

Влияние ультразвуковой обработки прекурсора на синтез, характеристики текстуры и электропроводность NiCo_2O_4

Л. В. Морозова

Методом совместного осаждения гидроксидов никеля и кобальта с последующим высушиванием (150 °С) и ультразвуковой (УЗ) обработкой осадка синтезированы высокодисперсные порошки-прекурсоры никель-кобальтовой шпинели (NiCo_2O_4). Установлено влияние УЗ-обработки на характеристики текстуры прекурсоров и порошков NiCo_2O_4 . Показана возможность получения нанодисперсных (размер кристаллитов < 20 нм), мезопористых порошков (размер пор 3 – 15 нм) никель – кобальтовой шпинели при температуре 700 °С. Исследовано изменение удельной электропроводности σ спеченных образцов NiCo_2O_4 в интервале температур 100 – 800 °С, величина σ может изменяться от 0,1 до 7,0 См/см.

Ключевые слова: никель–кобальтовая шпинель, совместное осаждение, ультразвуковая обработка, нанокристаллиты, мезопоры, удельная электропроводность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-3-65-75

Введение

Одним из перспективных классов неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой минерала шпинели, которые широко используют для создания функциональной керамики. В зависимости от состава шпинели проявляют каталитические, теплоизоляционные, электрические свойства, поэтому они могут найти практическое применение в составе различных керамических композиций, в том числе в качестве компонентов электродов электрохимических источников тока [1], электрохимических сенсоров [2], катализаторов окисления органических соединений [3].

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию соединений оксидов переходных металлов со структурой шпинели, в особенности никеля и кобальта (NiCo_2O_4), для которого характерна электрокаталитическая активность [4, 5] и высокий псевдоемкостный эффект за счет окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью Co и Ni [6, 7]. Соединение NiCo_2O_4 относится к обращенным

шпинелям, имеет кубическую кристаллическую решетку (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), состоящую из двух подрешеток (тетрагональной и октаэдрической), внедренных одна в другую. В тетраэдрической решетке расположены катионы Ni^{2+} , в октаэдрической — Co^{3+} [8], имеющие близкие ионные радиусы: Ni^{2+} — 0,74 Å, Co^{3+} — 0,64 Å [9]. Никель-кобальтовая шпинель представляет собой полупроводниковый материал, основное отличие которого от классических полупроводников заключается в особом механизме электронного обмена — “перескока” электронов между одноименными ионами, находящимися в разных подрешетках $\text{Co}^{2+}_{1-y}\text{Co}^{3+}_y(\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Ni}^{2+}_y\text{Ni}^{3+}_{x-y})\text{O}_4$ [10, 11], чем больше степень обращенности шпинели, тем большая часть ионов никеля и кобальта участвуют в обмене электронами, повышая электропроводность соединения [12]. По данным работы [13] NiCo_2O_4 может обладать широким диапазоном значений электрической проводимости при 300 К (от 10^{-5} до 10^2 См/см).

Используя твердофазный метод синтеза NiCo_2O_4 (спекание исходных оксидов при темпе-

ратурах ≥ 1400 °С), который является достаточно простым в исполнении, невозможно достичь фазовой однородности, высокой дисперсности и узкого распределения частиц по размерам в конечном продукте, а именно эти свойства являются основными для никель-кобальтовой шпинели, применяемой в качестве носителя катализатора или наполнителя для радиоматериалов [5, 13]. Поэтому для получения NiCo_2O_4 целесообразно использовать методы “мокрой химии” (золь-гель синтез, химическое осаждение гидроксидов, гидротермальный метод), которые позволяют регулировать размер частиц в нанометровом диапазоне и сформировать требуемые параметры пористой структуры в синтезируемых порошках [14]. Золь-гель синтез дает возможность получения высокодисперсной никель-кобальтовой шпинели при температуре ~ 500 °С [6]. Недостаток данного метода заключается в том, что процесс перехода золь \rightarrow гель \rightarrow порошок-прекурсор осуществляется в течение достаточно продолжительного времени, например, в случае цитратного золь-гель синтеза (метод Печини) на это может потребоваться ~ 10 ч. Также следует отметить, что при термообработке прекурсоров, синтезированных золь-гель методом, возможно неполное удаление органических компонентов, используемых при синтезе (лимонная кислота, глицин, этиленгликоль) [15], а это, вероятно будет способствовать частичному загрязнению углеродом конечного материала и ухудшению его электрических и магнитных свойств. Методом гидротермального синтеза формируют нанокристаллические порошки NiCo_2O_4 [16, 17], но для его проведения требуется специальное оборудование (автоклавы, печи), работающее при высоких давлениях в сочетании с нагревом, а также этот метод не позволяет получать синтезируемый продукт в достаточном объеме. Метод химического осаждения наиболее востребован при синтезе NiCo_2O_4 , его проведение исключает использование сложного оборудования и дорогостоящих исходных реактивов, обеспечивает синтез прекурсора строго фиксированного состава [11] и в больших количествах. Единственный недостаток данного метода — высокая степень агломерации получаемого осадка. Эффективным способом снижения размеров агломератов в продуктах осаждения, а значит повышения их дисперсности, является использование ультразвуковой обработки в процессе синтеза [18, 19]. Ультразвуковое диспергирование основано на явлении акустической кавитации (образование и захлопывание полостей в жидкости под действием звука), при этом исключается засорение порошков

примесями, как, например, в случае размол в планетарной или вибрационной мельницах.

Цель работы — разработка эффективной технологии жидкофазного синтеза высокодисперсной никель-кобальтовой шпинели с использованием УЗ-обработки; определение характеристик текстур прекурсоров и порошков NiCo_2O_4 , исследование температурной зависимости удельной электропроводности керамики NiCo_2O_4 и влияние на ее величину размера кристаллитов.

Экспериментальная часть

Методы исследования

Седиментационный анализ (лазерный анализатор Horiba LB-5502) применяли для оценки размера агломератов частиц (D_a) синтезированных порошков-прекурсоров. Погрешность измерения D_a составляла 5 – 15 нм в зависимости от размеров агломератов.

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker, с монохроматическим CuK_α -излучением) использовали для определения структуры и фазового состава порошков. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 20 до 60° при комнатной температуре. Идентификацию фаз осуществляли с помощью международной базы данных PDF-2 (карточка № 200781). Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы EVA-12.0.0.0. Средний размер кристаллитов (d_k) рассчитывали из уширения дифракционных максимумов ($hkl \rightarrow 311$ и 400) по формуле Селякова – Шеррера [20]. Величина погрешности при расчете составляла $\pm (1 - 3)$ нм.

Методом низкотемпературной адсорбции азота (Брюнауэра – Эммета – Теллера — БЭТ, анализатор сорбции газов Quantachrom NOVA 1200e) оценивали текстурные характеристики синтезированных порошков. Перед измерениями изотерм адсорбции – десорбции образцы дегазировали в сушильном отделении при 40 °С в течение 5 ч. Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) была рассчитана по модели Брюнауэра – Эммета – Теллера, относительная погрешность при определении $S_{уд}$ не превышала 5 %. Общий объем пор и распределение пор по размерам вычисляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ, Barrett – Joyner – Halenda — ВЖХ) [21]. Общий объем пор был определен по предельному заполнению ($P/P_0 = 0,99$, где P — начальное давление адсорбируемого вещества, P_0 — давление насыщения газа адсорбата), относительная погрешность при этом

составляла 6 %. Тип поровой структуры и форму пор синтезированных порошков определяли путем анализа изотерм адсорбции – десорбции и формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно классификации ИЮПАК [22].

Дифференциальный термический анализ (ДТА, дериватограф Q-1000 фирмы MOM) применяли для изучения процессов термического разложения порошков-прекурсоров в интервале температур 20 – 1000 °С. Скорость нагрева — 10 °С/мин, точность определения температур ± 5 °С.

Термическую обработку образцов осуществляли в диапазоне 100–1300°С для изучения процессов кристаллизации образования фаз (электрическая печь фирмы Naberterm), точность определения температуры ± 10 °С.

Измерения электрического сопротивления (R , Ом) спеченных образцов NiCo_2O_4 были проведены по двухэлектродной схеме на постоянном токе [23], в интервале температур 100 – 800 °С ($P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^4$ Па). В качестве электродов использовали серебряную пасту. Удельную электропроводность вычисляли по формуле: $\sigma = 1/R \cdot l/S$ (См/см), где R — электросопротивление образца, Ом; S — площадь торцевой поверхности образца, см²; l — расстояние между электродами, см. Относительная погрешность измерения $\sigma \leq 10$ %.

Синтез порошков NiCo_2O_4

Для синтеза никель-кобальтовой шпинели был выбран метод химического осаждения, как наиболее простой и менее энергозатратный, позволяющий получать химически чистый конечный продукт. Из азотнокислых солей никеля и кобальта (табл. 1), были приготовлены разбавленные водные растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией ~ 0,2 М. Для осаждения гидроксидов использовали водный раствор аммиака (1 М). Методом потенциометрического титрования (рН-метр–150 М) предварительно определены интервалы рН-осаждения гидроксида никеля (7,3 – 8,4) и кобальта (7,5 – 8,5).

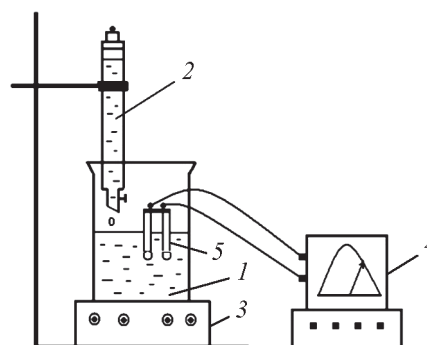
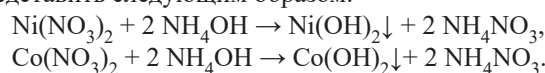


Рис. 1. Схема установки для проведения процесса соосаждения гидроксидов никеля и кобальта: 1 — раствор солей, 2 — раствор аммиака, 3 — магнитная мешалка, 4 — рН-метр, 5 — стеклянные электроды.

Fig. 1. Installation scheme for process of coprecipitation of the hydroxides of nickel and cobalt: 1 — salt solutions, 2 — ammonia solution, 3 — magnetic stirrer, 4 — pH meter, 5 — glass electrodes.

Для синтеза никель-кобальтовой шпинели растворы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ брали в стехиометрическом соотношении катионов, процесс осаждения осуществляли при постоянном перемешивании осадка, чтобы свести к минимуму коагуляцию частиц образующихся гидроксидов [24], и достичь их гомогенного распределения в осадке. С помощью рН-метра контролировали рН в реакционном сосуде. Схематическое изображение установки для проведения осаждения гидроксидов приведено на рис. 1. Протекающие химические реакции можно представить следующим образом:



На воздухе происходит частичное окисление $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [25], в результате чего в осадке образуется гидроксид трехвалентного кобальта: $4\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Co}(\text{OH})_3$, поэтому в составе оксида кобальта присутствуют как двух-, так и трехвалентные катионы.

Таблица 1

Исходные химические реагенты для синтеза NiCo_2O_4

Table 1

The starting chemical reagents for the synthesis of NiCo_2O_4

Наименование реагента	Химическая формула	Марка реактива	ГОСТ (ТУ)
Азотнокислый никель	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	“чда”	4055-78
Азотнокислый кобальт	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	“чда”	6-09-02-504-91
Аммиак водный	NH_4OH	“чда”	3760-79

Отфильтрованный с помощью вакуумного насоса осадок гидроксидов термообрабатывали при 150 °С (1 ч), получали порошок-прекурсор (NiCo-0), который затем исследовали методами рентгенофазового анализа и седиментационного анализа.

Результаты и обсуждение

По данным РФА (рис. 2) прекурсор имеет рентгеноаморфную структуру, об этом свидетельствуют “размытые” дифракционные максимумы на дифрактограмме в интервале $2\theta = 20 - 60$ град. Порошок-прекурсор был разделен на 4 части, три из которых были подвергнуты ультразвуковой обработке (УЗ-ванна “Сапфир”, частота 35 кГц) в дистиллированной воде в течение разных периодов времени: 15 мин (образец NiCo-1), 30 мин (NiCo-2) и 40 мин (NiCo-3). При УЗ-обработке происходит разрушение агломератов, увеличение дисперсности прекурсоров, что в дальнейшем позволит интенсифицировать процесс синтеза NiCo_2O_4 [18].

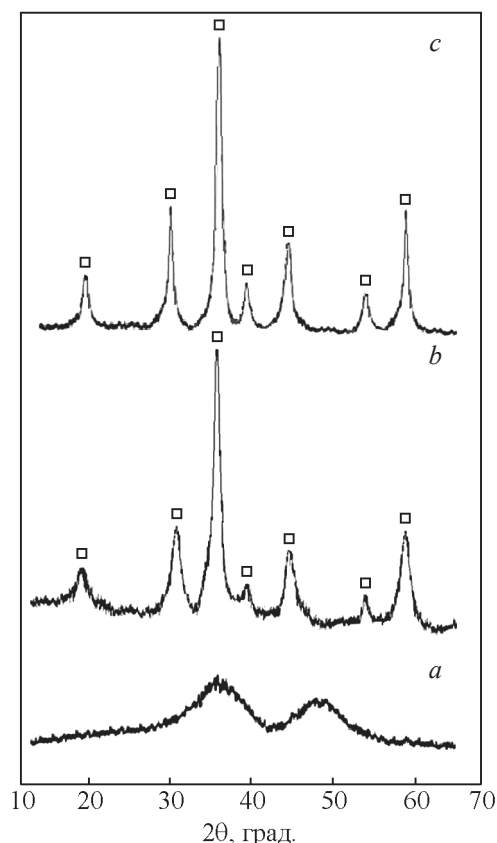


Рис. 2. Дифрактограммы прекурсоров (*a* — 150 °С) и порошков NiCo_2O_4 (*b* — 500 °С, *c* — 700 °С).

Fig. 2. X-ray diffraction of precursors (*a* — 150 °С) and NiCo_2O_4 powders (*b* — 500 °С, *c* — 700 °С).

Методом БЭТ определена площадь удельной поверхности порошков, обработанных УЗ. Установлено, что наиболее интенсивное измельчение порошка-прекурсора происходит в начальный период УЗ-обработки (15 мин). В течение 30 мин площадь удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ возрастает в следующей последовательности: $124 \text{ м}^2/\text{г}$ (NiCo-0) → $226 \text{ м}^2/\text{г}$ (NiCo-1) → $309 \text{ м}^2/\text{г}$ (NiCo-2). УЗ-кавитация в течение 40 мин увеличивает $S_{\text{уд}}$ порошка-прекурсора NiCo-3, по сравнению с NiCo-2 всего на $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что укладывается в относительную погрешность при определении площади удельной поверхности. Согласно экспериментальным данным по $S_{\text{уд}}$ можно констатировать, что продолжительность ультразвуковой обработки в течение 30 мин является оптимальной. Исследование размера агломератов в порош-

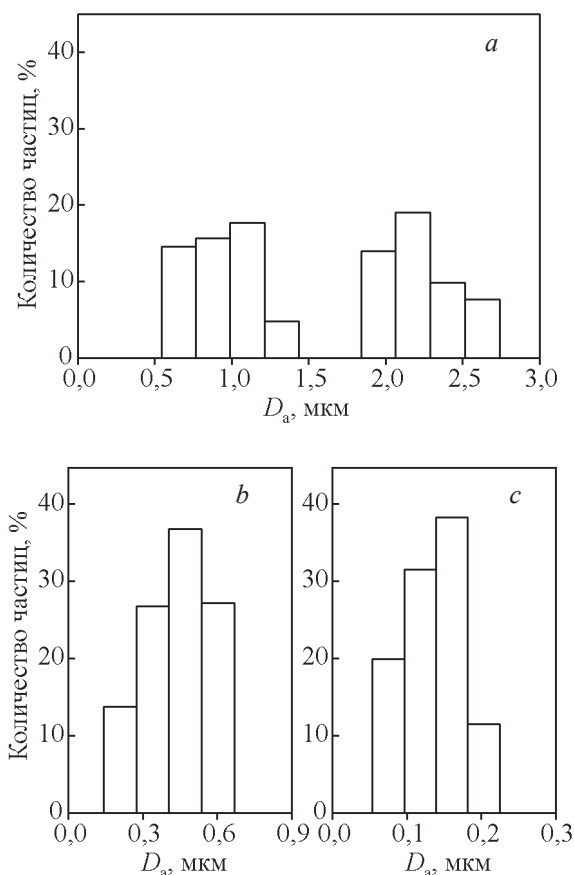


Рис. 3. Распределение агломерированных частиц по размерам в порошках-прекурсорах никель-кобальтовой шпинели: *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

Fig. 3. Size distribution of agglomerated particles in nickel-cobalt spinel powders-precursor: *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

ках-прекурсорах никель-кобальтовой шпинели до и после УЗ-обработки методом седиментационного анализа (рис. 3) показало, что при отсутствии УЗ-воздействия размер агломератов лежит в интервале от 0,6 до 2,5 мкм и их распределение является бимодальным (рис. 3a). Использование УЗ-обработки в течение 15 и 30 мин приводит к уменьшению размера агломерированных частиц до 0,15 – 0,70 мкм (NiCo-1) и 0,05 – 0,23 мкм (NiCo-2) (рис. 3b, 3c), а также способствует формированию более однородного по размерам прекурсора NiCo_2O_4 .

Синтезированные порошки-прекурсоры никель-кобальтовой шпинели исследованы методом термического анализа, кривые ДТА приведены на рис. 4, выявлены некоторые различия в процессах термолитического прекурсора и образования соединения NiCo_2O_4 . При отсутствии УЗ-обработки (NiCo-0) дегидратация порошка протекает в два этапа, о чем свидетельствует двухступенчатый эндотермический эффект в диапазонах температур 200 – 280 и 280 – 320 °С, свидетельствующий об удалении адсорбционной и кристаллизационной воды в этом температурном диапазоне. Процесс дегидратации прекурсоров, при синтезе которых применяли УЗ-обработку (NiCo-1 и NiCo-2) характеризуется единственным эндо-эффектом с максимумом 205 °С (NiCo-1) и 185 °С (NiCo-2) (рис. 4b, 4c). На всех кривых ДТА регистрируются экзотермиче-

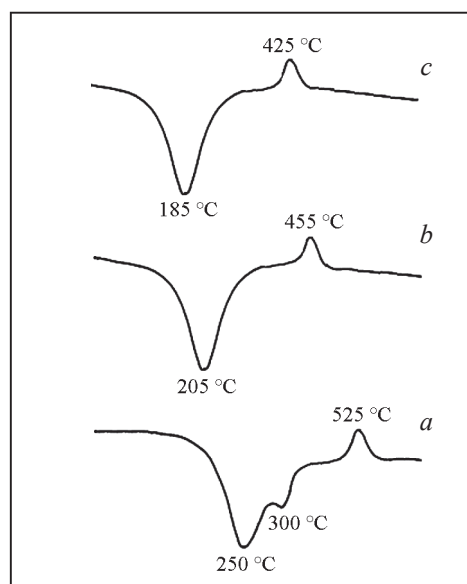


Рис. 4. ДТА кривые порошков-прекурсоров никель-кобальтовой шпинели: *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

Fig. 4. DTA-curves of nickel-cobalt spinel powders-precursor: *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

ские эффекты, отражающие процесс кристаллизации NiCo_2O_4 , температура которого снижается при УЗ-обработке: 525 °С (NiCo-0) → 455 °С (NiCo-1) → 425 °С (NiCo-2), вероятно, это связано с тем, что в данном случае активизируются диффузионные процессы в прекурсорах, что снижает температуру интенсивного взаимодействия компонентов [19].

Во всех трех случаях (NiCo-0, NiCo-1, NiCo-2) наблюдается формирование однофазных порошков (рис. 2b), положения дифракционных максимумов и соотношения их интенсивностей после термообработки при 500 °С близки к соответствующим для NiCo_2O_4 (PDF-2, карточка № 200781). Установлено, что УЗ-обработка не влияет на кристаллическую структуру никель-кобальтовой шпинели. Количественный анализ уширения дифракционных максимумов показал (рис. 5), что длительность УЗ-обработки, используемой при синтезе влияет на размер кристаллитов соединения NiCo_2O_4 : 22 нм (NiCo-0), 12 нм (NiCo-1) и 5 нм (NiCo-2), то есть с увеличением времени обработки размер кристаллитов уменьшается. При повышении температуры обжига до 700 °С не наблюдается изменений в кристаллической структуре NiCo_2O_4 , размер кристаллитов незначительно возрастает по сравнению с 500 °С (табл. 2, рис. 5). Увеличение температуры обжига до 1300 °С приводит к росту среднего размера кристаллитов в порошках NiCo-0, NiCo-1 и NiCo-2, наименьшее значение d_k фиксируется для порошка NiCo_2O_4 , при синтезе которого применяли УЗ-обработку 30 мин.

В настоящее время порошки, содержащие никель-кобальтовую шпинель, используют как носители катализаторов в процессах низкотемпературного окисления СО и углеводородов [26], поэтому было проведено исследование характеристик текстуры всех синтезированных (700 °С) порошков NiCo_2O_4 методом БЭТ. О пористости структуры вещества, можно судить по типу петли капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, представленных на рис. 6. Форма изотерм для всех порошков NiCo_2O_4 соответствует IV типу по классификации ИЮПАК и характеризует мезопористые материалы с размером пор от 2 до 50 нм [22].

Профиль петли гистерезиса на изотермах низкотемпературной адсорбции – десорбции азота для порошка NiCo-0 (рис. 6a), свидетельствует о формировании цилиндрических (или трубчатых) пор с открытыми концами (тип H1), в случае порошков NiCo-1 и NiCo-2 наблюдается практи-

Структурные и текстурные характеристики прекурсоров и порошков NiCo_2O_4

Table 2

Structural and texture characteristics of the NiCo_2O_4 precursor and powders

Характеристика	Температура, °С	Обозначения порошков		
		NiCo-0	NiCo-1	NiCo-2
Кристаллическая структура	150	аморфная	аморфная	аморфная
	500	кубическая (Fd3m)	кубическая (Fd3m)	кубическая (Fd3m)
	700	кубическая (Fd3m)	кубическая (Fd3m)	кубическая (Fd3m)
Размер кристаллитов, d_k , нм	500	22	12	5
	700	31	22	11
Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	150	124	226	309
	500	84	178	256
	700	45	134	203
Общий объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$	500	0,235	0,289	0,325
	700	0,208	0,263	0,292
Диаметр пор, нм	500	10,5 – 25, 30 – 55	10 – 30	5 – 25
	700	7,0 – 15,5,	3,5 – 20	2 – 10
		15,5 – 42,5		

чески одинаковый вид петли гистерезиса (тип НЗ), которая соответствует мезопористой структуре со щелевидными порами. Следует отметить, что при одном и том же относительном давлении P/P_0 размер петли гистерезиса для порошка NiCo-2 несколько больше чем для порошка NiCo-1, следовательно, адсорбат (жидкий N_2) поглощается в большем количестве, что указывает на более развитую поверхность порошка NiCo-2. Данный факт коррелирует с данными расчета площади удель-

ной поверхности порошков NiCo-1 и NiCo-2, выполненными по предельному заполнению азота ($P/P_0 = 0,99$) порового пространства: 0,263 и 0,292 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

Пористая структура порошка NiCo-0 характеризуется наличием двух совмещенных максимумов на кривой распределения пор по размерам (рис. 7a), это позволяет сделать предположение о бимодальном распределении пор (7,0 – 15,5 и 15,5 – 42,5 нм). Для порошков NiCo-1 и NiCo-2 отмечено мономодальное распределение пор по размерам (рис. 7b, 7c), что свидетельствует о гомогенности мезопор в данных порошках, максимум на кривой распределения пор для NiCo-2 (рис. 7c), лежит в достаточно узком интервале (2 – 10 нм), в случае порошка ZrCe-1 наблюдается более широкий разброс размеров мезопор (3,5 – 20 нм) на кривой распределения (рис. 7b).

Для исследования удельной электропроводности NiCo_2O_4 порошки NiCo-0, NiCo-1 и NiCo-2, термообработанные при 700 °С, были спрессованы в компакты на гидравлическом прессе ПГР-400 под давлением 200 МПа, которые затем спекали при температуре 1300 °С в течении 1,5 ч. Открытая пористость керамики составляла 4 – 7 %.

Температурные зависимости удельной электропроводности спеченных образцов никель-кобальтовой шпинели приведены на рис. 8. Механизм электрической проводимости в NiCo_2O_4 обусловлен преимущественно перескоком электронов от иона к иону в катионной подрешетке

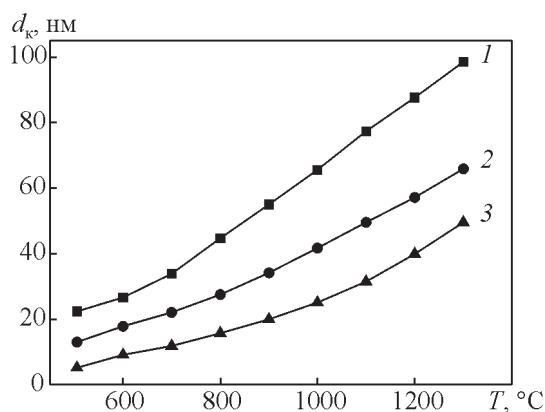


Рис. 5. Изменение среднего размера кристаллитов NiCo_2O_4 в интервале температур 500 – 1300 °С: 1 — NiCo-0, 2 — NiCo-1, 3 — NiCo-2.

Fig. 5. Change in average size of NiCo_2O_4 crystallites in the temperature range 500 – 1300 °С: 1 — NiCo-0, 2 — NiCo-1, 3 — NiCo-2.

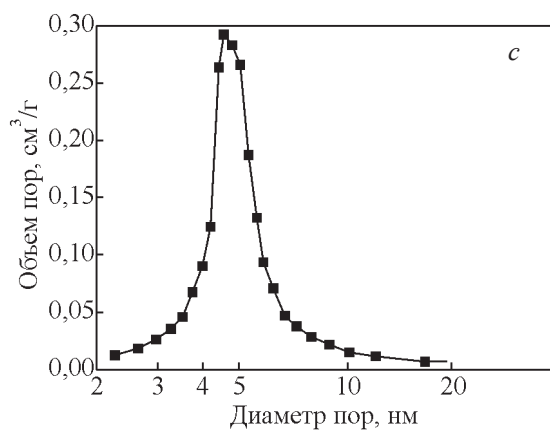
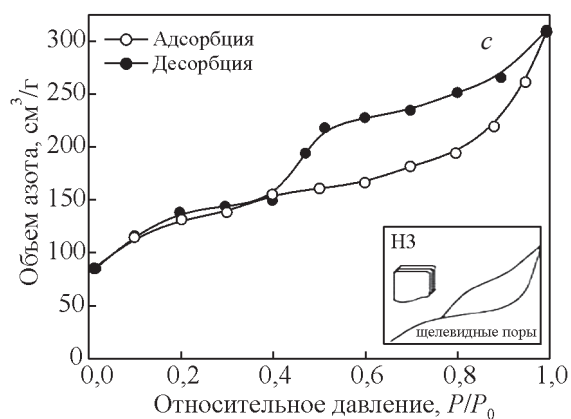
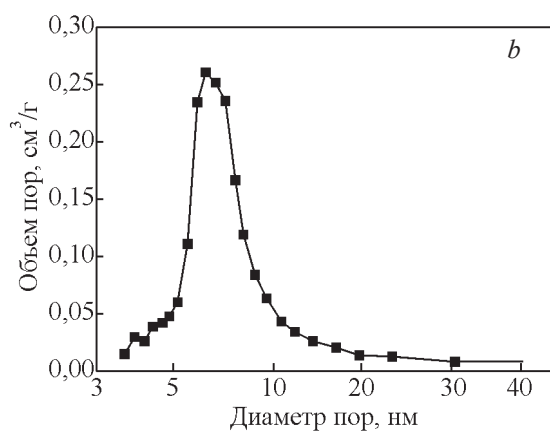
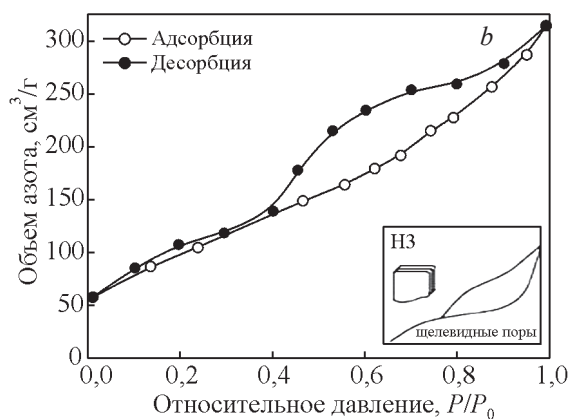
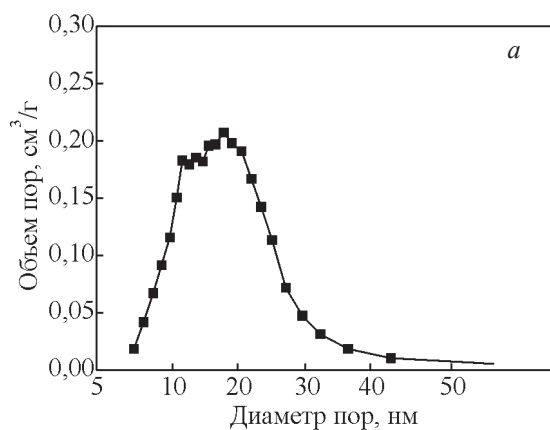
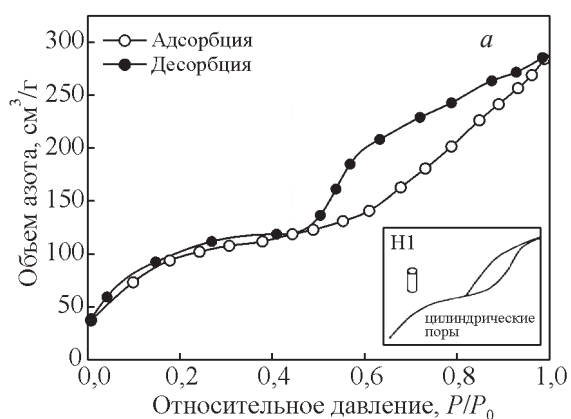


Рис. 6. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для порошков NiCo_2O_4 (700 °C): *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

Fig. 6. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen by NiCo_2O_4 powders (700 °C): *a* — NiCo-0; *b* — NiCo-1; *c* — NiCo-2.

Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в порошках NiCo_2O_4 (700 °C): *a* — NiCo-0, *b* — NiCo-1, *c* — NiCo-2.

Fig. 7. Differential distribution curves of pore size in NiCo_2O_4 powders (700 °C): *a* — NiCo-0; *b* — NiCo-1; *c* — NiCo-2.

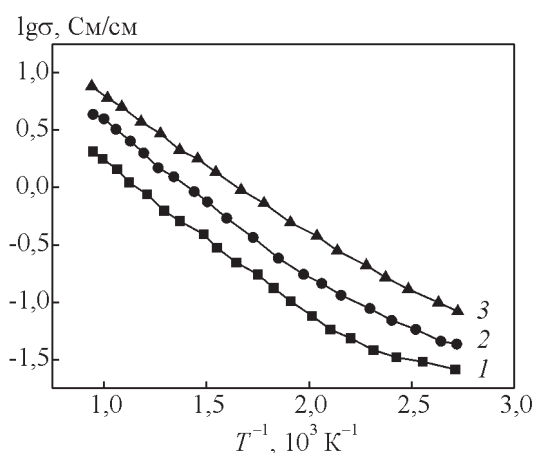


Рис. 8. Температурная зависимость удельной электропроводности спеченных образцов NiCo_2O_4 : 1 — NiCo-0 , 2 — NiCo-1 , 3 — NiCo-2 .

Fig. 8. Temperature dependence of the specific electrical conductivity of sintered samples NiCo_2O_4 : 1 — NiCo-0 , 2 — NiCo-1 , 3 — NiCo-2 .

никеля: $\text{Ni}^{3+}_{\text{Ni}} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}_{\text{Ni}} + p^+$ [23]. Возможность обмена электронами между Ni^{2+} и Ni^{3+} в структуре NiCo_2O_4 способствует увеличению подвижности основных носителей заряда и, как следствие, снижению сопротивления материала в целом, поскольку в NiCo_2O_4 реализуется прыжковый механизм проводимости [27].

В результате сравнительного анализа кривых $\lg\sigma - 1/T$ на рис. 8 отмечены следующие особенности — проводимость исследуемой керамики носит типичный полупроводниковый характер и зависит от размера кристаллитов в спеченных образцах NiCo_2O_4 . Снижение размера кристаллитов приводит к росту величины удельной электропроводности, что дает возможность сделать предположение о преимущественно поверхностном механизме электрической проводимости в нанокристаллических образцах NiCo_2O_4 . Для оксидной керамики, размер зерна которой находится в нанометровом диапазоне, такое явление встречается достаточно часто [28]. Наиболее проводящим является образец NiCo-2 , значения σ для него изменяются от 0,1 до 7,0 См/см в интервале температур 100 – 800 °С.

Выводы

Предложен жидкофазный метод синтеза нанокристаллических порошков NiCo_2O_4 , включающий совместное осаждение гидроксидов никеля и кобальта, УЗ-воздействие на прекурсоры и после-

дующую обработку в заданном температурном режиме.

Установлена целесообразность введения УЗ-обработки в технологическую схему синтеза никель-кобальтовой шпинели. Определены характеристики текстуры порошков NiCo_2O_4 , показана реальная вероятность синтеза мезопористых материалов (размер пор 3 – 20 нм) с объемом пор $\sim 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$.

Получена плотная нанокерамика NiCo_2O_4 (размер кристаллитов 50 – 65 нм), удельная электропроводность которой изменяется от 0,05 – 0,1 См/см (100 °С) до 4,5 – 7,0 См/см (800 °С).

Экспериментальные данные, представленные в работе, свидетельствуют о потенциальной возможности использования порошков и керамики никель-кобальтовой шпинели в качестве электродов суперконденсаторов и носителей катализаторов в процессах окисления органических соединений.

Автор выражает благодарность д.х.н. А.Е. Лапшину за проведение рентгенофазовых исследований синтезированных порошков и спеченной керамики.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий”. № государственной регистрации (ЦИТ и С): АААА- А19-119022290091-8.

Литература

1. Kumar L., Chauhan H., Yadav N., Yadav N., S.A. Hashmi S.A., Deka S. Faster Ion Switching NiCo_2O_4 Nanoparticle Electrode-Based Supercapacitor Device with High Performances and Long Cycling Stability. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, v. 1, no. 12, pp. 6999 – 7006.
2. Nakate U.T., Kale S.N. Microwave assisted synthesis and characterizations of NiCo_2O_4 nanoplates and electrical, magnetic properties. *Mat. Today: Proc.*, 2016, v. 3, no. 6. p. 1992 – 1998.
3. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Вовк Е.И. Каталитическая активность модифицированных катионами цезия оксидных катализаторов на основе $\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$ в реакции разложения N_2O . *Кинетика и катализ*, 2017, т. 58, № 6. с. 773 – 779.
4. Трофимов А.А., Рудой В.М., Кулошвили С.А. Сравнение плотности электрокаталитических центров на электродах с покрытием Co_3O_4 и NiCo_2O_4 . *Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”*, 2018, № 1 – 3, с. 249 – 251.
5. Cui B., Lin H., Li J.B., Li X., Yang J., Tao J. Core-ring structured NiCo_2O_4 nanoplatelets:

- Synthesis, characterization, and electrocatalytic applications. *Advanced Functional Materials*, 2008, v.18, pp. 1440 – 1447.
6. Wu Z., Zhu Y., Ji X. NiCo₂O₄-based materials for electrochemical supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, v. 2, pp. 14759 – 14772.
 7. Chen H., Jiang J., Zhang L., Qi T., Xia D., Wan H. Facilely synthesized porous NiCo₂O₄ flowerlike nanostructure for high-rate supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, v. 248, pp. 28 – 36.
 8. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Москва: КДУ, 2007, 271 с.
 9. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971, 400 с.
 10. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977, 448 с.
 11. Tharayila N.J., Kaczmarska R., Vaidyan A.V., Chithra P.G. Optical, electrical and structural studies of nickel-cobalt oxide nanoparticles. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2008, v. 15, no. 6, pp. 489 – 496.
 12. Князев А.В., Черноруков Н.Г., Князева С.С., Ладенков И.В. Высокотемпературные рентгеновские исследования некоторых шпинелей. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2012, № 4 (1). с. 148 – 153.
 13. Демьянчук Б.А., Полищук В.Е. Синтез ферромагнитных оксидов-накопителей радиоматериалов. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 2007, № 5. с. 61 – 64.
 14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука – Физ-матлит, 2007, 416 с.
 15. Симоненко Н.П., Сахаров К.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсного цирконата лантана. *Журнал неорганической химии*, 2015, т. 60. № 12, с. 1588 – 1595.
 16. Zhang D., Yan H., Lu Y, Qiu K. et all. Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanoneedle/carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors. *Nanosc. Res. Let.*, 2014, v. 9, p. 139 – 149.
 17. Sahoo S., Ratha S., Rout C.S. Spinel NiCo₂O₄ Nanorods for Supercapacitor Applications. *Amer. J. Engineering and Applied Sciences*, 2015, v. 8, no. 3, p. 371 – 379.
 18. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов. *Изд-во Томского политехнического университета*, 2008, 149 с.
 19. Морозова Л.В., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Шилова М.В. Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе ZrO₂(Y₂O₃)–Al₂O₃. *Неорганические материалы*, 2017, т. 53, № 6, с. 654 – 661.
 20. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен). *Металлофизика и новейшие технологии*, 2008, т. 30, № 5, с. 679 – 694.
 21. Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, v. 57. pp. 603 – 619.
 22. Gregg S.J., Sing K.S.W. Absorption, Surface Area and Porosity. Acad. Press, New York, 1982, 310 p.
 23. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990, 198 с.
 24. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980, 208 с.
 25. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965, 261 с.
 26. Михайлов С.А., Джунгу-рова Г.Е., Мамонов Н.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Катализатор конверсии природного или попутного газа в синтез-газ в процессе автотермического риформинга и способ его получения. Патент РФ 2 638 534. Опубликовано 14.12.2017 Бюл. № 35.
 27. Paudel T. R., Zakutayev A., Lany S., d’Avezac M., Zunger A. Doping rules and doping prototypes in A₂BO₄ spinel oxides. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, v. 21, pp. 4493 – 4501.
 28. Барбашов В.И., Комыса Ю.А., Акимов Г.Я., Тимченко В.М. Влияние размерного эффекта на удельную проводимость частично стабилизированного диоксида циркония. *Физика твердого тела*, 2008, вып. 12, с. 2165 – 216.

References

1. Kumar L., Chauhan H., Yadav N., Yadav N., S.A. Hashmi S.A., Deka S. Faster ion switching NiCo₂O₄ nanoparticle electrode-based supercapacitor device with high performances and long cycling stability. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 1, no. 12, pp. 6999 – 7006.
2. Nakate U.T., Kale S.N. Microwave assisted synthesis and characterizations of NiCo₂O₄ nanoplates and electrical, magnetic properties. *Mat. Today: Proc.*, 2016, vol. 3, no. 6, pp. 1992 – 1998.
3. Ivanova YU.A., Sutormina E.F., Isupova L.A., Vovk E.I. Kataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannykh kationami ceziya oksidnykh katalizatorov na osnove Ni_{0.75}Co_{2.25}O₄ v reakcii razlozheniya N₂O [Catalytic activity of oxide catalysts on the base Ni_{0.75}Co_{2.25}O₄ modified by caesium cations in the N₂O decomposition reaction]. *Kinetika i kataliz — Kinetics and catalysis*, 2017, vol. 58, no. 6, pp. 773 – 779.
4. Trofimov A.A., Rudoj V.M., Kuloshvili S.A. Sravnenie plotnosti elektrokataliticheskih centrov na elektrodah s pokrytiem Co₃O₄ i NiCo₂O₄ [Comparison of the density of electrocatalytic centers on electrodes coated with Co₃O₄ and NiCo₂O₄]. *Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal Al'ternativnaya energetika i ekologiya — International scientific journal Alternative energy and ecology*, 2018, no. 1 – 3, pp. 249 – 251.
5. Cui B., Lin H., Li J.B., Li X., Yang J., Tao J. Core-ring structured NiCo₂O₄ nanoplatelets: Synthesis,

- characterization, and electrocatalytic applications. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, pp. 1440 – 1447.
6. Wu Z., Zhu Y., Ji X. NiCo₂O₄-based materials for electrochemical supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 14759 – 14772.
 7. Chen H., Jiang J., Zhang L., Qi T., Xia D., Wan H. Facilely synthesized porous NiCo₂O₄ flowerlike nanostructure for high-rate supercapacitors. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 28 – 36.
 8. Betekhtin A. G. *Kurs mineralogii* [Course of Mineralogy]. Moscow, KDU Publ., 2007, 271 p.
 9. Bokij G.B. *Kristallohimiya* [Crystallochemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 400 p.
 10. Oreshkin P.T. *Fizika poluprovodnikov i dielektrikov* [Physics of semiconductors and dielectrics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1977, 448 p.
 11. Tharayila N.J., Kaczmarska R., Vaidyan A.V., Chithra P.G. Optical, electrical and structural studies of nickel-cobalt oxide nanoparticles. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2008, vol. 15, no. 6, pp. 489 – 496.
 12. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Knyazeva S.S., Ladenkov I.V. Vysokotemperaturnye rentgenovskie issledovaniya nekotorykh shpinelej [High-temperature x-ray studies of some spinels]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo — Bulletin of the Lobachevsky University of Nizhny Novgorod*, 2012, no. 4 (1), pp. 148 – 153.
 13. Dem'yanchuk B.A., Polishchuk V.E. Sintez ferromagnitnykh oksidov–nakopitelej radio-materialov [Synthesis of ferromagnetic oxides-accumulators of radio materials]. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature — Technology and design in electronic equipment*, 2007, no. 5, pp. 61 – 64.
 14. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow, Nauka-Fizmatlit Publ., 2007, 416 p.
 15. Simonenko N.P., Saharov K.A., Simonenko E.P., Sevast'yanov V.G., Kuznecov N.T. Glikol'–citratnyj sintez vysokodispersnogo cirkonata lantana [Glycol-citrate synthesis of highly dispersed lanthanum zirconate]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii — Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60, no. 12, pp. 1588 – 1595.
 16. Zhang D., Yan H., Lu Y, Qiu K. et all. Hierarchical mesoporous nickel cobaltite nanowire/ carbon cloth arrays as superior flexible electrodes for supercapacitors. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, vol. 9, pp. 139 – 149.
 17. Sahoo S., Ratha S., Rout C.S. Spinel NiCo₂O₄ nanorods for supercapacitor applications. *Amer. J. Engineering and Applied Sciences*, 2015, vol. 8, no. 3, pp. 371 – 379.
 18. Hasanov O.L., Dvilis E.S., Polisadova V.V., Zykova A.P. *Effekty moshchnogo ul'trazvu-kovogo vozdeystviya na strukturu i svoystva nanomaterialov* [Effects of powerful ultrasonic influence on the structure and properties of nanomaterials]. Textbook. Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2008, 149 p.
 19. Morozova L.V., Kalinina M.V., Arsent'ev M.Yu., SHilova M.V. Vliyanie kriohimicheskoy i ul'trazvukovoy obrabotki na teksturu, termicheskoe razlozhenie kserogelej i svoystva nanokeramiki v sisteme ZrO₂(Y₂O₃)–Al₂O₃ [Influence of cryochemical and ultrasonic processing on the texture and thermal decomposition of xerogels and properties of nanoceramics in the ZrO₂(Y₂O₃)–Al₂O₃ system]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 640 – 647.
 20. Gusev A.I., Kurlov A.S. Attestatsiya nanokristallicheskih materialov po razmeru chastic (zeren) [Certification of nanocrystalline materials by particle size (grains)]. *Metallofizika i Noveishie tekhnologii — Physics of Metals and Advanced Technologies*, 2008, vol. 30, no. 5, pp. 679 – 694.
 21. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, pp. 603 – 619.
 22. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Absorption, surface area and porosity*. Acad. Press, New York, 1982, 310 p.
 23. Pal'guev S.F., Gil'derman V.K., Zemcov V.I. *Vysokotemperaturnye oksidnye elektronnye provodniki dlya elektrohimicheskikh ustrojstv* [High-temperature oxide electronic conductors for electrochemical devices]. Moscow, Nauka Publ., 1990, 198 p.
 24. Vasserman I. M. *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical precipitation from solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980, 208 p.
 25. Pyatnickij I.V. *Analiticheskaya himiya kobal'ta* [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1965, 261 p.
 26. Mihajlov S.A., Dzhungurova G.E., Mamonov N.A., Grigor'ev D.A., Mihajlov M.N. *Katalizator konversii prirodnoy ili poputnoy gaza v sintez-gaz v processe votermicheskogo riforminga i sposob ego polucheniya* [Catalyst for conversion of natural or associated gas to synthesis gas in the process of autothermal reforming and method for its production]. Opubl. 14.12.2017 Byul. No. 35
 27. Paudel T.R., Zakutayev A., Lany S., d'Avezac M., Zunger A. Doping rules and doping prototypes in A₂BO₄ spinel oxides. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, pp. 4493 – 4501.
 28. Barbashov V.I., Komysa Yu.A., Akimov G.Ya., Timchenko V.M. Vliyanie razmernogo efekta na udel'nuyu provodimost' chastichno stabilizirovannogo dioksida cirkoniya [Influence of the size effect on the specific conductivity of partially stabilized zirconium dioxide] *Fizika tverdogo tela — Solid state physics*, 2008, iss. 12, pp. 2165 – 2169.

Статья поступила в редакцию — 10.08.2020 г.
после доработки — 12.09.2020 г.
принята к публикации — 13.09.2020 г.

Морозова Людмила Викторовна — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (199155, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физической химии и методов синтеза оксидных наноматериалов. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.

Effect of precursor ultrasonic treatment on synthesis, texture characteristics and electrical conductivity of NiCo₂O₄

L. V. Morozova

The high-dispersed powder-precursors of nickel-cobalt spinel (NiCo₂O₄) was synthesized by the method of coprecipitation of the nickel and cobalt hydroxides with followed by drying (150 °C) and ultrasonic (US) treatment of the precipitate. The influence of US-treatment on the texture characteristics of the precursors and NiCo₂O₄ powders was established. The possibility of obtaining nanodispersed (crystallite size < 20 nm), mesoporous powders (pore size 3 – 15 nm) of nickel-cobalt spinel at a temperature of 700 °C is shown. The change in the specific electrical conductivity of sintered NiCo₂O₄ samples in the temperature range of 100 – 800 °C was studied, the value of σ can vary from 0.1 to 7.0 Sm/cm.

Keywords: Nickel-cobalt spinel, coprecipitation, ultrasonic treatment, nanocrystallites, mesopores, specific electrical conductivity.

Morozova Ludmila — Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of RAS (Makarov emb. 2, St.-Petersburg, 199155 Russia), PhD, senior researcher, specialists in the field of physical chemistry and methods of synthesis of oxide nanomaterials. E-mail: morozova_l_v@mail.ru.