

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546+546.742

СИНТЕЗ ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР NiO ПРИ КОМБИНАЦИИ ПРОГРАММИРУЕМОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. Т. Л. Симоненко^а *, Д. А. Дудорова^а,
Н. П. Симоненко^а, Е. П. Симоненко^а, Н. Т. Кузнецов^а
^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: egorova.offver@gmail.com

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 23.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Изучен процесс синтеза двумерных наноструктур NiO при комбинации программируемого химического осаждения и гидротермальной обработки формируемых полупродуктов в среде дистиллированной воды и водного раствора гидрата аммиака. С помощью синхронного термического анализа была определена зависимость термической устойчивости и сорбционной способности частиц полупродуктов от условий их гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды. Результаты ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа позволили определить особенности кристаллической структуры и набор функциональных групп для полупродуктов и формируемых на их основе нанопорошков NiO. Так, в зависимости от условий гидротермальной обработки средний размер областей когерентного рассеяния получаемых порошков оксида никеля варьируется от 4.0 ± 0.5 до 8.6 ± 0.8 нм. С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в зависимости от условий синтеза можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от нанолистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром. Благодаря анизотропной микроструктуре получаемых наноматериалов они могут быть эффективно использованы при изготовлении функциональных компонентов современных устройств альтернативной энергетики (электродов суперконденсаторов, твердооксидных топливных элементов и др.), в том числе с применением печатных технологий.

Ключевые слова: программируемое химическое осаждение, гидротермальный синтез, иерархические структуры, нанолисты, оксид никеля, электрод, суперконденсатор, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0044457X23601591, EDN: JJQCLA

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается активное развитие систем генерации альтернативной энергии, а также устройств ее накопления и хранения, что обусловлено стремлением к снижению выбросов парниковых газов, а также развитием технологий энергоэффективной децентрализованной энергетики [1, 2]. Улучшение и оптимизация рабочих характеристик химических источников требует не только создания новых электродных материалов [3, 4], но и разработку синтетических подходов [5, 6] к достижению целевых микроструктурных характеристик формируемых наноматериалов. Так, оксид никеля, характеризующийся высокой электрохимической и каталитической активностью, химической и термической стабильностью, а также коммерческой доступностью является класси-

ческим компонентом электродов суперконденсаторов [7, 8], литий-ионных [9, 10] и никель-металлогидридных аккумуляторов [11, 12], а также твердооксидных топливных элементов [13, 14]. Физико-химические свойства материалов на основе NiO можно в значительной степени изменять путем контроля их микроструктуры (в первую очередь размера и формы частиц), а также степени ее упорядоченности при получении анизотропных, в том числе иерархически организованных структур [15]. На сегодняшний день известны различные типы микроструктур оксида никеля (полые нано- [16] и микросферы [17], нанотрубки [18, 19], нанокубы [20, 21], октаэдры [22, 23], нанопроволоки [24, 25], наностержни [26, 27] и т.д.), однако особый интерес исследователей привлекают двумерные наноструктуры (нанолисты, нанопластинки), которые, согласно данным работ [28–30], характе-

Таблица 1. Условия гидротермальной обработки образцов и средний размер ОКР полученных порошков NiO

№ образца	Температура, °C	Длительность, ч	Дисперсионная среда	Средний размер ОКР, нм
1	—	—	H ₂ O	4.0 ± 0.5
2	100	6	H ₂ O	7.2 ± 0.7
3	100	6	NH ₃ ·H ₂ O	6.8 ± 0.7
4	150	1	H ₂ O	6.6 ± 0.7
5	150	1	NH ₃ ·H ₂ O	7.1 ± 0.7
6	150	6	H ₂ O	8.6 ± 0.8
7	200	6	H ₂ O	8.5 ± 0.8

ризируются большим количеством активных центров поверхности, высокой электропроводностью, а также структурной стабильностью, что особенно важно в процессе заряда–разряда аккумуляторов и суперконденсаторов. Среди различных подходов к формированию 2D-наноструктур на основе оксида никеля (золь–гель технология [31], электрохимическое осаждение [32], физическое [33] и плазменно-химическое [34, 35] осаждение из газовой фазы) можно выделить гидротермальный метод [36–38], позволяющий задавать форму и дисперсность частиц, а также степень упорядоченности кристаллической структуры получаемых материалов при варьировании параметров синтеза (типа растворителя, осадителя, температуры, давления и длительности процесса термообработки, а также концентрации реагентов). Ранее на примере оксидов переходных металлов сложной со структурой шпинели нами была показана эффективность проведения гидротермальной обработки дисперсных систем, полученных с помощью программируемого химического осаждения гидроксидов металлов, что дает возможность управлять процессом зародышеобразования частиц твердой фазы на первом этапе синтеза [39, 40].

Цель работы — изучение процесса синтеза анизотропных наноструктур на основе оксида никеля с помощью программируемого химического осаждения, а также установление зависимостей между условиями дополнительной гидротермальной обработки и микроструктурными характеристиками формируемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида никеля в виде нанопорошков был проведен методом программируемого химического осаждения гидроксидов металлов с последующей гидротермальной обработкой полученных дисперсных фаз. На первом этапе были приготовлены водные растворы ($c = 0.1$ моль/л) хлорида никеля (NiCl₂·6H₂O), к которым с помощью автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 при комнатной температуре и

постоянном перемешивании (800 об./мин) добавляли 5% раствор гидрата аммиака согласно заданной программе: скорость дозирования — 1 мл/мин; объем капли — 0.05 мл; целевой pH реакционной системы — 8.5. Согласно данной схеме было проведено 7 экспериментов. Один из образцов (образец сравнения) после осаждения промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 ч. Остальные 6 образцов после отделения и промывки дистиллированной водой путем, диспергировали в воде или в NH₃·H₂O (с pH 8.5) и подвергали гидротермальной обработке при температурах 100, 150 и 200°C в течение 1 и 6 ч (табл. 1). После этого частицы твердой фазы отделяли от дисперсионных сред и промывали дистиллированной водой путем циклического центрифугирования, сушили 3 ч при 100°C. Далее с целью разложения промежуточных продуктов и формирования целевого оксида никеля проводили дополнительную термообработку порошков при температуре 400°C в течение 1 ч.

Термическое поведение сформированных в результате синтеза полупродуктов изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в интервале температур 25–1000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в потоке воздуха (250 мл/мин) с использованием термоанализатор SDT Q-600.

Определение набора функциональных групп в составе материалов проводилось методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре ИнфРА-ЛЮМ ФТ-08. Непосредственно перед записью спектров были приготовлены суспензии на основе полученных образцов в вазелиновом масле, которые далее в виде пленок помещались между двумя стеклами из бромида калия. Время накопления сигнала в процессе регистрации спектров пропускания в интервале 350–4000 см^{–1} составило 15 с, а разрешение — 1 см^{–1}.

Исследование кристаллической структуры образцов было выполнено с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне углов 2θ 5°–80° на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением ($\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, $E = 40$ кэВ, $I = 40$ мА)

и разрешением 0.02° , время накопления сигнала в точке 0.3 с.

Особенности микроструктуры полученных порошков после дополнительной термообработки (400°C , 1 ч) были изучены с помощью растровой (РЭМ; Carl Zeiss NVision-40) и просвечивающей (ПЭМ; Jeol Jem-1011 с цифровой фотокамерой Orius Sc1000w) электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием синхронного термического анализа было изучено термическое поведение полученных полупродуктов в диапазоне от 25 до 1000°C (рис. 1). Как видно из термограмм, порошки по характеру их термической трансформации имеют некоторые сходства. В частности, для всех материалов, прошедших дополнительную гидротермальную обработку (образцы 2–7), наблюдается 4 ступени потери массы в следующих интервалах температуры: 25–250, 250–300, 300–750 и $750\text{--}1000^\circ\text{C}$. Образец 1, который не подвергался обработке в гидротермальных условиях, характеризуется теми же ступенями потери массы, но с некоторым смещением температурных диапазонов: 25–250, 250–350, 350–650 и $650\text{--}1000^\circ\text{C}$. На первой ступени для всех образцов масса уменьшается в связи с удалением сорбированных атмосферных газов и молекул воды, а также остаточного растворителя, что сопровождается малоинтенсивными эндотермическими эффектами. Второй этап характеризуется резкой потерей массы в узком интервале температур при совмещении экзо- и эндотермического эффектов (при доминировании второго), связанных с разложением полупродукта и кристаллизацией оксида никеля. На третьей ступени потеря массы существенно замедляется (скорость процесса является сопоставимой для всех образцов) и связана с продолжением процесса разложения полупродукта, который интенсифицируется на последнем этапе термического анализа. По особенностям термического поведения (в первую очередь по величине Δm на первой ступени) исследуемые материалы можно разделить на 4 группы в порядке уменьшения величины потери массы на первой ступени: образец 1, образцы 3 и 5, образцы 2 и 4, образцы 6 и 7. Образец 1, как было отмечено выше, существенно отличается от остальных — в частности, он характеризуется наибольшим значением Δm на первой (5.6%) и последней ступени (4.5%). На второй ступени, напротив, для данного образца потеря массы является наименьшей (14.5%), а положение минимума соответствующего теплового эффекта при наиболее высокой температуре (321°C). В целом для данного порошка суммарная потеря массы во всем исследуемом интервале температур является максимальной и составляет 27.9% . Для образцов 3 и 5 термическое поведение во всем интервале температур

является практически идентичным (суммарная потеря массы составляет 24.4 и 24.5% , соответственно; положение минимума эндозффекта смещается от 297 до 295°C), хотя образцы подвергались гидротермальной обработке в среде водного раствора гидрата аммиака ($\text{pH } 8.5$) при значительно различающихся температурах (100 и 150°C соответственно). Вероятно, в данном случае различия в температурном воздействии были полностью компенсированы изменением длительности процесса (образец 3 — 6 ч, образец 5 — 1 ч). Таким образом, установлено, что достичь идентичного термического поведения полупродукта можно при варьировании температуры и длительности процесса гидротермальной обработки. Подобная картина наблюдается в случае образцов 2 и 4 — по сравнению с предыдущей группой лишь уменьшается потеря массы на первой ступени и, соответственно, суммарная потеря массы (в обоих случаях $\Delta m = 22.9\%$). В данном случае условия гидротермальной обработки являются теми же, но изменяется состав дисперсионной среды (с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду). Следует отметить, что по сравнению с предыдущей группой образцов имеет место смещение минимума эндотермического эффекта на второй ступени массы до 300 (образец 2) и 298°C (образец 4). Так, термообработка частиц твердой фазы полупродукта в среде дистиллированной воды приводит к снижению количества сорбированных на поверхности получаемого в ходе последующей сушки материала атмосферных газов и остаточного растворителя. Данная тенденция, связанная с дальнейшим уменьшением величины потери массы на первой ступени нагревания полупродукта, сохраняется для следующей группы образцов (6 и 7). При этом, несмотря на существенные различия в температуре гидротермальной обработки соответствующих дисперсных систем (образец 6 — 150°C ; образец 7 — 200°C) в дистиллированной воде, значения потери массы на первой ступени (около 1.1%) и во всем исследуемом температурном интервале (21.3 и 21.2% соответственно) являются очень близкими, что свидетельствует о достижении некоторого предела в данном аспекте (минимизация величины Δm на первой ступени нагрева полупродукта за счет ужесточения условий гидротермальной обработки твердой фазы). В данном случае минимум эндозффектов на второй стадии нагрева образцов 6 и 7 продолжил смещаться в высокотемпературную область (до 303 и 304°C соответственно). Как было отмечено выше, для образца 2 положение минимума данного теплового эффекта находилось при 300°C , т.е. соответствующий эндозффект смещается в область более высоких температур при увеличении температуры гидротермальной обработки полупродукта при сохранении длительности процесса (6 ч). Кроме того, для всех рассмотренных групп образцов на кривых ТГА наблюдается некоторое расширение тре-

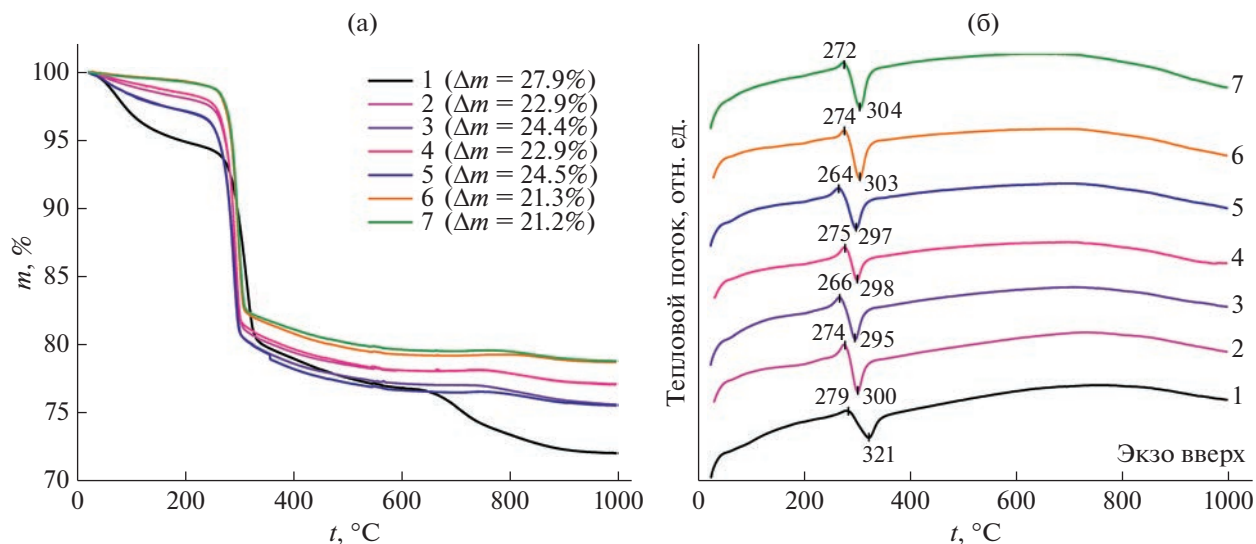


Рис. 1. Кривые ТГА (а) и ДСК (б) для полупродуктов, полученных после гидротермальной обработки и сушки.

твей степени потери массы в сторону более высоких температур, что может свидетельствовать о повышении стойкости порошков к разложению в связи с ужесточением условий гидротермальной обработки. Указанная тенденция, предположительно, связана с увеличением размера частиц полупродукта. Таким образом, результаты синхронного термического анализа свидетельствуют о повышении термической устойчивости и снижении сорбционной способности частиц полупродукта при ужесточении условий его гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду. В связи с тем, что при нагревании порошка полупродукта основная потеря массы завершается около $300\text{--}350^\circ\text{C}$, с целью его разложения и кристаллизации оксида никеля при сохранении высокодисперсного состояния продукта был выбран следующий режим дополнительной термообработки материала на воздухе: 400°C в течение 1 ч.

Набор функциональных групп в составе полученных полупродуктов был изучен с помощью ИК-спектроскопии. Как видно из соответствующих спектров (рис. 2), все порошки обладают подобным набором полос поглощения, характерных для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. В частности, интенсивная полоса поглощения с максимумом при 3642 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu(\text{O}-\text{H})$, а полосы с максимумами около 526 и 465 см^{-1} связаны с колебаниями $\nu(\text{Ni}-\text{OH})$ и $\nu(\text{Ni}-\text{O})$, соответственно [41]. Слабая полоса при 3576 см^{-1} связана с растяжением связи $\text{O}-\text{H}$ в гидроксиде никеля [42]. Для образцов 1–5 наблюдается также полоса поглощения при 1645 см^{-1} , что свидетельствует о наличии деформационных колебаний $\delta(\text{O}-\text{H})$ [43].

Как видно, для образцов 6 и 7, которые подвергались гидротермальной обработке в наиболее жестких условиях, данная полоса поглощения является существенно менее интенсивной. Это касается и широкой полосы поглощения в области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям OH -группы адсорбированных молекул воды [44], что хорошо согласуется с результатами термического анализа порошков. Так, интенсивность указанной полосы поглощения растет с увеличением суммарной величины потери массы при нагревании полупродуктов. Следует отметить, что на ИК-спектре образца 1, в отличие от остальных полупродуктов, присутствуют полосы поглощения с максимумами около 934 , 1047 и 1135 см^{-1} , которые могут относиться к колебаниям кислотных остатков, интеркалированных в межслоевое пространство материала, а также наблюдается полоса поглощения гидроксогрупп с максимумом около 598 см^{-1} . Подобный набор полос поглощения может свидетельствовать о наличии в составе полупродукта компонента со слоистой структурой, характерной для $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [45]. Полоса поглощения в интервале $2770\text{--}3030\text{ см}^{-1}$, а также полосы с максимумами около 1460 , 1375 и 718 см^{-1} относятся к сигналам от используемого в качестве дисперсионной среды вазелинового масла. Термообработка полупродуктов при 400°C в течение 1 ч приводит к существенному изменению ИК-спектра материала (в качестве примера приведен спектр образца 6, являющийся типичным). Так, появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом около 410 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям группы $\text{Ni}-\text{O}$ и характеристичная для оксида никеля [46]. Тем не менее, на спектрах порошков NiO сохраняется ряд менее интенсивных полос по-

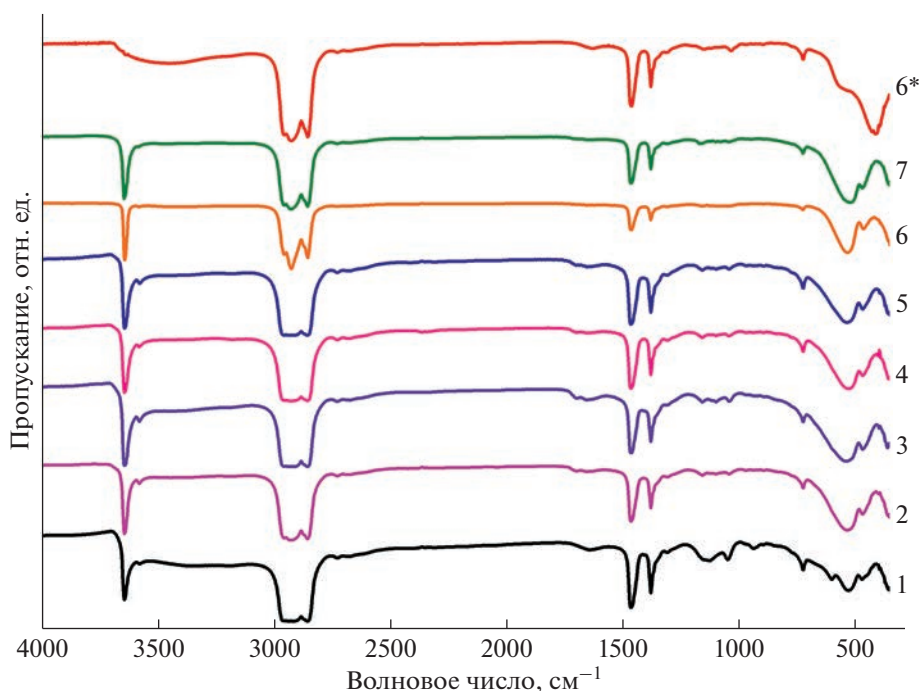


Рис. 2. ИК-спектры полупродуктов и порошка NiO (спектр 6*), полученного в ходе дополнительной термообработки (400°C, 1 ч).

глощения, связанных с колебаниями гидроксо-групп, что свидетельствует о недостаточно полном разложении полупродуктов в указанных условиях.

С помощью рентгенофазового анализа была изучена зависимость кристаллической структуры полупродуктов от условий синтеза (рис. 3а). Рефлексы на рентгенограммах около 19.3°, 33.2°, 38.7°, 52.2°, 59.2°, 62.8°, 70.5° и 72.9°, которые могут быть отнесены к кристаллографическим плоскостям (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103) и (201), во всех случаях указывают на формирование гексагонального β -Ni(OH)₂ (JCPDS #14-0117) [47]. Как в случае термического анализа и ИК-спектроскопии, исследуемые полупродукты можно разделить на те же 4 группы, расположенные в порядке увеличения относительной интенсивности и уменьшения ширины рефлекса (001), что согласуется с уменьшением суммарной потери массы (по данным термического анализа) и уменьшением интенсивности полосы поглощения относящейся к валентным колебаниям OH-группы адсорбированных молекул воды (по данным ИК-спектроскопии): образец 1, образцы 3 и 5, образцы 2 и 4, образцы 6 и 7. При этом необходимо отметить, что для образца 1, который не подвергался дополнительной гидротермальной обработке, помимо сигналов, относящихся к структуре β -Ni(OH)₂ наблюдается малоинтенсивный рефлекс при 2θ 11.3°, что свидетельствует о наличии в составе данного полупродукта в качестве дополнительного компонента α -Ni(OH)₂ (JCPDS #38-0715), характери-

зующегося слоистой кристаллической структурой [48]. Полученные результаты для образца 1 хорошо согласуются с приведенными выше данными ИК-спектроскопии, позволяющими судить об интеркаляции кислотных остатков в межслоевое пространство гидроксида никеля в α -модификации, сопутствующего основному компоненту полученного в соответствующих условиях полупродукта (β -Ni(OH)₂). Таким образом, ужесточение условий гидротермальной обработки и изменение состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду приводит к интенсификации процесса упорядочивания кристаллической структуры β -модификации гидроксида никеля. Из рентгенограмм порошков после их термообработки при 400°C видно (рис. 3б), что полупродукты полностью разложились, а новый набор рефлексов для всех образцов соответствует кубической кристаллической структуре NiO (JCPDS #78-0643, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [46, 49]. Из различного уширения рефлексов также следует, что условия предварительной гидротермальной обработки полупродуктов существенно влияют на размер кристаллитов, формируемых в результате их дополнительной термообработки порошков оксида никеля. Так, в результате оценки среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) материалов с помощью формулы Дебая–Шеррера [46] было определено, что для образца 1, который не подвергался предварительной гидротермальной обработке, данный параметр имеет значение $4.0 \pm$

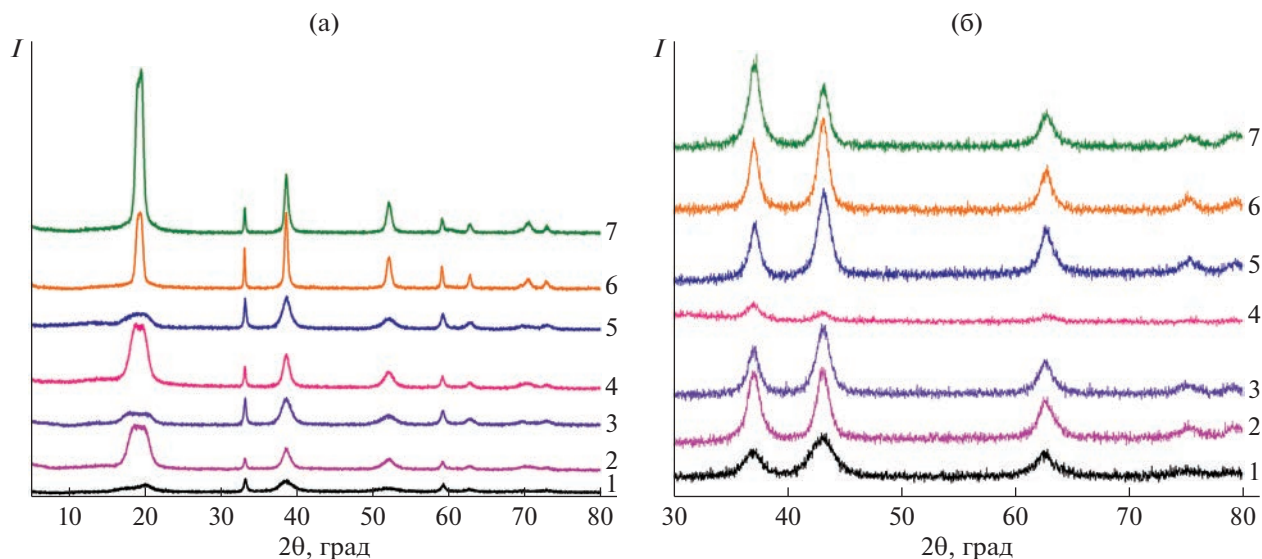


Рис. 3. Рентгенограммы полупродуктов (а) и соответствующих им порошков NiO (б).

± 0.5 нм (табл. 1). Обработка полупродуктов в гидротермальных условиях в зависимости от условий процесса приводит к увеличению среднего размера ОКР в той или иной степени. В частности, обработка полупродуктов в используемых дисперсионных средах при 100°C в течение 6 ч (образцы 2 и 3) или при 150°C в течение 1 ч (образцы 4 и 5) приводит к увеличению среднего размера кристаллитов NiO на 65–80% (до $6.6\text{--}7.2$ нм). Увеличение длительности процесса гидротермальной обработки частиц гидроксида никеля в среде дистиллированной воды при 150°C с 1 до 6 ч (образец 6) приводит к дальнейшему росту среднего размера ОКР более чем в 2 раза (до 8.6 ± 0.8 нм), а дополнительное повышение температуры до 200°C при сохранении остальных условий процесса (образец 7) уже не сопровождается увеличением данного параметра (имеется даже уменьшение в пределах погрешности измерений — до 8.5 ± 0.8 нм), что может свидетельствовать о некоторой стабилизации размера кристаллитов $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ в гидротермальных условиях при 150°C в течение 6 ч. Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа было показано, что методом программируемого химического осаждения в качестве полупродукта образуется $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, содержащий примесь $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, в межслоевое пространство которого интеркалируются кислотные остатки. Дополнительная гидротермальная обработка данного полупродукта приводит к формированию однофазного гидроксида никеля в β -модификации, степень упорядоченности кристаллической структуры которого зависит от условий гидротермальной обработки, которые также влияют и на дисперсность формируемого в результате

его дополнительной термообработки при 400°C нанопорошка NiO.

Микроструктура порошков NiO была изучена с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 4). Как видно из микрофотографий, образцы различаются по размеру и форме частиц в зависимости от условий их получения. Так, образец 1 преимущественно состоит из хаотично распределенных между собой наноллистов неопределенной формы размером в латеральной плоскости $25\text{--}70$ нм. Для образцов 2–5, которые дополнительно подвергали гидротермальной обработке в различных дисперсионных средах при 100°C (в течение 6 ч) и 150°C (1 ч), наблюдается более явное формирование оксидных наноллистов, некоторое увеличение их размеров в плоскости (до $30\text{--}100$ нм), а для образцов 2 и 5 на некоторых участках наблюдается самоорганизация в соответствующие слоистые агрегаты. Кроме того, для образца 5 можно заметить тенденцию к формированию более ограненного контура двумерных структур, которая становится более явной при изучении микроструктуры образцов 6 и 7. Так, для указанных двух образцов наблюдается стремление частиц к формированию плоских гексагонов с более ровными ребрами, а также имеет место увеличение их размеров в латеральной плоскости ($100\text{--}200$ нм для образца 6; $130\text{--}300$ нм для образца 7). Для образца 7 также наблюдается самоорганизация формируемых нанопластин в слоистые агрегаты. Из микрофотографий всех исследуемых порошков видно, что они обладают однородной микроструктурой и не содержат каких-либо примесей, отличающихся по своей морфологии.

Более подробно микроструктура формируемых оксидных наноструктур была изучена с по-

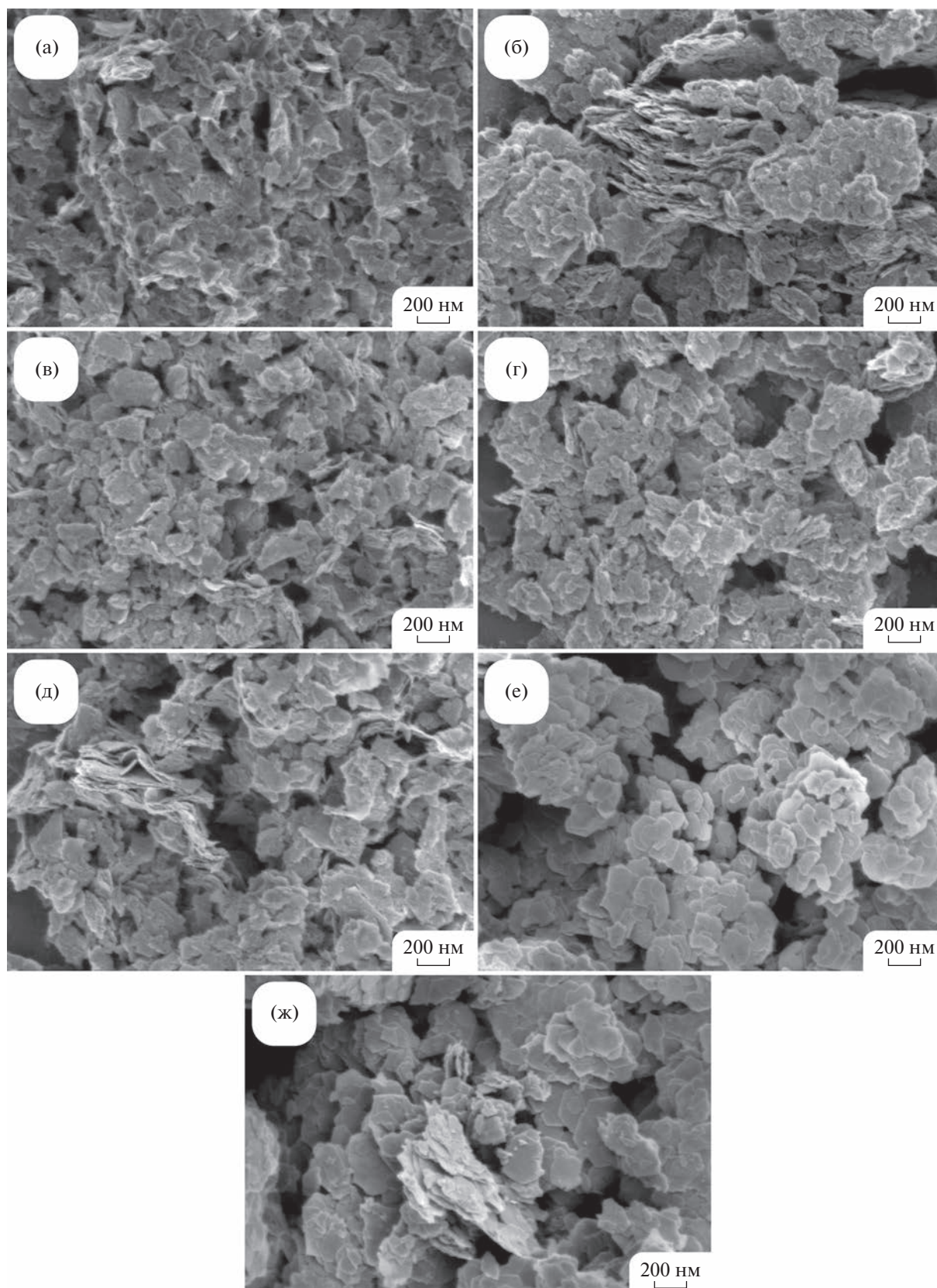


Рис. 4. Микроструктура полученных нанопорошков NiO (по данным РЭМ).

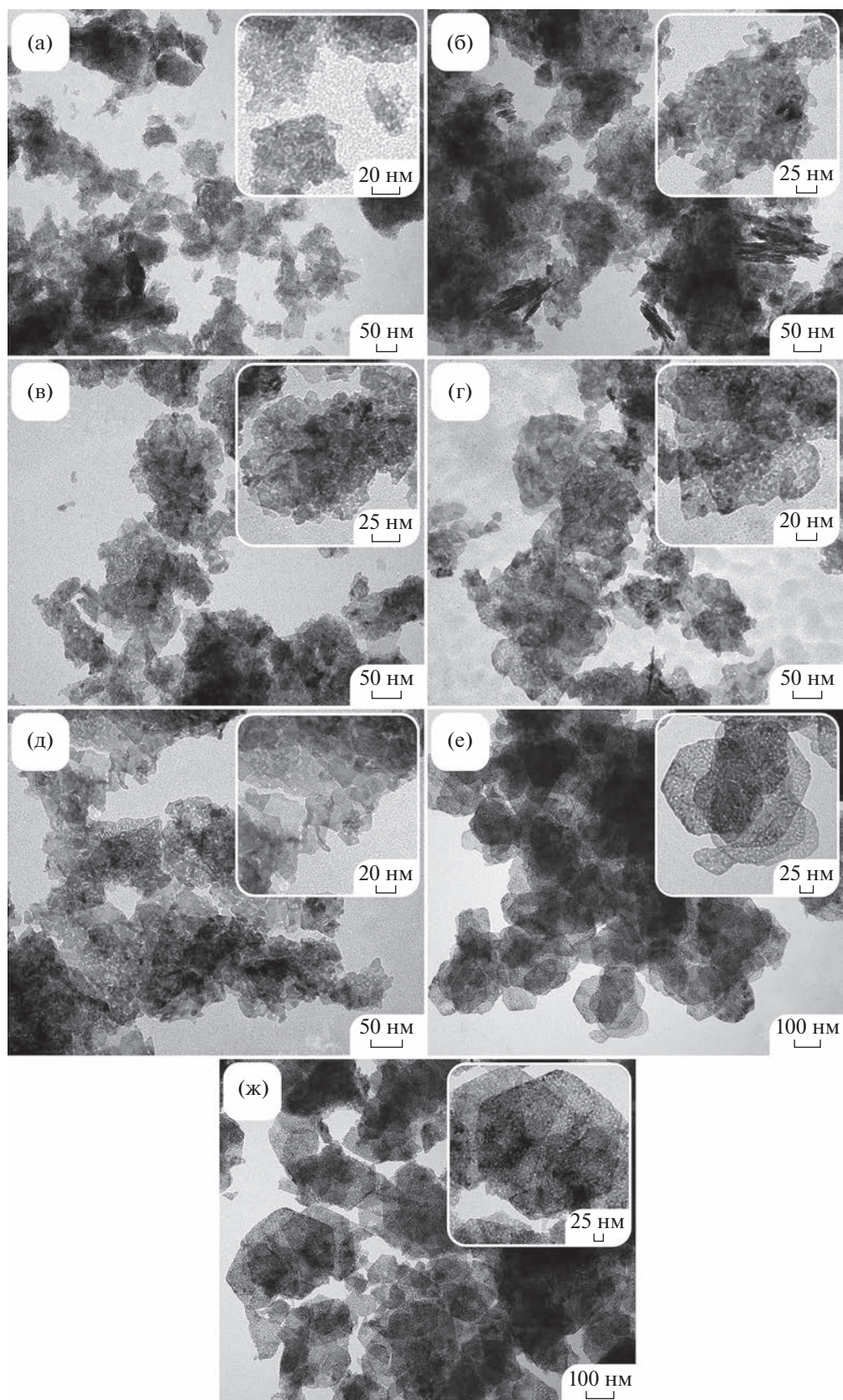


Рис. 5. Микроструктура полученных нанопорошков NiO (по данным ПЭМ).

мощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Полученные результаты свидетельствуют о постепенном упорядочивании частиц NiO при ужесточении условий гидротермальной обработки полупродуктов. Так, для образца 1 подтверждается хаотичный характер микроструктуры — стремящиеся к двумерной структуре агломераты сложной формы размером до 70 нм состоят из первичных частиц, которые имеют размер около 3.5 нм, что хорошо согласуется с рассчитанным средним размером ОКР (4.0 ± 0.5 нм). Для образцов 2–5, предшественники которых подвергались гидротермальной обработке умеренной интенсивности, хорошо заметна частичная трансформация агломератов в нанолисты толщиной около 3 нм. При этом в соответствующих условиях формируются двумерные наноструктуры различной формы в латеральной плоскости, хотя в некоторых случаях (например, для образцов 4 и 5) наблюдается тенденция к образованию ровных граней (рис. 5г, 5д). Для образцов 6 и 7 в связи с более жесткими условиями гидротермальной обработки соответствующих полупродуктов микроструктура существенно отличается — форма основного количества наноструктур близка к гексагональным пластинам диаметром около 150 (образец 6) и 200 нм (образец 7). При этом можно заметить, что указанные нанопластины являются пористыми и состоят из первичных частиц размером около 5 нм. Таким образом, показано, что при варьировании условий дополнительной гидротермальной обработки получаемого методом программируемого химического осаждения гидроксида никеля можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от нанолистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучен процесс синтеза двумерных наноструктур NiO при комбинации программируемого химического осаждения и гидротермальной обработки формируемых полупродуктов в среде дистиллированной воды и водного раствора гидрата аммиака. По результатам синхронного термического анализа наблюдается повышение термической устойчивости и снижение сорбционной способности частиц полупродуктов при ужесточении условий их гидротермальной обработки, а также при изменении состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду. С помощью ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что в результате химического осаждения формируется β -Ni(OH)₂ с примесью слоистого α -Ni(OH)₂, в межслоевое пространство которого интеркалированы кислотные остатки. Дополни-

тельная гидротермальная обработка полупродуктов приводит к образованию однофазного β -Ni(OH)₂, а ужесточение условий гидротермальной обработки и изменение состава дисперсионной среды с водного раствора гидрата аммиака на дистиллированную воду приводит к интенсификации процесса упорядочивания кристаллической структуры β -модификации гидроксида никеля. Установлено, что термообработка полупродуктов на воздухе при 400°C в течение 1 ч приводит к образованию нанокристаллических порошков NiO. Так, для образца, который не подвергался предварительной гидротермальной обработке, средний размер ОКР составил 4.0 ± 0.5 нм, а дополнительная гидротермальная обработка полупродукта в зависимости от условий процесса приводит к росту данного параметра до 8.6 ± 0.8 нм. С помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что при варьировании условий дополнительной гидротермальной обработки получаемого методом программируемого химического осаждения гидроксида никеля можно контролировать процесс рекристаллизации наночастиц NiO с образованием двумерных наноструктур различной формы и необходимого размера — от нанолистов хаотичной геометрии до плоских гексагонов с варьируемым диаметром. Таким образом, показано, что предложенная комбинация метода программируемого химического осаждения с последующей гидротермальной обработкой формируемой твердой фазы позволяет тонко управлять микроструктурными характеристиками образующихся наночастиц, их дисперсностью, термической устойчивостью, сорбционной способностью и кристаллической структурой. Благодаря анизотропной микроструктуре получаемых наноматериалов они могут быть эффективно использованы при изготовлении функциональных компонентов современных устройств альтернативной энергетики (электродов суперконденсаторов, твердооксидных топливных элементов и др.), в том числе с применением печатных технологий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1749.2022.1.3 (в части получения нанопорошков NiO). Исследования методами РФА и РЭМ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqoot M., Diwan P., Kandpal T.C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 477.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.224>
2. *Beccarello M., Di Foggia G.* // *Energies.* 2023. V. 16. № 3. P. 1345.
<https://doi.org/10.3390/en16031345>
3. *Gerard O., Numan A., Krishnan S. et al.* // *J. Energy Storage.* 2022. V. 50. P. 104283.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104283>
4. *Sun Y., Chong W.G.* // *Mater. Horizons.* 2023. V. 10. № 7. P. 2373.
<https://doi.org/10.1039/D3MH00045A>
5. *Nehate S.D., Sundaresh S., Saikumar A.K. et al.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2022. V. 11. № 6. P. 063015.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac774b>
6. *Yu F., Huang T., Zhang P. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 22. P. 235.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.023>
7. *Ramkumar R., Dhakal G., Shim J.-J. et al.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 21. P. 3813.
<https://doi.org/10.3390/nano12213813>
8. *Yu M., Wang W., Li C. et al.* // *NPG Asia Mater.* 2014. V. 6. № 9. P. E129.
<https://doi.org/10.1038/am.2014.78>
9. *Ortiz M.G., Visintin A., Real S.G.* // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 883. P. 114875.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114875>
10. *Khalil A., Lalia B.S., Hashaikh R.* // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 14. P. 6624.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9946-z>
11. *Arya S., Verma S.* // *Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Batteries.* Wiley, 2020. P. 131.
<https://doi.org/10.1002/9781119714774.ch8>
12. *Mozaffari S.A., Mahmoudi Najafi S.H., Norouzi Z.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137633.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137633>
13. *Singh M., Zappa D., Comini E.* // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 14. P. 5922.
<https://doi.org/10.1039/D2MA00317A>
14. *Mohd Abd Fatah A.F., Rosli A.Z., Mohamad A.A. et al.* // *Energies.* 2022. V. 15. № 14. P. 5188.
<https://doi.org/10.3390/en15145188>
15. *Bonomo M.* // *J. Nanoparticle Res.* 2018. V. 20. № 8. P. 222.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>
16. *Nie C., Zeng W., Jing X. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. № 9. P. 7480.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8739-3>
17. *Qi X., Zheng W., Li X. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 33241.
<https://doi.org/10.1038/srep33241>
18. *Yan X., Tong X., Wang J. et al.* // *Mater. Lett.* 2014. V. 136. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.183>
19. *Pang H., Lu Q., Li Y. et al.* // *Chem. Commun.* 2009. № 48. P. 7542.
<https://doi.org/10.1039/b914898a>
20. *Sun W., Xiao L., Wu X.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 772. P. 465.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.185>
21. *Hou G., Du Y., Cheng B. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 11. P. 5981.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01398>
22. *Tong G., Hu Q., Wu W. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 34. P. 17494.
<https://doi.org/10.1039/c2jm31790g>
23. *Yang Z.K., Song L.X., Xu R.R. et al.* // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. № 38. P. 9083.
<https://doi.org/10.1039/C4CE00998C>
24. *Liu C., Li C., Ahmed K. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 29183.
<https://doi.org/10.1038/srep29183>
25. *Pang H., Lu Q., Zhang Y. et al.* // *Nanoscale.* 2010. V. 2. № 6. P. 920.
<https://doi.org/10.1039/c0nr00027b>
26. *Kavitha T., Yuvaraj H.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 39. P. 15686.
<https://doi.org/10.1039/c1jm13278d>
27. *Bhosale M.A., Bhanage B.M.* // *Adv. Powder Technol.* 2015. V. 26. № 2. P. 422.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.11.015>
28. *Zhu Y., Cao C., Tao S. et al.* // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. № 1. P. 5787.
<https://doi.org/10.1038/srep05787>
29. *Nakate U.T., Lee G.H., Ahmad R. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 13. P. 15721.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.246>
30. *Taşköprü T., Zor M., Turan E.* // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 70. P. 633.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.032>
31. *Bose P., Ghosh S., Basak S. et al.* // *J. Asian Ceram. Soc.* 2016. V. 4. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jascers.2016.01.006>
32. *Wu J., Yin W.-J., Liu W.-W. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 28. P. 10940.
<https://doi.org/10.1039/C6TA03137D>
33. *Kumar V.M., Polaki S.R., Krishnan R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 931. P. 167420.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167420>
34. *Tu R., Leng K., Song C. et al.* // *RSC Adv.* 2023. V. 13. № 28. P. 19585.
<https://doi.org/10.1039/D3RA02544F>
35. *Lin J., Jia H., Liang H. et al.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. № 3. P. 1700687.
<https://doi.org/10.1002/advs.201700687>
36. *Lin L., Liu T., Miao B. et al.* // *Mater. Lett.* 2013. V. 102–103. P. 43.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.103>
37. *Xiao H., Yao S., Liu H. et al.* // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2016. V. 26. № 3. P. 271.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.05.007>
38. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1292.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090193>
39. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110176>
40. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 12. P. 1779.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>

41. *Real S.G., Ortiz M.G., Castro E.B.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. № 1. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3355-8>
42. *Veseem M., Umar A.H.* // Met. Oxide Nanostructures Their Appl. 2010. P. 1.
43. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Chemosensors. 2023. V. 11. № 2. P. 138.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors11020138>
44. *Begum S., Muralidharan V., Ahmedbasha C.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 3. P. 1548.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.074>
45. *Abitkar S.B., Dhas S.D., Jadhav N.P. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. № 7. P. 8657.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05529-x>
46. *Dudorova D.A., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Molecules 2023. V. 28. № 6. P. 2515.
<https://doi.org/10.3390/molecules28062515>
47. *He W., Li X., An S. et al.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 10838.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47120-9>
48. *Zhang J.T., Liu S., Pan G.L. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 5. P. 1524.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13578K>
49. *Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. P. 151984.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151984>