МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Робота на Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей у 2018/2019 навчальному році

на тему: «Структурні та каталітичні властивості кобальтиту нікелю та його композитів»

шифр «ШПІНЕЛЬ»

АНОТАЦІЯ

Робота включає: 29 с., 11 рис., 2 табл., 30 літературних посилань.

Актуальність роботи: встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу, природою носія, структурно-адсорбційними характеристиками та каталітичними властивостями чистих і композитних нікель-кобальтових шпінелей є актуальною задачею не тільки з теоретичної, а й з практичної точок зору, оскільки дозволить значно розширити коло процесів з їх застосуванням.

Мета роботи: синтез та дослідження структурно-адсорбційних характеристик та каталітичних властивостей чистих і композитних нікелькобальтових шпінелей.

Завдання: 1) синтезувати лабораторні партії чистих кобальтитів нікелю та їх композитів з вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям; 2) вивчити морфологію поверхні, фазовий склад та структурно-адсорбційні характеристики синтезованих зразків; 3) дослідити їх активність в модельному рідиннофазному гетерогенно-каталітичному процесі гідролізу борогідриду натрію за двох різних температур: 4) встановити кореляцію між умовами синтезу, природою носія, структурно-адсорбційними характеристиками та каталітичними властивостями чистих і композитних нікель-кобальтових шпінелей.

Використані методи дослідження: золь-гель метод синтезу із співосадженням, скануюча електронна мікроскопія, ренгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, низькотемпературна адсорбція-десорція азота, волюмометрична методика вимірювання кінетики перебігу каталітичних процесів.

Загальна характеристика роботи: отримані експериментальні результати підтверджують високу каталітичну активність синтезованих шпінелей та їх композитів з вуглецевими нанотрубками і активованим вугіллям, а також демонструють значний вплив умов синтезу та природи носія на їх активність.

ШПІНЕЛЬ, КОМПОЗИТ, ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ПОРУВАТІСТЬ, БОРОГІДРИД НАТРІЮ.

2

3MICT

ВСТУП	2
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	3
1.1 Структура шпінелі	3
1.2 Порівняння методів синтезу шпінелей	4
1.3 Методи модифікації шпінелей	9
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	12
ВИСНОВКИ	25
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	26

ВСТУП

Серед багатьох видів неорганічних матеріалів кобальтит нікелю заслуговував уваги як каталізатор реакцій виділення водню та відновлення кисню, а також як електродний матеріал для систем зберігання і перетворення електрохімічної енергії, завдяки своїй високій теоретичній питомій ємності. Основними перевагами простого та композитного кобальтиту нікелю є висока електронна провідність, термодинамічна стабільність та довговічність. Такі властивості зумовлені особливостями кристалічної шпінелі структури зворотного типу, що відноситься до однофазних потрійних оксидів з двома різними катіонами металів. Зворотні шпінелі мають значну електропровідність завдяки можливості обміну електронами між двовалентними та тривалентними іонами у октаедричному положенні. Завдяки наявності таких структурних особливостей, зворотні шпінелі можуть бути успішно використані як каталізатори в системах зберігання та перетворення енергії. Методи синтезу Ni, Co-шпінелей та композитів за її участю включають гідротермальний, мікрохвильовий, методи співосадження, сухого синтезу, золь-гель та багато інших.

У зв'язку із цим, встановлення взаємозв'язку між методами та умовами синтезу, структурою та властивостями кобальтиту нікелю, а також всебічне розуміння методів його модифікації, є важливим завданням, не тільки з теоретичної точки зору, а й актуальним практичним питанням, відповіді на яке розкривають широкі перспективи практичного застосування шпінелей та їх композитів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Структура шпінелі

Найпоширенішою групою неметалічних матеріалів, що досліджувались в для каталізу реакцій з виділенням кисню (OER) та реакцій відновлення кисню (ORR), є оксидні системи, серед яких досить перспективними є оксиди зі структурою шпінелі. Ni-, Co шпінель з загальною формулою NiCo₂O₄ належить до класу потрійних оксидів, які кристалізуються в кубічній сингонії зворотної шпінелі. Елементарна комірка кристалічної структури шпінелі складається з 32 атомів кисню (O²⁺), 16 тривалентних катіонів (Me³⁺) та 8 двовалентних катіонів (Me²⁺), які розташовані в тетраедричних А-положеннях та октаедричних Вположеннях. У кристалічній решітці зворотної шпінелі всі 8 іонів Me²⁺ займають октаедричні В-положення, іони 16 Me³⁺ однаково розподілені між тетраедричними А- і октаедричними В-положеннями у відповідності з хімічною формулою (Me³⁺)_{tet}[Me²⁺Me³⁺]_{осt}O₄, або (Co³⁺)_{tet}[Ni²⁺Co³⁺]_{осt}O₄ у випадку нікелевого кобальтиту [1]. Структурна комірка кристалічної решітки шпінелі показана на Рис. 1.



Рисунок 1 – Структурна комірка решітки шпінель.

Крім того, виявлено, що іони Ni³⁺ також існують у восьмикоординованих В-положеннях в невеликій кількості [2,3]. Такі особливості кристалічної структури зумовили високі значення електричного опору і провідності і низькі діелектричні втрати даного матеріалу. Висока електрична провідність зворотної шпінелі, згідно сучасних уявлень, обумовлена рухом носіїв заряду відповідно до стрибкового механізму між сусідніми іонами з різними валентностями. Крім того, катіони одного металу з різними валентними станами забезпечують присутність донорно-акцепторних ділянок для зворотної адсорбції кисню. Завдяки таким властивостям матеріали з шпінельною структурою знайшли широке застосування в якості каталізаторів електроокиснення метанолу та етанолу [4-9], електроокиснення сечовини [10], як каталізатор реакції генерування водню гідролізом NaBH₄ [11] у глюкозних сенсорах [12], у електросинтезі кисню [13-17], в звичайних паливних елементах [18,19], в мікробних паливних елементах [20], в літій-іонних батареях [21-23] та суперконденсаторах [24-26].

1.2 Порівняння методів синтезу шпінелей

Стабільна та довготривала робота шпінелі, як каталізатору у системах зберігання і перетворення енергії, та в інших електрохімічних пристроях, <u>ii</u> синтезу [27]. залежить від методу та умов Для отримання багатофункціональних неорганічних наночастинок різного розміру та морфології дуже важливо оптимізувати параметри та вдосконалювати відповідні методи синтезу. Найбільш поширеними в сучасних процесах синтезу є наступі методи: метод спільного осадження [14,23], гідротермальний метод [22,26,28,29], гідротермальний метод з використанням мікрохвильового випромінювання [5,18], золь-гель метод [9,13,30], метод електроосадження [2,3,10,16] і сухий синтез [25]. Нижче наведені деякі з них.

Метод співосадження є досить універсальним і може використовуватися як для синтезу однокомпонентних систем, так і для багатокомпонентних. Цей метод дозволяє отримувати чисту шпінель за нетривалий час реакції при відносно низькій температурі. Метод спільного осадження демонструє наступні переваги: відсутність необхідності в дорогому обладнанні, низька температура реакції, легкість промислового впровадження, а також отримання продуктів з контрольованим розміром і великою площею поверхні. Але цей метод має і деякі недоліки: порошки складаються з нанорозмірних частинок неправильної

6

форми з частим утворенням агломератів. Крім того, під час синтезу важко контролювати та регулювати точну стехіометрію отриманих продуктів.

Автори роботи [14] повідомили про отримання нановолокон NiCo₂O₄ на вуглецевому субстраті (NiCo₂O₄/C) та на субстраті субоксиду титану (NiCo₂O₄/Ti₄O₇) методом співосадження. Нанопластини NiCo₂O₄, осаджені на субоксиді титану, мають вищу провідність та підвищений вміст Co²⁺ та Ni³⁺, що було доведено із застосуванням таких методів аналізу, як EIS та XPS. У порівнянні з вуглецем, Ti₄O₇ демонструє більш слабкі фізичні властивості та електрокаталітичну активність. Але NiCo₂O₄/Ti₄O₇ демонструє вищий негативний початковий потенціал, більш слабкий анодний струм та більшу густину струму, які характеризують цей матеріал як вигідний для OER [14].

В роботі [23] повідомляється про отримання мезопоруватих голкоподібних NiCo₂O₄, нанесених на 3D-мірний композит – графен з вуглецевими нанотрубками (G/CNT), із застосуванням економічного та ефективного способу співосадження. Як повідомляється авторами цієї роботи, проблема агрегації графену може бути успішно вирішена шляхом інтеркаляції нанотрубок між графеновими листами. Автори повідомляють, що отримані композитні матеріали демонструють довготривалу міцність та бажану каталітичну активність. При цьому отриманим зразкам притаманний високий ступінь циклічності [23].

В основі гідротермального методу лежить можливість розчинення великої кількості неорганічних речовин за високої температури та тиску. У порівнянні зі звичайними способами, дотримання таких умов перебігання процесу збільшує дисперсність реагентів, знижує температуру процесу та скорочує час реакції. Крім того, зміна умов реакції дозволяє цільовим чином змінювати характеристики мікроструктури кінцевих продуктів у широкому інтервалі.

Автор роботи [11] повідомили про отримання гідротермальним методом NiCo₂O₄ у формі порожнистих сфер та довели їх як ефективний каталізатор реакцій генерування водню шляхом гідролізу NaBH₄. Отримані каталізатори, які є порожнистими сферичними наночастинками розміром 3-5 мм,

демонстрували високу каталітичну активність зі швидкістю виділення H₂ 1000 см³/хв·г при кімнатній температурі. Крім того, каталізатор показав високу стабільність для перших чотирьох циклів [11].

В роботі [6] повідомлялось про синтез гідротермальним методом мезопоруватих волокон NiCo₂O₄ та дослідження їх каталітичної активності в процесі прямого окиснення етанолу в лужному середовищі. Отриманий каталізатор мав середні розміри пор ~13,5 нм та типову порувату структуру поверхні з питомою площею 55 м²/г. Скляний вуглецевий електрод, модифікований мезопоруватими волокнами такої шпінелі, демонструє значно вищу електрокаталітичну активність з нижчим початковим потенціалом і більшою густиною струму в порівнянні з NiO та Co₃O₄ [6].

Гідротермальний синтез мікрохвильового 3 використанням випромінювання передбачає використання джерела теплового мікрохвильового випромінювання з частотами від 0,3 до 300 ГГц. Енергія мікрохвиль діє одночасно на всю реакційну систему, що призводить до прискореного розкладання прекурсорів. Перевага цього методу полягає в утворенні дрібних частинок за короткий проміжок часу, однак один з компонентів у вихідній суміші бути ефективним мікрохвильового повинен поглиначем випромінювання, що є обмежувальним фактором.

Автори роботи [5] повідомили про синтез гідротермальним методом з мікрохвильовим випромінюванням мезопоруватого кобальтиту нікелю для окиснення метанолу в лужному розчині. Як показали результати, отримані наночастинки мають ієрархічну порувату структуру поверхні з розміром пор 10 нм, а відношення Ni/Co у нанокомпозитах відповідає молярному співвідношенню використаних прекурсорів. Автори повідомляють, що найбільша питома площа поверхні досягається при молярному співвідношенні Ni/Co≈1,0:1,3. Нанокомпозит Ni-Co-O продемонстрував високу каталітичну активність та стабільність під час реакції окиснення метанолу [5].

Про синтез NiCo₂O₄, допованого наночастинками Au, гідротермальним методом з мікрохвильовим випромінюванням та його дослідження як

8

каталізатора реакції окиснення метанолу доповідали автори роботи [18]. Отримані наночастинки продемонстрували достатнью електрокаталітичну активність, низький початковий потенціал, який становив 0,31 В, і високу густину струму, що досягає 135,9 мА/см² при 0,60 В. Крім того, отримані зразки продемонстрували високий ступінь циклічності – 94% після 500 циклів [18].

Золь-гель метод – це «мокрий» метод синтезу, основними процесами якого є гідроліз прекурсорів з наступною поліконденсацією для одержання частинок золю. Розмір таких частинок не перевищує 100 нм. Перевагами цього методу є однорідність отриманого продукту, низькі температури процесу та здатність контролювати поруватість продукту. Однак цей спосіб має ряд недоліків, таких як висока концентрація дефектів, труднощі з видаленням органічних груп із матеріалів та необхідність повільної і тривалої стадії висушування.

Автори роботи [9] повідомляли про синтез золь-гель методом нанокомпозиту, що складається з кобальтиту нікелю, нанесеного на вуглецевий ксерогель (NiCo₂O₄/CX). Отримані мезопоруваті зразки, згідно ізотерм адсорбції-десорбції азоту, мають однакову циліндричну геометрію пор. Композитні матеріали продемонстрували високу каталітичну активність. Модифікований NiCo₂O₄/CX електрод показав густину струму 98 мA/см² при 0,29 В з високим ступенем циклічності (90,6% після 100 циклів). Висока каталітична активність була досягнута, на думку авторів, за рахунок синергетичного ефекту геометрії пор та їх доступністю [9].

Про синтез нанокомпозитного аерогелю NiCo₂O₄ із вуглецевими нанотрубками (MWCNT) у якості носія, як ефективного каталізатора для електроокиснення етанолу, повідомлялось в роботі [30]. Електроокиснення етанолу на модифікованому електроді було незворотнім, що було підтверджено хроноамперограмами. Також повідомлялося, що використання MWCNT дозволило досягти більшої густини струму для окислення етанолу в лужному середовищі [30].

9

Електрохімічне осадження – розповсюджений метод, що використовується для синтезу широкого спектру наноструктурованих матеріалів. Це низькотемпературна, одноступінчаста, надзвичайно універсальна та гнучка технологія. Отримані таким чином матеріали мають високу корозійну стійкість у порівнянні з відповідними мікроструктурними матеріалами.

Chengzhou Zhu та Shaofang Fu повідомляли про синтез нанопластин NiCo₂O₄, безпосередньо вирощених на підкладках із пінополіуретану. Як показало дослідження, найбільш ефективним атомним співвідношенням Ni/(Ni+Co) є 46%. При такому атомному співвідношенні спостерігається найменший кут Тафеля і найнижчий початковий потенціал. Ймовірно, таке підвищення ефективності було зумовлене синергетичним ефектом співрозташування атомів Ni i Co у структурі шпінелі [3].

Автори роботи [16] повідомляли про синтез плівки NiCo₂O₄ на SiO₂, як каталізатора для реакції виділення кисню. Як показали дослідження, отримана плівка NiCo₂O₄ має відмінну міцність і велику густину струму. Результати показали, що висока електрокаталітична активність цього композитного матеріалу є наслідком синергетичного ефекту підвищеної каталітичної активності та збільшеної площі поверхні [16].

Традиційна твердотільна процедура синтезу передбачає пряму реакцію між твердими прекурсорами високої чистоти, щоб отримати кінцевий продукт. Важливо забезпечити повне механічне змішування, оскільки лімітуючим чинником у твердих реакціях є переважно дифузія. Недоліками даного методу є: суворі обмеження щодо типу прекурсорів та їх чистоти.

Про синтез композитів сферичної форми NiCo₂O₄/MWCNT сухим методом повідомлялось в дослідженні [25]. Наночастинки NiCo₂O₄, що були рівномірно розподілені на поверхні MWCNT, мали середній розмір 672 нм. Електрод, виготовлений із отриманого NiCo₂O₄/MWCNT композиту, продемонстрував високі каталітичні властивості, а максимально досягнута для нього питома ємність становила 822 Ф/г при швидкості сканування 5,0 мВ/с [25].

1.3 Методи модифікації шпінелей

Використання змішаних оксидів типу шпінелі як каталізаторів все ще є відкритим для досліджень питанням, в рамках якого існують певні складнощі. Наприклад, це може бути структурна деградація матеріалу, що виникає через локальні дефекти. Крім того, можуть існувати градієнти складу та різниці напруг, що виникають при швидкому розрядженні в електроді. Все вищеперераховане негативно відображається на каталітичних властивостях отриманих матеріалів [27].

Для подолання цієї проблеми можуть використовуватись різні методи модифікації, а саме: допування, модифікація поверхні, використання наноматеріалів та електролітні добавки [27].

Механічні властивості матеріалів сильно залежать від характеру зв'язку між атомами в кристалічній решітці. У свою чергу сили зв'язку залежать від типу атомів та іонів. Таким чином, допування різноманітними металами дозволяє досягти синергетичного ефекту властивостей матеріалу та металу, що використовується у якості допанту.

Хіаојіпд Duan, Yang Yang повідомляли про синтез гідротермальним методом нанопластин NiCo₂O₄, допованих залізом, як ефективних каталізаторів для реакції виділення кисню. Як показало дослідження, допування залізом значно покращило каталітичні властивості: NiCo₂O₄, допований 10 % молярними феруму, показав високу каталітичну активність в OER та низький початковий потенціал, що становив 1,475 мВ. Крім того, втрати активності допованого Fe-NiCo₂O₄ становили лише ~3 % після 10 годин вимірювань [17].

Використання наноматеріалів збільшує питому поверхню отриманих композитів, що, у свою чергу, призводить до високої реакційної здатності та ступеня циклічності. Крім того, нанорозмірність частинок знижує стійкість до переносу заряду між електролітом та композитним електродом у порівнянні з часточками більшого розміру [27].

11

Gang Zhou Chen Wu повідомляли про синтез нанорозмірного NiCo₂O₄, вирощеного на вуглецевих нановолокнах гідротермальним методом, для літійіонних батарей. Як показали результати, NiCo₂O₄ утворює з вуглецевими нановолокнами унікальну гібридну 3D структуру. У порівнянні з частинками NiCo₂O₄ без вуглецевих нановолокон цей композитний матеріал відрізняється відмінною каталітичною активністю, питомою ємністю до 1033,6 мA·г/г та густиною струму в 200 мA/г навіть після 250 циклів [22].

Іммобілізація шпінелей на поверхні інертних носіїв, таких як Al₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, вуглецеві матеріали або полімери з високою провідністю, може істотно поліпшити властивості. Такі покриття протидіють процесам старіння та деградації каталізатору та можуть утворювати пасивуючий шар на матеріалі електродів, який покращує електрохімічну продуктивність при високих напругах.

Веі Хие, Kezhi Li повідомили про синтез Co₃O₄/NiCo₂O₄ з графеновим покриттям гідротермальним методом для використання у датчиках глюкози. У цьому випадку порувата структура Co₃O₄/NiCo₂O₄ забезпечувала достатню кількість активних ділянок, а графен сприяв підвищеному ефективному переносу електронів. Отриманий матеріал демонстрував підвищені електрокаталітичні характеристики та високу чутливість до глюкози [12].

Електролітичні добавки також здатні значно покращувати поверхневі характеристики матеріалу. Такими добавками можуть служити неорганічні речовини, що утворюють інертні шари, які гальмують подальше окиснення електроліту. Вони, як правило, містять кремній або гетероатоми, які окиснюються, і утворюють аморфний шар на поверхні катодних матеріалів. Крім того, органічні добавки можуть бути використані для утворення захисних полімерних плівок in situ. Це дозволяє уникнути дорогих етапів нанесення електродних матеріалів [27].

Незважаючи на постійне вдосконалення методів синтезу, існує безліч проблем при використанні шпінелі як каталізаторів та електродів. Наприклад, структурна деградація та неоднорідність складу, що виникають під час експлуатації. Тому важливим завданням залишається розробка та вдосконалення умов синтезу та дослідження їх впливу на властивості шпінелей.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У даному дослідженні для підготовки зразків був використаний простий та економічний метод синтезу – співосадження. Для синтезу чистих шпінелей розчини гексагідратів нітрату нікелю та кобальту змішували у стехіометричному співвідношенні; pH отриманої суміші доводили до 12,4, перемішували протягом 40 хвилин та залишали для старіння на 3, 4, 5 та 7 днів.

Для одержання композитних матеріалів багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ) або активне вугілля (АВ) додавали на початку стадії старіння, виходячи із розрахунку масового вмісту 5, 10, 15 і 20 %. Одержані суспензії перемішували впродовж 40 хвилин і залишали для старіння протягом 7 днів. Одержаний осад фільтрували на воронці Бюхнера, висушували впродовж 1 години при 110°С, а потім прожарювали в муфельній печі за температури 350°С протягом 3 годин. Позначення синтезованих зразків наведені в таблиці 1.

Зразок	Носій	Період старіння, днів	Вміст NiCo ₂ O ₄ , %
$NiCo_2O_4(1)$	-	3	100
$NiCo_2O_4(2)$	-	4	100
$NiCo_2O_4(3)$	-	5	100
$NiCo_2O_4(4)$	-	7	100
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(1)	БШВНТ	7	5
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(2)	БШВНТ	7	10
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(3)	БШВНТ	7	15
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(4)	БШВНТ	7	20
$NiCo_2O_4/AC(1)$	AB	7	5
$NiCo_2O_4/AC(2)$	AB	7	10
$NiCo_2O_4/AC(3)$	AB	7	15
NiCo ₂ O ₄ /AC(4)	AB	7	20

Таблиця 1 – Позначення синтезованих зразків

Морфологію поверхні отриманих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) SELMI REM-106I при напрузі 10 КеВ. Фазовий склад зразків ідентифікували за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра TTR3 Rigaku (Японія) з випромінюванням Cu Ka (λ=1,5406 Å), 30 мА та 40 В.

Низькотемпературні ізотерми адсорбції-десорбції азоту на синтезованих зразках отримували на приладі Quatachrome Nova 1000е. Для розрахунку структурно-адсорбційних характеристик отримані дані обраховувались із застосування відомих моделей адсорбції: Баррета-Джойнера-Халенди (БДХ), Брюнера-Еммета-Теллера (БЕТ), Хорвата-Кавазое (ХК) та теорії функціонала густини (DFT).

Каталітичну активність синтезованих зразків досліджували при атмосферному тиску і температурах 50 та 60°С в ході модельної окиснювальновідновної рідиннофазної гетерогенної каталітичної реакції гідролізу борогідриду натрію, що є ефективним джерелом водню (10,6% мас.):

$$NaBH_4 + 2H_2O = 4H_2 + NaBO_2.$$

На СЕМ-зображеннях, які представлені на Рис. 2, видно, що зразки NiCo₂O₄ мають гладкий і глянцевий рельєф поверхні, характерний для шпінельних структур. На Рис. 2 також видно об'ємну текстуру композитних зразків та рівномірний розподіл осадженої фази на поверхні носіїв (БШВНТ або AB). Частинки композитів з БШВНТ та AB утворюють агломерати розміром 7-20 та 10-20 мкм, відповідно.



 $NiCo_2O_4(1)$



 $NiCo_2O_4(2)$



 $NiCo_2O_4(3)$





NiCo₂O₄/MWCNT(3)





 $NiCo_2O_4(4)$





NiCo₂O₄/MWCNT(4)









 $NiCo_2O_4/AC(4)$

Рисунок 2 - СЕМ-зображення отриманих зразків

На діфрактограмах зразків NiCo₂O₄ (Рис. 3) були ідентифіковані всі значимі піки кобальтиту нікелю і не було виявлено жодного максимуму, що б належав або чистим оксидам, або будь-яким іншим речовинам. Піки чистої NiCo₂O₄ при значеннях 18,9°; 31,1°; 36,7°; 38,4°; 44,7°; 59,0° та 65,0° відносяться до кубічного кобальтиту нікелю (111), (220), (311), (222), (400), (511) та (440), відповідно, згідно стандартної картки ICDD 00-020-0781.





Рисунок 3 – РФА спектри отриманих зразків

На діфрактограмах композитів, окрім зазначених піків кобальтиту нікелю, присутній також максимум при 26,6, який належить Карбону (002), згідно стандартної картки JCPDS 00-026-1077.

Константи кристалічних граток, розраховані за даними рентгенофазового аналізу, наведені в таблиці 2. Як видно, довжини граней елементарних комірок кристалічної решітки є однаковими для всіх отриманих зразків чистих шпінелей та композитів, що підтверджує кубічну сингонію, характерну для шпінельних структур.

Зразок	a, A	b, A	c, A	$lpha,^{\circ}$	eta,°	γ, °
$NiCo_2O_4(1)$	8,129	8,129	8,129	90,000	90,000	90,000
$NiCo_2O_4(2)$	8,048	8,048	8,048	90,000	90,000	90,000
$NiCo_2O_4(3)$	8,103	8,103	8,103	90,000	90,000	90,000
$NiCo_2O_4(4)$	8,089	8,089	8,089	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(1)	8,190	8,190	8,190	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(2)	8,000	8,000	8,000	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(3)	8,104	8,104	8,104	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(4)	8,256	8,256	8,256	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /AC(1)	8,115	8,115	8,115	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /AC(2)	8,093	8,093	8,093	90,000	90,000	90,000
$NiCo_2O_4/AC(3)$	8,124	8,124	8,124	90,000	90,000	90,000
$NiCo_2O_4/AC(4)$	8,115	8,115	8,115	90,000	90,000	90,000

Таблиця 2 – Константи кристалічних решіток

На Рис. 4 представлені ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на отриманих зразках. Як видно, адсорбційна здатність зразків в межах кожної серії мало відрізняється. Всі зразки демонструють ізотерми типу V, що характерна мезопоруватим матеріалам, і є варіацією ізотерм типу III при достатній розвиненості мезопор. Процес у цьому випадку перебігає через багатошарову адсорбцію з наступною капілярною конденсацією.

На отриманих ізотермах чітко видно петлю гістерезису в діапазоні P/P_0 від ~0,2-0,4 до ~1,0 для чистої NiCo₂O₄, а також в інтервалі P/P_0 від ~0,8 до ~1,0 для композитів. Відповідно до класифікації IUPAC, такі петлі гістерезису відносяться до типу H2 для чистих шпінелей із періодом старіння 3, 4 та 5 днів, в той час як петлі гістерезису для шпінелі з періодом старіння 7 днів та всіх композиційних матеріалів – до типу H3. Це вказує на те, що три перших шпінелі (тобто, за винятком шпінелі з періодом старіння 7 днів) утворюють агломерати, а композитні матеріали та шпінель з періодом старіння 7 днів складаються з плоскопаралельних частинок.







Рисунок 4 – Ізотерми сорбції-десорбції азоту на отриманих зразках.

На Рис. 5 наведені графіки розподілу пор за діаметрами, що було отримані математичною обробкою вище наведених ізотерм адсорбції (див. Рис. 3) методом DFT. Для чистих шпінелей, особливо для зразків NiCo₂O₄(1), NiCo₂O₄(2) та NiCo₂O₄(3), характерна наявність дрібних мезопор. І лише четвертий зразок чистої шпінелі містить мезопори більшого діаметру з широким розподілом пор за розміром, на відміну від попередніх.

Композити із шпінелью характеризуються наявністю мезопор в дуже широкому діапазоні, причому для композитів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками характерна наявність мезопор з діаметром від 2 до 50 нм, а в чистій шпінелі з тривалістю старіння 7 діб та її композитах з активованим вугіллям присутні мезопори, серед яких превалюють діаметри ~5 нм та ~25 нм.







Рисунок 5 – Розподіл пор отриманих зразків за діаметром

Каталітичну активність всіх синтезованих зразків досліджували в модельній реакції гідролізу борогідриду натрію. Результати цих досліджень представлені на Рис. 6-11.



Рисунок 6 – Швидкість гідролізу борогідриду натрію у присутності чистих шпінелей за температур: (а) 50°С та (б) 60°С.



Рисунок 7 – Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності чистих шпінелей за температур: (а) 50°С та (б) 60°С.

Отримані результати демонструють високу каталітичну активність всіх синтезованих зразків. Шпінелі з періодом старіння 7 днів демонструють найвищу активність за обох досліджених температур, тобто вони є найбільш ефективним каталізатором серед зразків чистої шпінелі. Найвище значення константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності цих зразків становить $0.93 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹ при 50°C і $3.6 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹ при 60°C.



Рисунок 8 – Швидкість гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками за температур: (a) 50°С та (б) 60°С.



Рисунок 9 – Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками за температур: (a) 50°С та (б) 60°С.

На Рис. 8 та 9 представлені дані каталітичних досліджень за участі композитних шпінелей на основі багатошарових нанотрубок, з яких видно, що всі зразки композитів з нанотрубками виявляли певну активність в цьому процесі, однак виявились менш активними у порівнянні з чистими шпінелями за обох досліджених температур. Серед композитів найактивнішим є зразок із вмістом шпінелі 20%, для якого значення константи швидкості реакції становить $1,7\cdot10^{-3}$ сек⁻¹ при 50°C та $3,0\cdot10^{-3}$ сек⁻¹ при 60°C.



Рисунок 10 – Кінетичні криві гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з активним вугіллям: (а) 50°С та (б) 60°С.



Рисунок 11– Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з активним вугіллям за температур: (a) 50°С та (б) 60°С.

На Рис. 10 та 11 представлені дані каталітичних досліджень композитів з активним вугіллям, з яких видно, що зразки з вмістом шпінелі 15% є найбільш каталітично активними не тільки серед композитів з активним вугіллям, а й серед усіх досліджених зразків чистих та композитних шпінелей за обох температур. Найвищі значення константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності композиту NiCo₂O₄/AC(3) становлять 18,7·10⁻³ сек⁻¹ за температури 50°C та 41,9·10⁻³ сек⁻¹ за 60°C.

ВИСНОВКИ

Отримані експериментальні результати підтверджують високу каталітичну активність синтезованих і досліджених шпінелей та композитів, а також демонструють значний вплив умов синтезу та природи носія на їх активність.

Методом скануючої електронної мікроскопії зафіксовано характерний гладкий глянцевий рельєф поверхні чистих шпінелей, а також рихлу об'ємну текстуру композитів як з багатошаровими вуглецевими нанотрубками, так і з активованим вугіллям.

Із застосуванням методу рентгенофазового аналізу ідентифіковано фазовий склад кобальтиту нікелю та його композитів як нікель-кобальтову шпінель кубічної сингонії.

За допомогою методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, з'ясовано, що чисті шпінелі із часом старіння 3, 4 та 5 діб характеризуються наявністю дрібних мезопор з дуже вузьким розподілом за розмірами в районі 5 нм. Для композитів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками характерна наявність мезопор в широкому діапазоні з діаметром від 2 до 50 нм. В чистій шпінелі з тривалістю старіння 7 діб та її композитах з активованим вугіллям також присутні мезопори з широким розподілом за розмірами, в якому однак превалюють діаметри ~5 нм та ~25 нм.

Встановлено, що композити з активованим вугіллям проявляють найвищу каталітичну активність: константа швидкості реакції гідролізу боргідриду натрію у присутності композитів з активним вугіллям за температури 50°C майже в 20 разів вище, а при 60°C – у 12, порівняно з чистими шпінелями.

Доведено, що каталітичні властивості шпінелей та композитів залежать від поруватості та визначаються характером розподілу пор за розміром, а саме: ефективному перебігу гетерогенно-каталітичного рідиннофазного процесу гідролізу борогідриду натрію сприяє наявність розгалуженої систем пор з превалюючою мезопоруватістю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Kong L.B., Liu L., Yang Z., Li S., Zhang T., Wang C. Theory of ferrimagnetism and ferrimagnetic metal oxides / Magnetic, Ferroelectr., Multifer. Met. Oxid., 2018. – Vol. 287-311. – P. 287-311.
- [2] Zhu C., Fu S., Du D., Lin Y. Facilely tuning porous NiCo₂O₄ nanosheets with metal valence-state alteration and abundant oxygen vacancies as robust electrocatalysts towards water splitting / Chem., 2016. – Vol. 22. – P. 4000-4007.
- [3] Sun S., Xu Z.J. Composition dependence of methanol oxidation activity in nickelcobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes / Electrochim. Acta, 2015. – Vol. 165. – P. 56-66.
- [4] Jadhav A.R., Bandal H.A., Chaugule A.A., Kim H. Diethylenetriamine assisted synthesis of mesoporous Co and Ni-Co spinel oxides as an electrocatalysts for methanol and water oxidation / Electrochim. Acta, 2017. – Vol. 240. – P. 277-287.
- [5] Arunachalam P., Ghanem M.A., Al-Mayouf A.M., Al-Shalwi M. Enhanced electrocatalytic performance of mesoporous nickel-cobalt oxide electrode for methanol oxidation in alkaline solution / Mater. Lett., 2017. – Vol. 196. – P. 365-368.
- [6] Zhan J., Cai M., Zhang C., Wang C. Synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media / Electrochim. Acta, 2015. – Vol. 154. – P. 70-76.
- [7] Wan L.L., Zang G.L., Wang X., Zhou L.A., Li T., Zhou Q.X. Tiny crystalline grain nanocrystal NiCo₂O₄/N-doped grapheme composite for efficient oxygen reduction reaction / J. Power Sourc., 2017. – Vol. 345. – P. 41-49.
- [8] Li Z., Yang R., Li B., Yu M., Li D., Wang H. Controllable synthesis of graphene/NiCo₂O₄ three-dimensional mesoporous electrocatalysts for efficient methanol oxidation reaction / Electrochim. Acta, 2017. – Vol. 252. – P. 180-191.
- ^[9] El-Deeb M.M., El Rouby W.M.A., Abdelwahab A., Farghali A.A. Effect of pore geometry on the electrocatalytic performance of nickel cobaltite/carbon xerogel

nanocomposite for methanol oxidation / Electrochim. Acta, 2018. – Vol. 259. – P. 77-85.

- [10] Vilana J., Gómez E., Vallés E. Influence of the composition and crystalline phase of electrodeposited CoNi films in the preparation of CoNi oxidized surfaces as electrodes for urea electro-oxidation / Appl. Surf. Scie., 2016. – Vol. 360. – P. 816-825.
- [11] Jadhav A.R., Bandal H.A., Kim H. NiCo₂O₄ hollow sphere as an efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis / Mater. Lett., 2017. Vol. 198. P. 50-53.
- [12] Xue B., Li K., Feng L., Lu J., Zhang L. Graphene wrapped porous Co₃O₄/NiCo₂O₄ double-shelled nanocages with enhanced electrocatalytic performance for glucose sensor / Electrochim. Acta, 2017. – Vol. 239. – P. 36-44.
- [13] Yu J., Zhong Y., Zhou W., Shao Z. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes encapsulating nickel cobalt alloys 3D networks for oxygen evolution reaction in an alkaline solution / J. Power Sourc., 2017. – Vol. 338. – P. 26-33.
- [14] Zheng Z., Geng W., Wang Y., Huang Y., Qi T. NiCo₂O₄ nanoflakes supported on titanium suboxide as a highly efficient electrocatalyst towards oxygen evolution reaction / Intern. J. Hydrog. Energy, 2017. – Vol. 42. – P. 119-124.
- [15] Chen R., Wang H.Y., Miao J., Yang H., Liu B. A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo₂O₄ core-shell nanowires / Nano Energy, 2015. Vol. 11. P. 333-340.
- [16] Wu L.K., Xia J., Cao H.Z., Tang Y.P., Hou G.Y., Zheng G.Q. Highly active and durable cauliflower-like NiCo₂O₄ film for oxygen evolution with electrodeposited SiO₂ as template / Intern. J. Hydrog. Energy, 2017. – Vol. 42. – P. 10813-10825.
- [17] Duan X., Yang Y., Liu C., Zhou M., Yang L., He Y. Iron-doped NiCoO₂ nanoplates as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction / Appl. Surf. Scie., 2017. – Vol. 407. – P. 177-184.
- [18] Gao H., Cao Y., Chen, Y. Lai X., Ding S., Tu J. Au nanoparticle decorated NiCo₂O₄ nanoflower with enhanced electrocatalytic activity toward methanol oxidation / J. Alloys Compoun., 2018. – Vol. 732. – P. 460-469.

- [19] Lin S., Shi X., Yang H., Fan D., Wang Y., Bi K. Reduced graphene oxide-NiCo₂O₄ nanoflowers as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / J. Alloys Compoun., 2018. – Vol. 732. – P. 460-469.
- [20] Ge B., Li K., Fu Z., Pu L., Zhang X., Liu Z. The performance of nano urchin-like NiCo₂O₄ modified activated carbon as air cathode for microbial fuel cell / J. Power Sourc., 206. – Vol. 303. – P. 325-332.
- [21] Wang J., Fu Y., Xu Y., Wu J., Tian J.H., Yang R. Hierarchical NiCo₂O₄ hollow nanospheres as high efficient bi-functional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions / Intern. J. Hydrog. Energy, 2016. – Vol. 41. – P. 8847-8854.
- [22] Zhou G., Wu C., Wie Y., Li C., Lian Q., Cui C. Tufted NiCo₂O₄ Nanoneedles grown on carbon nanofibers with advanced electrochemical property for lithium ion batteries / Electrochim. Acta, 2016. – Vol. 222. – P. 1878-1886.
- [23] Yan Y., Liu Y., Ni W., Wu J., Liu M., Liu T. Hierarchical hybrids of mesoporous NiCo₂O₄ needles/graphene/carbon nanotubes with high performance for lithium ion batteries and oxygen reduction reactions / ChemNanoMat, 2016. – Vol. 2. – P. 1077-1088.
- ^[24] Sun S., Li S., Wang S., Li Y., Han L., Kong H. Fabrication of hollow NiCo₂O₄ nanoparticle/grapheme composite for supercapacitor electrode / Mater. Lett., 2016. – Vol. 182. – P. 23-26.
- [25] Ko T.H., Radhakrishnan S., Choi W.K., Seo M.K., Kim B.S. Core/shell-like NiCo₂O₄-decorated MWCNT hybrids prepared by a dry synthesis technique and its super capacitor applications / Mater. Lett., 2016. – Vol. 166. – P. 105-109.
- [26] Zhang L., Zhang D., Ren Z., Huo M., Dang G., Min F.F. Mesoporous NiCo₂O₄ micro/nanospheres with hierarchical structures for supercapacitor and methanol electro-oxidation / ChemElectroChem, 2016. – Vol. 4. – P. 44-54.
- ^[27] Swiatowska J., Barboux P. Lithium Process Chemistry / 1st Edition: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling, Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [28] Silambarasan M., Ramesh P.S., Geetha D. Facile one-step synthesis, structural, optical and electrochemical properties of NiCo₂O₄ nanostructures / J. Mater. Scie. Mater. Electronics, 2017. – Vol. 28. – P. 323-339.

- ^[29] Umeshbabu E., Rao G.R. NiCo₂O₄ hexagonal nanoplates anchored on reduced graphene oxide sheets with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol and water oxidation / Electrochim. Acta, 2016. Vol. 213. P. 717-729.
- [30] Jayaseelan S.S., Ko T.H., Radhakrishnan S., Yang C.M., Kim H.Y., Kim B.S. Novel MWCNT interconnected NiCo₂O₄ aerogels prepared by a supercritical CO₂ drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media / Intern. J. Hydrog. Energy, 2016. – Vol. 41. – P. 13504-13512.