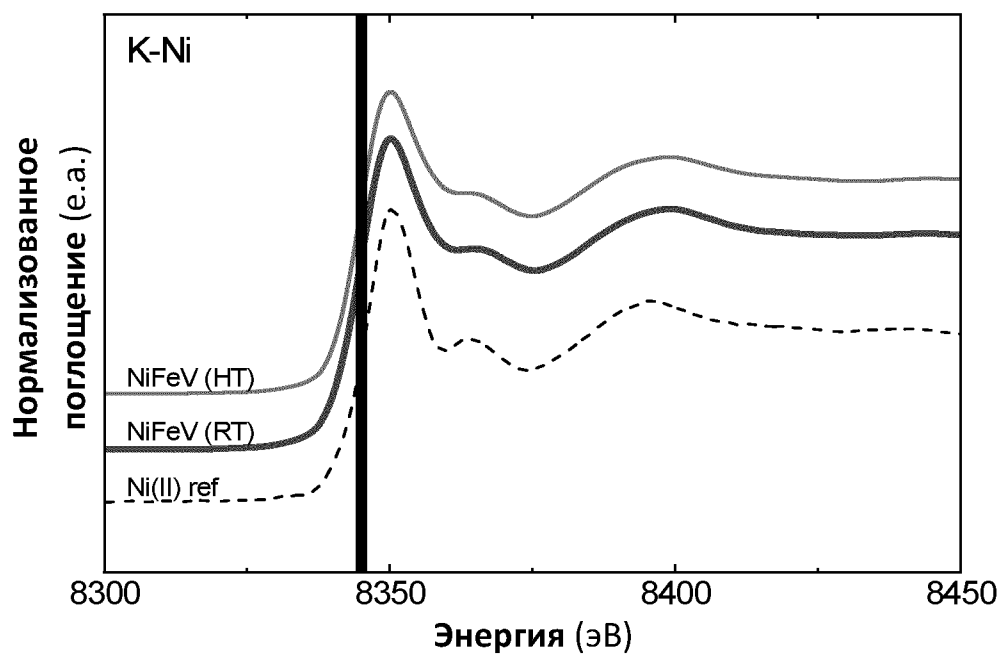
Фигура 12В



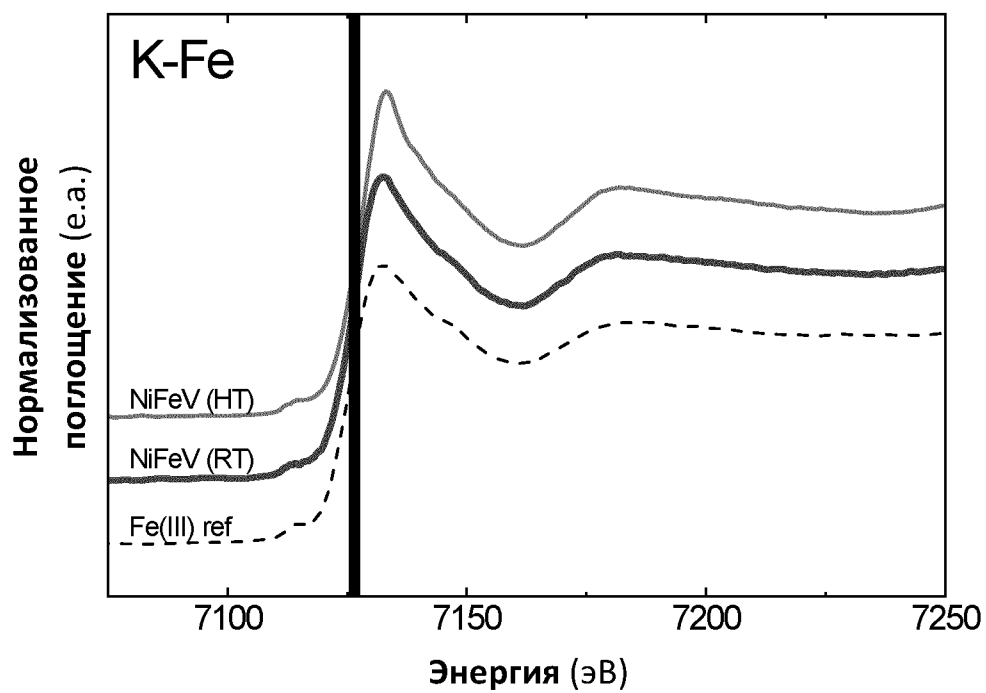
Фигура 13



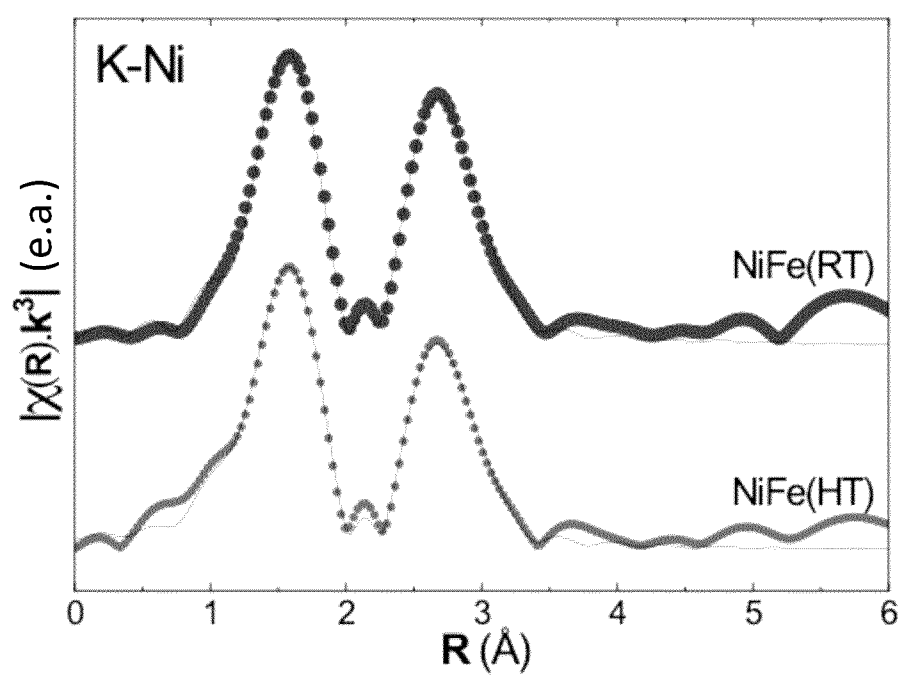
Фигура 14А



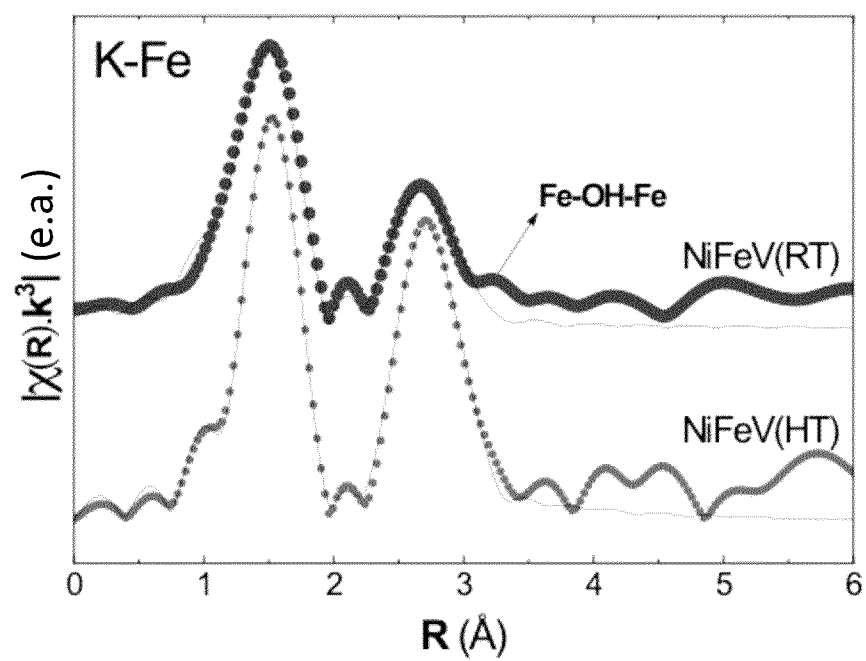
Фигура 14В



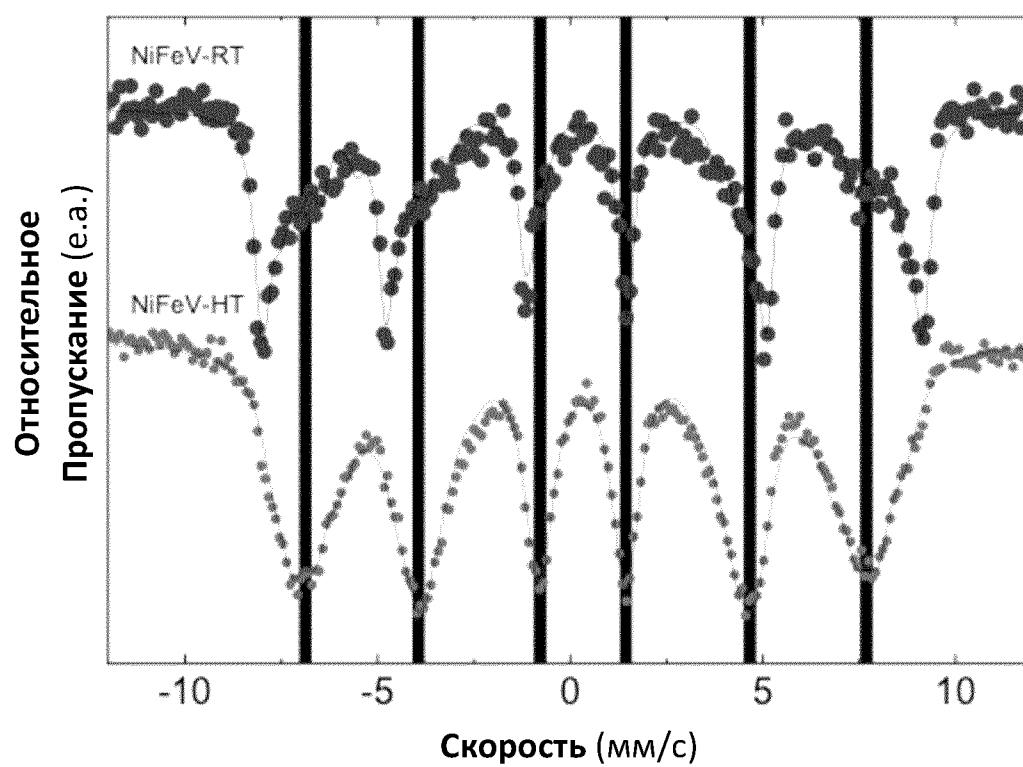
Фигура 15А



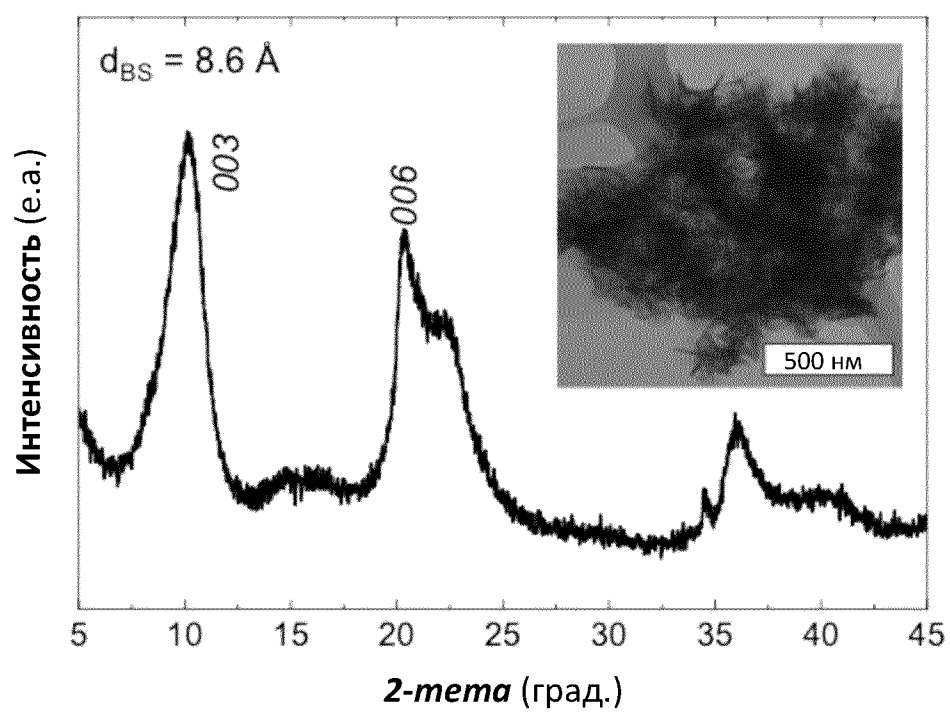
Фигура 15В



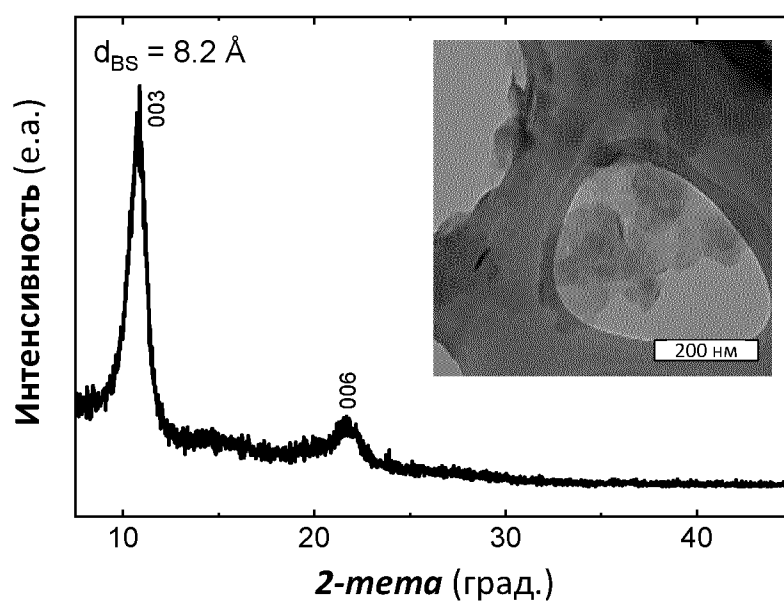
Фигура 16



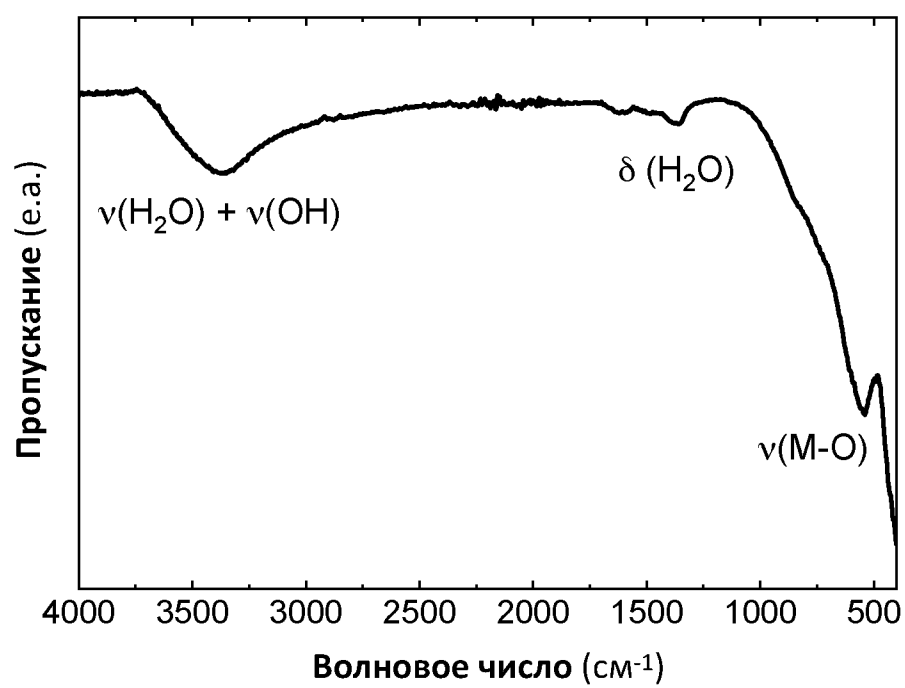
Фигура 17



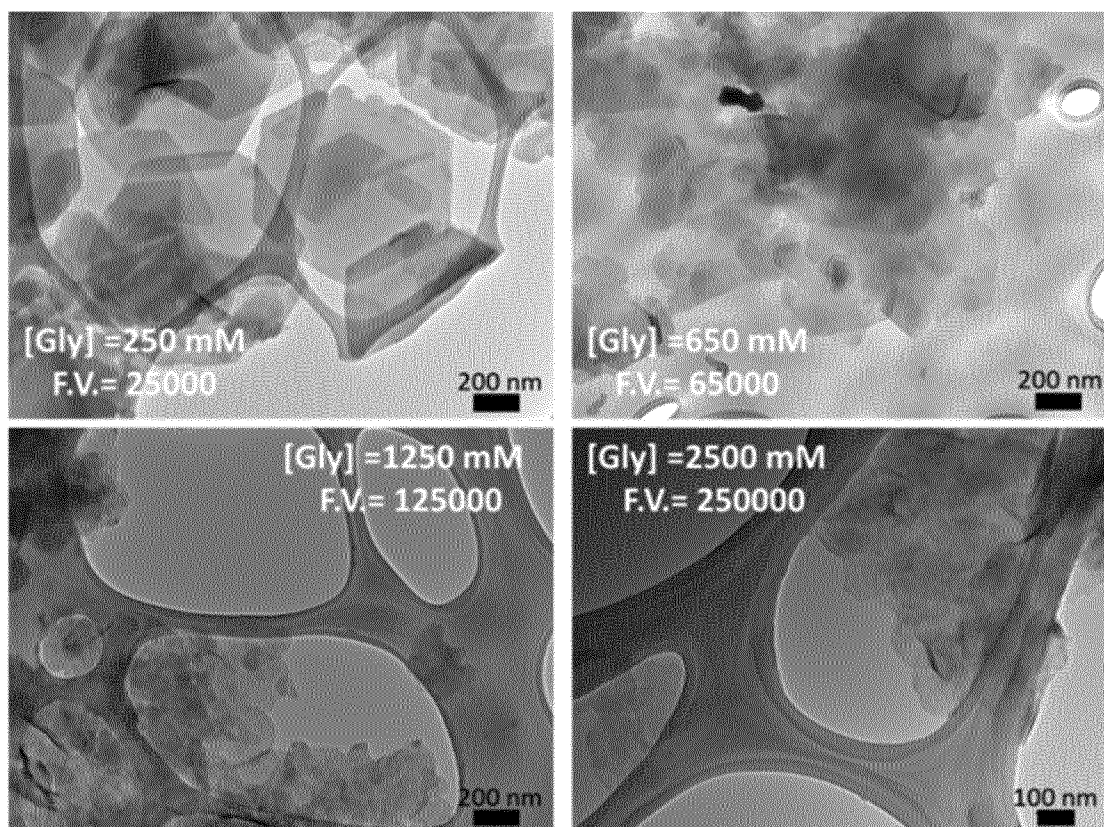
Фигура 18А



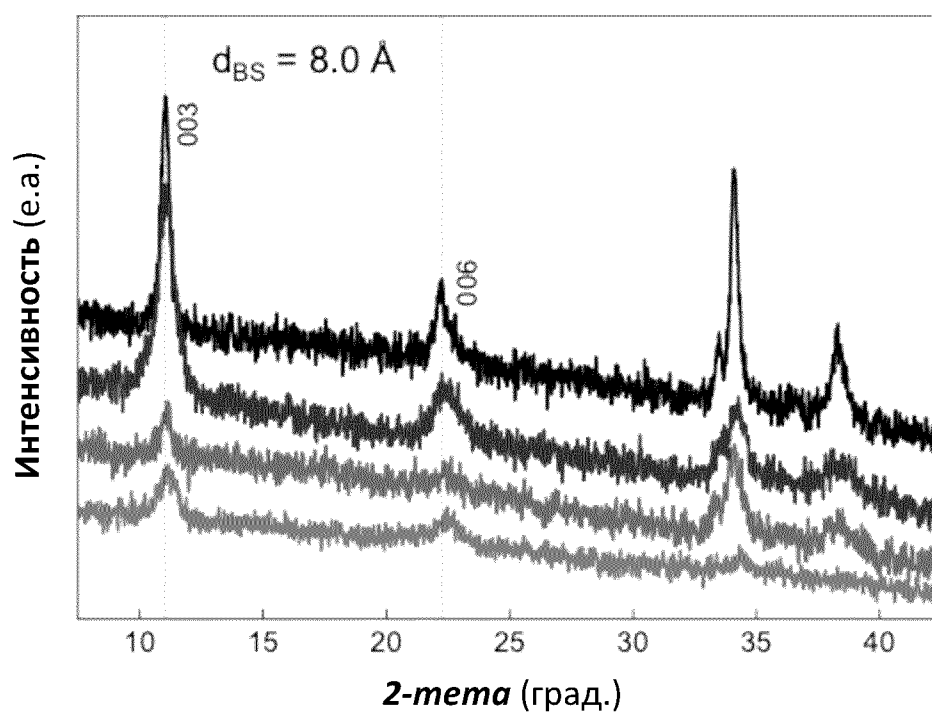
Фигура 18В



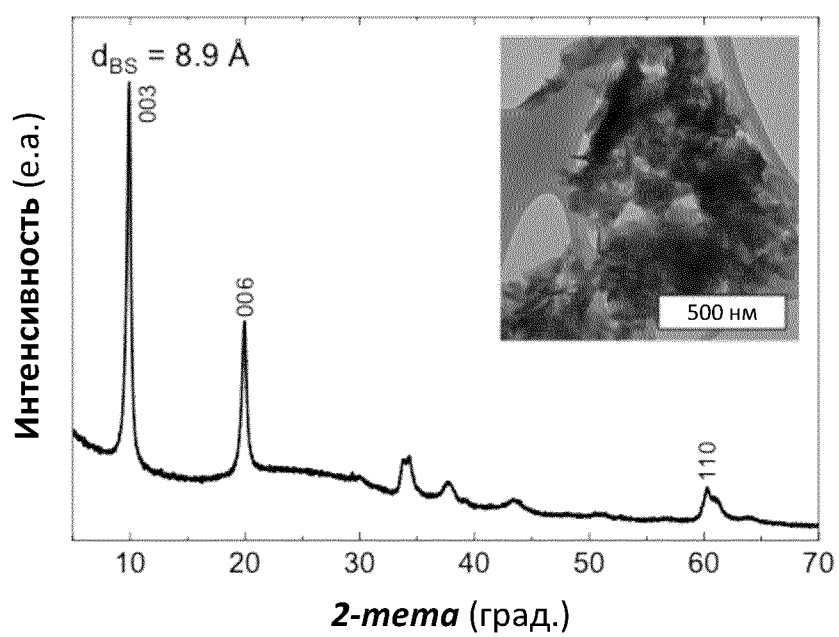
Фигура 19



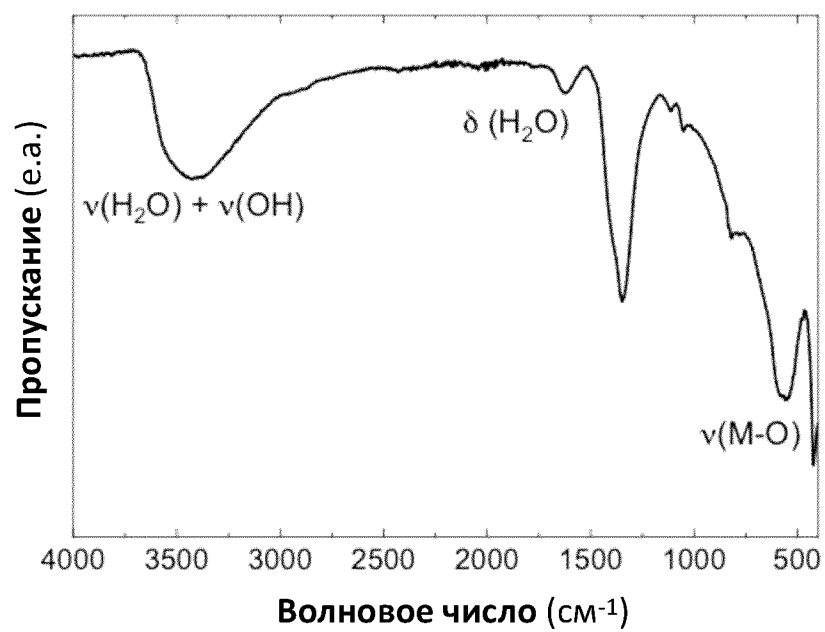
Фигура 20



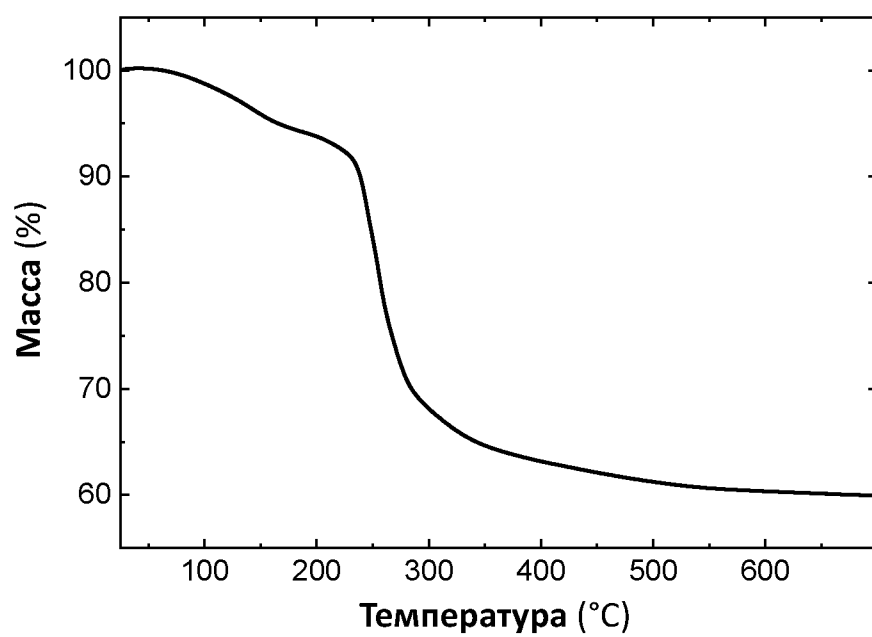
Фигура 21А



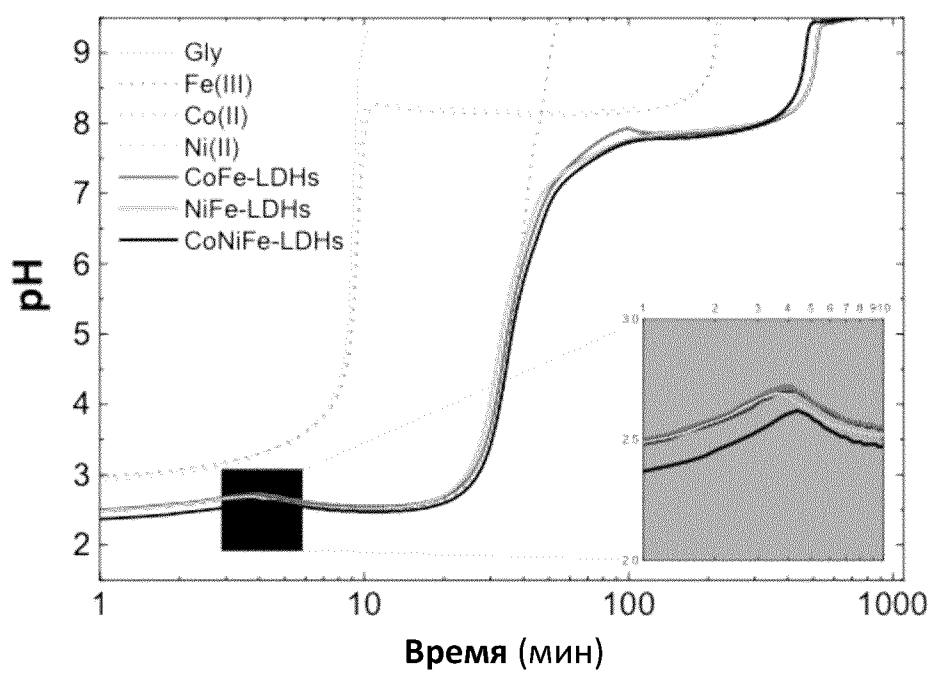
Фигура 21В



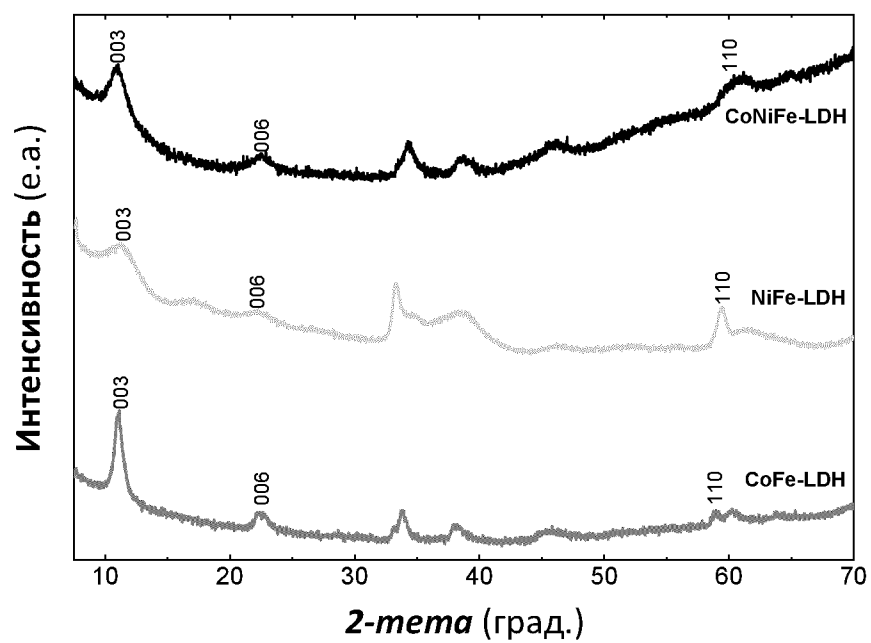
Фигура 21С



Фигура 22А



Фигура 22В



Фигура 23

