

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет

**Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології**

«На правах рукопису»

УДК 546.05+544.478-03+543.442.3+
543.421/.424+ 544.723.2.023.223

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.

« ____ » _____ 2019 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

**на тему: «Синтез та каталітичні властивості мезопоруватих
нікель-кобальтових шпінелей та їх композитів»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХН-71мн
Воронова Анастасія Сергіївна

Керівник:

доцент кафедри, к.х.н., доцент,
Іваненко Ірина Миколаївна

Рецензент:

Провідний науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
НАН України, д.х.н.
Пірський Юрій Кузьмич

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2019 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 161 «Хімічні технології та інженерія»
(«Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Н.М. Толстопалова

«__» _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Вороновій Анастасії Сергіївні

1. Тема дисертації **«Синтез та каталітичні властивості мезопоруватих нікель-кобальтових шпінелей та їх композитів»**, науковий керівник дисертації Іваненко Ірина Миколаївна, доцент кафедри, к.х.н., доцент, затверджені наказом по університету від «13» березня 2019 р. №879-С.
2. Термін подання студентом дисертації 6 травня 2019 року.
3. Об'єкт дослідження: нікель-кобальтові шпінелі та їх композити з багатошаровими вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям.
4. Предмет дослідження: синтез, фізико-хімічні властивості нікель-кобальтових шпінелей та їх композитів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: літературний огляд сучасного стану досліджень нікель-кобальтових шпінелей та перспектив їх застосування; відпрацювання методик синтезу нікель-кобальтових шпінелей та композитів на їх основі; вивчення структури і морфології, фазового і кількісного складу отриманих зразків; дослідження адсорбційних та каталітичних властивостей.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: опубліковано 2 статті, подано до друку 2 статті; опубліковано 13 тез доповідей на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях і подано ще 3 тези.

9. Дата видачі завдання 1 вересня 2018 року.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Аналіз літературних джерел	01.09.18-30.04.19	
2	Відпрацювання методик синтезу	15.09.18-25.11.19	
3	Синтез лабораторних серій зразків	02.10.18-25.11.18	
4	Дослідження каталітичних та іонообмінних властивостей	26.11.18-13.03.19	
5	СЕМ дослідження	10.01.19-27.04.19	
6	Рентгено-фазовий аналіз	15.01.19-29.04.19	
7	Проведення ІЧ-спектроскопії	15.04.18-06.05.19	
8	Обробка результатів досліджень	01.12.18-09.05.19	
9	Оформлення магістерської дисертації	05.09.18-10.05.19	
10	Підготовка презентації дисертації	25.02.18-15.05.19	

Студентка

А.С. Воронова

Науковий керівник дисертації

І.М. Іваненко

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 67 стор., 24 рис., 4 табл., 1 додаток, 49 посилань.

У контексті сучасного пошуку та досліджень альтернативних джерел енергії електрохімічні системи зберігання та перетворення енергії займають значну нішу. Відкритим для дослідження питанням, пов'язаним з електрохімічними джерелами енергії, є розробка та пошук ефективних, екологічно чистих та економічно ефективних каталізаторів для паливних елементів. Перспективним напрямком у цій сфері є дослідження змішаних оксидних каталізаторів, зокрема каталізаторів зі структурою шпінелі. Сполукою, що привертає значну увагу у цій області є Ni-, Co-шпінель складу NiCo_2O_4 та її різноманітні композитні матеріали із поруватими носіями з розвиненою поверхнею.

Об'єкт дослідження – нікель-кобальтові шпінелі та їх композити з багатошаровими вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям.

Предмет дослідження – синтез, фізико-хімічні властивості нікель-кобальтових шпінелей та їх композитів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям.

Метод дослідження – експериментальний. У ході роботи досліджено структурні характеристики, морфологію поверхні та фазовий склад зразків за допомогою методів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, скануючої електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Каталітичну активність синтезованих зразків досліджено в модельних рідинно-фазних гетерогенно-каталітичних реакціях гідролізу борогідриду натрію та розкладання пероксиду водню. Іоннообмінні характеристики поверхні синтезованих зразків досліджено методом рН-потенціометричного титрування.

У якості методу синтезу запропоновано простий на технологічний метод співосадження. Синтезовано чисті нікель-кобальтові шпінелі, а також

та їх композити з багат шаровими вуглецевими нанотрубками та активованим вугіллям.

Як показали отримані дані, синтезовані зразки володіють усіма властивостями ефективного каталізатора, який може бути використаний в електрохімічних джерелах енергії. Синтезовані композитні матеріали можна застосовувати у різноманітних електрохімічних пристроях зберігання та перетворення енергії, в тому числі у борогідридних паливних комірках прямої дії.

ШПНЕЛЬ, БАГАТОШАРОВІ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, АКТИВНЕ ВУГІЛЛЯ, МЕТОД СПІВОСАДЖЕННЯ, КАТАЛІЗ, КІНЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ.

ABSTRACT

Explanatory note 67 p., 24 fig., 4 tabl., 1 application, 49 references.

In the context of modern search and investigation of alternative energy sources, electrochemical energy storage and conversion systems occupy a significant niche. Open for research issue, related to electrochemical energy sources, is the development and search of efficient, environmentally friendly and cost-effective catalysts for fuel cells. A promising direction in this area is the study of mixed oxide catalysts, namely catalysts with a spinel structure. The compound that attracts considerable attention in this area is the Ni-, Co-spinel of the NiCo_2O_4 composition and its various composite materials with the developed surface carrier.

The object of the study is Ni-, Co-spinels and their composites with multiwalled carbon nanotubes and activated carbon.

The subject of the study is the synthesis, physical and chemical properties of Ni-, Co-spinels and their composites with multiwalled carbon nanotubes and activated carbon.

The research method is experimental. During the work, the structural characteristics and surface morphology of the samples were investigated using methods of low-temperature N_2 adsorption-desorption, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The catalytic activity of the synthesized samples was investigated in the course of a model liquid-phase heterogeneous-catalytic reaction of sodium borohydride hydrolysis and decomposition of hydrogen peroxide. The ion exchange characteristics of the synthesized samples surface were investigated during pH-tertiometric titration.

A simple and technological method of co-precipitation was proposed as a synthesis method. Pure nickel cobaltite and its composites with active carbon and carbon nanotubes were synthesized.

As the obtained data showed, the synthesized samples possess all the properties of an effective catalyst that can be used in electrochemical energy

sources. The synthesized composite materials can be used in a variety of electrochemical storage and energy conversion devices, including direct borohydride fuel cells.

NICKEL COBALTITE, SPINEL, MULTIWALLED CARBON NANOTUBES,
ACTIVE COAL, COPRECIPITATION METHOD, CATALYSIS, KINETIC
RESEARCHES

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	11
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	13
1.1 Уявлення про структури шпінельного типу	13
1.2 Порівняння методів синтезу шпінелі	17
1.2.1 Метод співосадження	17
1.2.3 Гідротермальний синтез з використанням мікрохвильового випромінювання	20
1.2.4 Золь-гель метод	21
1.2.5 Метод електрохімічного осадження	22
1.2.6 Твердофазний синтез	22
1.2.7 Метод електропрядіння	23
1.2.8 Метод спреї-піролізу	24
1.3 NiCo_2O_4 та його композити, як електродні матеріали для електрохімічних пристроїв зберігання та конвертування енергії	24
1.4 Методи модифікації шпінелей	26
1.4.1 Допування	26
1.4.2 Використання наноматеріалів	27
1.4.3 Модифікація поверхні	27
1.4.4 Електролітичні добавки	28
2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ	29
2.1 Методики синтезу	29
2.1.1 Синтез чистої нікель-кобальтової шпінелі методом співосадження	29
2.1.2 Синтез композитів із кобальтитом нікелю з використанням активного вугілля та вуглецевих нанотрубок у якості носія	30
2.2 Методи аналізу	31

2.2.1	Дослідження морфології поверхні	31
2.2.2	Рентгеноструктурний аналіз	31
2.2.3	ІЧ-спектроскопія	31
2.2.4	Дослідження структурно-адсорбційних характеристик	32
2.2.5	Дослідження каталітичної активності	32
2.2.6	Дослідження іонообмінних характеристик поверхні	32
3	РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	34
3.1	Дослідження морфології поверхні	34
3.3	ІЧ-спектроскопія	38
3.4	Адсорбція-десорбція азоту	41
3.5	Дослідження каталітичної активності	45
3.6	pH-потенціометричне титрування	51
	ВИСНОВКИ	56
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	61

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

ІЧ	Інфрачервона
РСА	Рентгеноструктурний аналіз
СЕМ	Скануюча електронна мікроскопія
ЕСКП	Енергія стабілізації кристалічного поля
АВ	Активне вугілля
БШВНТ	Багатошарові вуглецеві нанотрубки

ВСТУП

Нанорозмірні оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі привертають широку увагу при розробці екологічно чистих джерел енергії. Як відомо, властивості нанорозмірних частинок суттєво відрізняються від властивостей частинок більшого розміру і визначаються особливостями структури. Структура змішаних оксидів шпінелі – щільно упакована киснева решітка, яка утворює октаедричні і тетраедричні ділянки, зайняті катіонами двовалентних і тривалентних металів.

Серед матеріалів зі структурою шпінелі одним з найбільш перспективних є змішаний оксид NiCo_2O_4 . Використання NiCo_2O_4 широко досліджено в різних напрямках, наприклад, у паливних елементах, літій-іонних батареях, суперконденсаторах, для різного роду газових сенсорів, для отримання водню гідролізом NaBH_4 тощо. Змішаний оксид NiCo_2O_4 являє собою зворотну шпінель із загальною формулою $(\text{Co}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$.

Принципи сучасного сталого розвитку вимагають екологічно чистих джерел енергії з високою ефективністю. Однією з перспективних галузей у цьому напрямку є впровадження та розробка різноманітних систем електрохімічного зберігання та перетворення енергії. У цій області широко використовуються змішані оксиди зі структурою шпінелі, як каталізатори реакції відновлення кисню, та реакції виділення кисню, тобто як катодні матеріали. Матеріали зі структурою шпінелі використовуються у якості електронних матеріалів, формуючи позитивний електрод з високою напругою. Такі електроди відрізняються високою щільністю енергії та високим електрохімічним потенціалом. Таким чином, оксиди шпінелі можуть бути успішно використані в якості каталізаторів реакції гідролізу борогидриду натрію, що є перспективним напрямком водневої енергетики. Галузі використання матеріалів зі структурою шпінелі не обмежуються тільки тими, що описані вище. Вони також можуть бути використані в біомедицині, при виготовленні носіїв даних, у газових сенсорах, для

магнітної сепарації, у магнітно-резонансній томографії, в електроніці і так далі.

Властивості шпінелі визначаються її структурними характеристиками, що значною мірою залежить від мікроструктурних властивостей, які, у свою чергу, визначаються типом технології осадження. У літературі є багато посилань на різні методи синтезу: гідротермальний метод, метод спільного осадження, мікрохвильовий гідротермальний метод, метод електроосадження, золь-гель метод і механічний синтез. Визначення параметрів методів синтезу визначає шлях утворення частинок і, як наслідок, морфологію та інші характеристики поверхні отриманого матеріалу, і тому є впливовим фактором на їх розмір і залежні від форми властивості. Для синтезу був обраний метод співосадження, що дає змогу отримувати як однокомпонентні, так і багатокомпонентні системи. Крім того, перевагами цього способу є синтез при відносно низьких температурах, простота реалізації і короткий час реакції

Таким чином, можна підсумувати, що в умовах інтенсивного розвитку науки, вивчення властивостей та встановлення закономірностей між умовами синтезу та характеристиками синтезованого простим та технологічним методом наноструктурних нікель-кобальтових шпінелей та їх композитів є актуальним науково-практичним завданням.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Уявлення про структури шпінельного типу

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 NiCo_2O_4 належить до класу потрійних оксидів, які кристалізуються в кубічній сингонії зворотної шпінелі. Елементарна комірка кристалічної структури шпінелі складається з 32 атомів кисню (O^{2+}), 16 тривалентних катіонів (Me^{3+}) та 8 двовалентних катіонів (Me^{2+}), які розташовані в тетраедричних А-положеннях та октаедричних В-положеннях. У кристалічній решітці зворотної шпінелі всі 8 іонів Me^{2+} займають октаедричні В-положення, іони 16 Me^{3+} однаково розподілені між тетраедричними А і октаедричними В-положеннями у відповідності з хімічною формулою $(\text{Me}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, або $(\text{Co}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ у випадку нікель-кобальтової шпінелі [1]. Структурна комірка кристалічної решітки шпінелі показана на Рисунку 1.

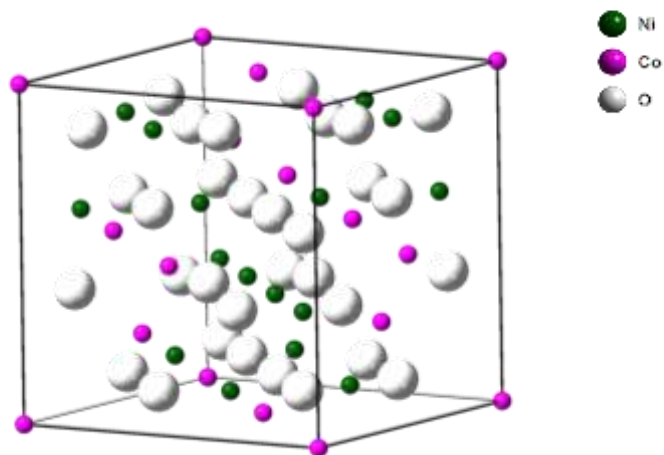


Рисунок 1.1 – Структурна комірка решітки шпінель.

Крім того, виявлено, що іони Ni^{3+} 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 NaBH_4 [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].

Структура шпінелі – це структура, для якої характерною є щільно упакована кубічна ґратка кисню, цю структуру мають ферити та інші магнітні оксиди. Структура названа на честь мінералу із загальною формулою MgAl_2O_4 , а оксидні шпінелі мають загальну формулу AB_2O_4 .

Для нормальної структури шпінелі характерним є щільно упакований масив аніонів. Катіони, що займають А-ділянки, заповнюють 1/8 тетраедричних позицій, а катіони, що займають В-ділянки заповнюють 1/2 октаедричних позицій.

Зворотні шпінелі мають щільно упаковану структуру (з таким же розміром елементарної комірки), в якій іони А-ділянки і половина іонів В-ділянки змінюють положення. Таким чином, формуються зворотні шпінелі B(AB)O_4 , де АВ-іони (в дужках) займають октаедричні положення, а інші В-іони знаходяться у тетраедричних положеннях. Існують також змішані шпінелі, структура яких є проміжною між нормальною і зворотною

структурою. Розміщення октаедричних та тетраедричних положень у елементарній комірці шпінелі зворотного типу зображено на Рисунку 1.2.

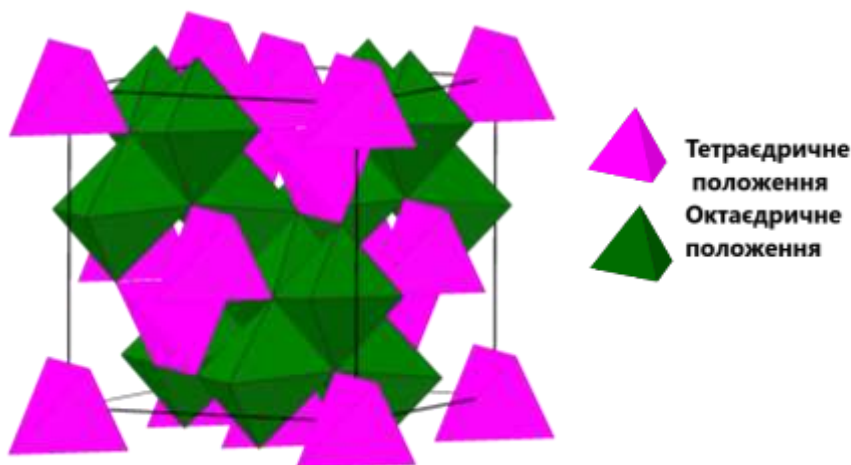


Рисунок 1.2 – Розміщення октаедричних та тетраедричних положень у елементарній комірці шпінелі зворотного типу.

Для змішаних оксидів перехідних металів шпінельного типу вибір структури нормальної і зворотної шпінелі обумовлений, перш за все, енергією стабілізації кристалічного поля (ЕСКП) іонів в тетраедричних і октаедричних положеннях. Для шпінелей, що містять такі 3d елементи, як Cr, Mn, Fe, Co та Ni, електронна конфігурація, як правило, є високою, тому що O^{2-} є слабким лігандом.

Як приклад можна розглядати магнетит Fe_3O_4 . Ця сполука містить один іон Fe^{2+} і два іони Fe^{3+} у формульній одиниці, тому можна представити її як нормальну шпінель, $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$, або як зворотну шпінель, $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$. Для того, щоб визначити нормальна ця шпінель, чи зворотня, спочатку варто розглянути енергію кристалічного поля іона Fe^{2+} . Порівнюючи тетраедричні та високоспінові октаедричні діаграми, можна розрахувати, що ЕСКП в октаедричному полі O^{2-} іонів становить

$$[4 \cdot 2/5 - 2 \cdot 3/5] \cdot \Delta_{окт} - P = 0.4 \cdot \Delta_{окт} - P \quad (1.1)$$

У тетраедричному полі ЕСКП дорівнює:

$$[3 \cdot 3/5 - 3 \cdot 2/5] \cdot \Delta_{тет} - P = 0.6 \cdot \Delta_{тет} - P \quad (1.2)$$

Оскільки $\Delta_{\text{окт}}$ приблизно в 2,25 рази більше, ніж $\Delta_{\text{тет}}$, октаедричне розташування має більшу ЕСПК і є кращим для Fe^{2+} .

Навпаки, легко показати, що Fe^{3+} , буде мати ЕСКП рівну нулеві як в октаедричному так і в тетраедричному положенні. Це означає, що Fe^{2+} віддає перевагу октаедричному положенню, а Fe^{3+} може займати як октаедричне, так і тетраедричне. Отже, ми розміщуємо Fe^{2+} на октаедричних ділянках, а Fe_3O_4 – обернена шпінель загальною формулою $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$.

По аналогії із магнетитом можна розрахувати ЕСКП для іонів шпінелі складу NiCo_2O_4 , для того, щоб теоретично довести, що ця шпінель є зворотною. Ця сполука містить один іон Ni^{2+} і два іони Co^{3+} у формульній одиниці, тому можна представити її як нормальну шпінель, $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$, або як зворотну шпінель, $\text{Co}^{3+}(\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+})\text{O}_4$. Порівнюючи тетраедричні та високоспінові октаедричні діаграми, можна розрахувати, що ЕСКП в октаедричному полі O^{2-} іонів Ni^{2+} становить

$$[4 \cdot 2/5 - 2 \cdot 3/5] \cdot \Delta_{\text{окт}} - P = 0.4 \cdot \Delta_{\text{окт}} - P \quad (1.3)$$

У тетраедричному полі ЕСКП дорівнює:

$$[3 \cdot 3/5 - 3 \cdot 2/5] \cdot \Delta_{\text{тет}} - P = 0,6 \cdot \Delta_{\text{тет}} - P \quad (1.4)$$

Оскільки $\Delta_{\text{окт}}$ приблизно в 2,25 рази більше, ніж $\Delta_{\text{тет}}$, октаедричне розташування має більшу ЕСПК і є кращим для Ni^{2+} . Енергетична діаграма зображена на Рисунку 1.3.

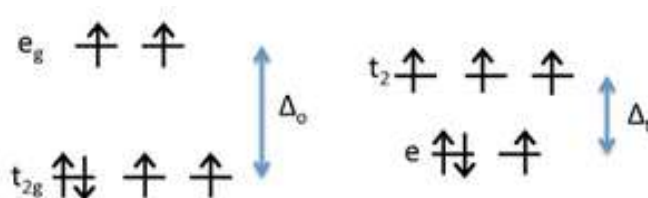


Рисунок 1.3 – Енергетична діаграма d-орбіталі для Ni^{2+} .

Навпаки, легко показати, що Co^{3+} , буде мати ЕСКП рівну нулеві як в октаедричному так і в тетраедричному положенні. Енергетична діаграма Co^{3+} зображена на Рисунку 1.4.

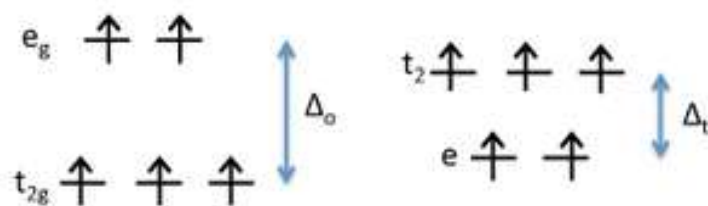


Рисунок 1.4 – Енергетична діаграма d-орбіталі для Co^{3+} .

Це означає, що Ni^{2+} віддає перевагу октаедричному положенню, а Co^{3+} може займати як октаедричне, так і тетраедричне, а $NiCo_2O_4$ стає оберненою шпінеллю з загальною формулою $Co^{3+}(Ni^{2+}Co^{3+})O_4$.

1.2 Порівняння методів синтезу шпінелі

Стабільна та довготривала робота шпінелі, як каталізатору у системах зберігання і перетворення енергії та в інших електрохімічних пристроях, залежить від методу та умов її синтезу [27]. 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 наступні 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.

1.2.1 Метод співосадження

Метод співосадження є досить універсальним і може використовуватися як для синтезу однокомпонентних систем, так і для багатоконпонентних. 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 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 NiCo_2O_4 на вуглецевому субстраті ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}$) та на субстраті субоксиду титану ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ti}_4\text{O}_7$) методом співосадження. Нанопластики NiCo_2O_4 , осаджені на субоксиді титану, мають вищу провідність та підвищений вміст Co^{2+} та Ni^{3+} , що було доведено із застосуванням таких методів аналізу, як EIS та XPS. У порівнянні з вуглецем, Ti_4O_7 демонструє більш слабкі фізичні властивості та електрокаталітичну активність. Але $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ti}_4\text{O}_7$ 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 NiCo_2O_4 , 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].

1.2.2 Гідротермальний метод

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 NiCo_2O_4 у формі порожнистих сфер та довели їх як ефективний каталізатор реакцій генерування водню шляхом гідролізу NaBH_4 . Отримані каталізатори, які є порожнистими сферичними наночастинками розміром 3-5 нм, демонстрували високу каталітичну активність зі швидкістю виділення H_2 $1000 \text{ см}^3/\text{хв} \cdot \text{г}$ при кімнатній температурі. Крім того, каталізатор показав високу стабільність для перших чотирьох циклів [11].

В роботі [6] повідомлялось про синтез гідротермальним методом мезопоруватих волокон NiCo_2O_4 та дослідження їх каталітичної активності в процесі прямого окиснення етанолу в лужному середовищі. Отриманий каталізатор мав середні розміри пор $\sim 13,5 \text{ нм}$ та типову порувату структуру поверхні з питомою площею $55 \text{ м}^2/\text{г}$. Складений 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 Co_3O_4 [6].

Hu et al. повідомили про синтез тривимірних нанородових кластерів, NiCo_2O_4 гідротермальним методом з використанням наносфер сополімеру стирол-акрилонітрилу як комплексоутворювача із наступним кальцинуванням при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Кулонівська ефективність синтезованих зразків досягала майже 96% від 1-го циклу до 100-го циклу при щільності струму $0,5 \text{ Аг}^{-1}$. Посилені

електрохімічні показники обумовлені особливою структурою синтезованих зразків, високою питомою площею поверхні і розвиненим міжпростором. Ця унікальна морфологія призводить до достатнього контакту між електролітом і активним матеріалом та зменшеного об'ємного розширення [7].

1.2.3 Гідротермальний синтез з використанням мікрохвильового випромінювання

Гідротермальний синтез з використанням мікрохвильового 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 повинен бути ефективним поглиначем мікрохвильового 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 $\text{Ni/Co} \approx 1,0:1,3$. Нанокомпозит Ni-Co-O продемонстрував високу каталітичну активність та стабільність під час реакції окиснення метанолу [5].

Про синтез NiCo_2O_4 , допованого наночастинками Au, гідротермальним методом з мікрохвильовим випромінюванням та його дослідження як каталізатора реакції окиснення метанолу доповідали автори роботи [19]. Отримані наночастинки продемонстрували достатню 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 [19].

1.2.4 Золь-гель метод

Золь-гель метод – це «мокрый» 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 [10] повідомляли про синтез золь-гель методом нанокompозиту, що складається з кобальтату 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 мА/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 доступності [10].

Про синтез нанокompозитного аерогелю NiCo₂O₄ із вуглецевими нанотрубками (MWCNT) у якості носія, як ефективного каталізатора для електроокиснення етанолу, повідомлялось в роботі [31]. Електроокиснення етанолу на модифікованому електроді було незворотнім, що було підтверджено хроноамперограмами. Також повідомлялося, що використання

БШВНТ дозволило досягти більшої густини струму для окислення етанолу в лужному середовищі [31].

1.2.5 Метод електрохімічного осадження

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 NiCo_2O_4 , безпосередньо вирощених на підкладках із пінополіуретану. Як показало дослідження, найбільш ефективним атомним співвідношенням $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 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 і Co у структурі шпінелі [3].

Автори роботи [17] повідомляли про синтез плівки NiCo_2O_4 на SiO_2 , як каталізатора для реакції виділення кисню. Як показали дослідження, отримана плівка NiCo_2O_4 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 [17].

1.2.6 Твердофазний синтез

Традиційна твердофазна 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 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ сухим методом повідомлялось в дослідженні [26]. Наночастинки NiCo_2O_4 , що були рівномірно розподілені на поверхні MWCNT, мали середній розмір 672 нм. Електрод, виготовлений із отриманого $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$ композиту, продемонстрував високі каталітичні властивості, а максимально досягнута для нього питома ємність становила 822 Ф/г при швидкості сканування 5,0 мВ/с [26].

1.2.7 Метод електропрядіння

Електропрядіння є однією з найбільш універсальних стратегій виробництва 1D матеріалів з високою безперервністю і хорошою активністю [27]. У порівнянні з іншими методами, метод електропрядіння дозволяє виготовляти наноструктури безпосередньо з полімеру, напівпровідника, кераміки, а також їх композитів. Ці матеріали часто демонструють поліпшенні фізичні та електрохімічні показники, такі як пористість, та провідність, які роблять їх перспективними для застосування в пристроях зберігання енергії [28]. Крім того, метод електропрядіння робить можливим промислове безперервне виробництво через низьку вартість і можливість синтезу нановолокон з великою довжиною і регульованою морфологією.

Sharma та Srinivasan синтезували NiCo_2O_4 -нановолокна методом електропрядіння. Отримана шпінель досягає потужностей $1220 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $910 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ в першому циклі, що є доволі високими показниками [29].

1.2.8 Метод спреї-піролізу

Спреї-піроліз відомий як зручний та універсальний спосіб синтезу тонкої нанорозмірної гранули з рівномірним хімічним складом і розподілом за розмірами [30].

Лі та колегами було синтезовано наночастинки NiCo_2O_4 методом спреї-піролізу. Отримані зразки демонстрували поліпшення як продуктивності, так і показників швидкості каталітичних реакцій за їх участю. Ці вдосконалення можна віднести до великої активної поверхні і ефективного контакту між електродами і електролітом [31].

1.3 NiCo_2O_4 та його композити, як електродні матеріали для електрохімічних пристроїв зберігання та конвертування енергії

Різноманітні оксиди перехідних металів знаходять застосування у якості електродних матеріалів в різноманітних електрохімічних пристроях перетворення та зберігання енергії. Варто відзначити, що NiCo_2O_4 не тільки має невисоку вартість, але і є екологічно чистим матеріалом. Крім того, NiCo_2O_4 має високу електронну провідність і більш високу електрохімічну активність, ніж у NiO та Co_3O_4 . Сучасні тенденції демонструють можливість його успішного використання у якості електродного матеріалу в різноманітних електрохімічних пристроях перетворення та зберігання енергії [32-34].

Так, у 2014 році Zhu і колеги повідомили, що різні хелатуючі агенти мають істотний вплив на структуру пор, розміри частинок і питомі площі поверхні NiCo_2O_4 . Ця проста, економічна і високоефективна стратегія може мати широкі перспективи до застосування [35]. З 2014 року Zhu та його колеги синтезували субмікросфери NiCo_2O_4 з унікальною пористою структурою, що забезпечує хороші електрохімічні показники. Мікросфери NiCo_2O_4 порожнистого типу, отримані іншими дослідниками, також

демонструють високу активність [36]. В останні роки дослідники докладають значних зусиль для поліпшення електрохімічних показників NiCo_2O_4 -електродів. Jiang та колеги синтезували пористі нанопластики NiCo_2O_4 за допомогою двоступеневого методу синтезу, який економив час і витрати і отримані зразки демонструють питому ємність $1362 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ при щільності струму $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Простота і практичність цього способу означає NiCo_2O_4 має потенційні перспективи застосування в області зберігання енергії [37].

Хоча численні дослідження впливу умов синтезу поліпшили електрохімічні показники NiCo_2O_4 , залишається невирішеним ряд проблем, таких як низька продуктивність, погана циклічність і високі перенапруги. Для поліпшення електрохімічних характеристик кобальтату нікелю, були проведені дослідження з використанням інших матеріалів, що мають високу провідність, у якості носіїв. Такі композитні матеріали зберігають заряд за допомогою оборотних окислювально-відновних реакцій і мають можливості швидкої дифузії іонів і великі питомі площі поверхні, що робить їх ідеальними матеріалами електродів

Liu та колеги повідомили про синтез композиту «вуглецеві нанотрубки/ NiCo_2O_4 » з 3D-структурою. Стратегію синтезу можна використовувати для приготування інших оксидів металів з 3D-структурами, що дуже перспективно для приготування високопродуктивних електродних матеріалів[38]. Пізніше, для поліпшення стійкості циклу, композитні матеріали були леговані Fe, що призвело до значного підвищення циклічності [39].

Yue та колеги синтезували композитні матеріали з NiCo_2O_4 нанесеного на тонкі плівки допованого нітрогеном графену. Встановлено, що запропонований метод синтезу дозволяє отримувати рівномірний розподіл нанесено сполуки на поверхні носія. Отриманий на основі цього композиту електрод має хороші електрохімічні характеристики, що вказує на те, що композит « $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N}$ -графен» має перспективи застосування в портативних електронних пристроях і нових методах зберігання енергії [40].

Veeramani та колеги синтезували NiCo_2O_4 , модифікований пористими вуглецеві нанопластами з використанням 3,4-етилендіокситиофену, як прекурсора, а їх унікальні наноструктури поліпшили електрохімічні властивості отриманих матеріалів [41].

Нао та колегами був розроблений простий гідротермальний метод синтезу мезопоруватих нанодротів NiCo_2O_4 . Отримані нанодроти володіють високою активністю, хорошою циклічністю і високою ємністю, що характеризує розроблену стратегію синтезу, як підходящу для отримання електродних матеріалів для електрохімічних пристроїв [42].

1.4 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 [43].

Для подолання цієї проблеми можуть використовуватись різні методи модифікації, а саме: допування, модифікація поверхні, використання наноматеріалів та електролітні добавки [44].

1.4.1 Допування

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.

Xiaoqing Duan, Yang Yang повідомляли про синтез гідротермальним методом нанопластин NiCo_2O_4 , допованих залізом, як ефективних каталізаторів для реакції виділення кисню. Як показало дослідження, допування залізом значно покращило каталітичні властивості: NiCo_2O_4 , 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- NiCo_2O_4 становили лише ~3 % після 10 годин вимірювань [18].

1.4.2 Використання наноматеріалів

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 [44].

Gang Zhou Chen Wu повідомляли про синтез нанорозмірного NiCo_2O_4 , вирощеного на вуглецевих нановолокнах гідротермальним методом, для літій-іонних батарей. Як показали результати, NiCo_2O_4 утворює з вуглецевими нановолокнами унікальну гібридну 3D структуру. У порівнянні з частинками NiCo_2O_4 без вуглецевих нановолокон цей композитний матеріал відрізняється відмінною каталітичною активністю, питомою ємністю до 1033,6 $\text{mA}\cdot\text{g/g}$ та густиною струму в 200 mA/g навіть після 250 циклів [23].

1.4.3 Модифікація поверхні

Імобілізація шпінелей на поверхні інертних носіїв, таких як Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , 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.

Bei Xue, Kezhi Li повідомили про синтез $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ з графеновим покриттям гідротермальним методом для використання у датчиках глюкози. У цьому випадку порувата структура $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ забезпечувала достатню кількість активних ділянок, а графен сприяв підвищеному ефективному переносу електронів. Отриманий матеріал демонстрував підвищені електрокаталітичні характеристики та високу чутливість до глюкози [13].

1.4.4 Електролітичні добавки

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 [44].

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 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1 Методики синтезу

У даному дослідженні для підготовки зразків був використаний простий та економічний метод синтезу – співосадження. Співосадження є широко використовуваним способом так званої «мокрої» хімії та є простим і швидким методом синтезу оксидів з можливістю контролю розміру частинок і хорошою однорідністю отримуваних зразків. Крім того спосіб дозволяє уникнути складних стадій та роботи із токсичними прекурсорами. Розмір частинок осаду значним чином залежить від рН середовища і молярності розчину-прекурсору. Співосадження з водних розчинів солей (нітрат, сульфат, хлорид, перхлорат тощо) із тонким контролем рН дозволяє отримати у маточному розчині слабо кристалізований гідроксид або суміш гідратованих оксидів, які зазвичай перетворюються в оксиди при нагріванні.

Основною перевагою процесу співосадження є те, що велика кількість сполук може бути синтезована таким методом [48]. Однак контролювати розподіл частинок за розмірами важко, тому що процес кристалізації залежить тільки від кінетичних факторів. У процесі співосадження задіяні два етапи. У ході першого етапу концентрація прекурсорів досягає критичного пересичення, і відбувається швидкий процес зародкоутворення.

Наступна стадія характеризується повільним зростанням ядер за рахунок дифузії розчиненої речовини до поверхні кристала, і утворення частинок сполуки.

2.1.1 Синтез чистої нікель-кобальтової шпінелі методом співосадження

Для синтезу чистих шпінелей розчини гексагідратів нітрату нікелю та кобальту змішували у стехіометричному співвідношенні; рН отриманої

суміші доводили до 12,4, перемішували протягом 40 хвилин та залишали для старіння на 3, 4, 5 та 7 днів.

2.1.2 Синтез композитів із кобальтитом нікелю з використанням активного вугілля та вуглецевих нанотрубок у якості носія

Для одержання композитних матеріалів багат шарові 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°C, а потім прожарювали в муфельній печі за температури 350°C протягом 3 годин. Позначення синтезованих зразків наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Таблиця синтезованих зразків

Зразок	Носій	Період старіння, днів	Вміст NiCo_2O_4 , %
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(1)$	-	3	100
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(2)$	-	4	100
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(3)$	-	5	100
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(4)$	-	7	100
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}(1)$	БШВНТ	7	5
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}(2)$	БШВНТ	7	10
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}(3)$	БШВНТ	7	15
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}(4)$	БШВНТ	7	20
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(1)$	АВ	7	5
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(2)$	АВ	7	10
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(3)$	АВ	7	15
$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(4)$	АВ	7	20

Таким чином, було отримано три серії по чотири зразки.

2.2 Методи аналізу

2.2.1 Дослідження морфології поверхні

Морфологію поверхні отриманих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) SELMI REM-106I при напрузі 10 KeV.

2.2.2 Рентгеноструктурний аналіз

Фазовий склад зразків ідентифікували за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра TTR3 Rigaku (Японія) з випромінюванням Cu Ka ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), 30 мА та 40 В. Результатом досліджень є представлені далі дифрактограми.

Наведене дослідження проводили в сертифікованій лабораторії RIGAKU інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

2.2.3 ІЧ-спектроскопія

Спектри синтезованих зразків записували за допомогою спектрометра з наступними параметрами: роздільна здатність – $0,5 \text{ см}^{-1}$, робочий діапазон $8000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. При записі спектрів було використано діапазон $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – 4 см^{-1} , кількість сканів – 32. Зразки твердих неорганічних та органічних сполук були спресовані у таблетки з KBr (кількість зразку - 1-2% за масою).

Зразки активованого вугілля, вуглецевих нанотрубок, частинок напівпровідників записують, наносячи зразок на скельце KBr шляхом натирання (вуглецеві зразки) або випарювання проби суспензії частинок в

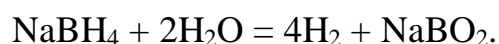
органічному розчиннику. Фон записують відносно скельця KBr. Кількість сканів 128 або 1024.

2.2.4 Дослідження структурно-адсорбційних характеристик

Низькотемпературні ізотерми адсорбції-десорбції азоту на синтезованих зразках отримували на приладі Quatachrome Nova 1000e. 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).

2.2.5 Дослідження каталітичної активності

Каталітичну активність синтезованих зразків досліджували в ході двох каталітичних реакцій. Першою була модельна рідиннофазна реакція розкладу пероксиду водню при атмосферному тиску і кімнатній температурі. Другою була модельна окиснювально-відновна рідиннофазна гетерогенно каталітична реакція гідролізу борогідриду натрію при температурах 50 та 60°C. Ця реакція має практичне значення, оскільки борогідрид натрію є ефективним джерелом водню (10,6% мас.):



2.2.6 Дослідження іонообмінних характеристик поверхні

Іонообмінні характеристики поверхні синтезованих зразків досліджували за допомогою рН-потенціометричного титрування. Для цього зразки були попередньо висушені при температурі 110°C в сушильній шафі протягом години. Далі на аналітичних вагах у 12 колбах об'ємом 100 см³

розміщали наважку зразку по 0,1 г. У кожную колбу додавали по 25 см³ розчину хлориду натрію концентрацією 0,2 М, а також розчини хлорводневої кислоти концентрацією 0,1 М та гідроксиду натрію концентрацією 0,1 М у кількостях, що зазначені у Таблиці 2.2. Далі дистильованою водою об'єм рідини в кожній колбі доводили до 50 см³, щільно закривали та залишали на добу [49].

Таблиця 2.2 – Дані для приготування серій вихідних розчинів

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Об'єм NaCl, см ³	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Об'єм NaOH, см ³	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	0	0	0	0
Об'єм HCl, см ³	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Об'єм H ₂ O, см ³	25,0	24,5	24,0	23,5	23,0	22,5	22,0	21,5	24,5	24,0	23,5	23,0

Отримані дані були відкладені на графіку $pH = f(V)$.

Щоб одержати криву для порівняння, був проведений «холостий» дослід, який повністю повторює описану вище методику, але за відсутності досліджуваного зразка.

Користуючись отриманими кривими, було розраховано різницю абсцис для заданих значень pH.

Також було розраховано кількість мілімолів інших катіонів а, що обмінялися з іонами H⁺ іоніту за формулою 2.1.

$$a = \frac{c (V_1 - V_0)}{m} \quad (2.1)$$

де c – концентрація розчину кислоти (лугу), ммоль/дм³;

V_1 – об'єм титрованого розчину лугу, що відповідає даному значенню pH розчину в присутності зразку, дм³;

V_0 – те ж без зразку, дм³ ;

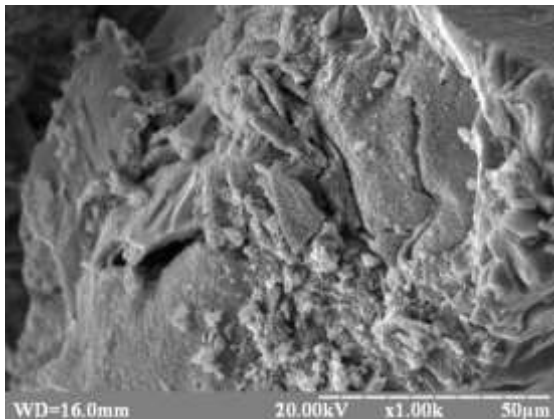
M – наважка сухого зразку, г.

За отриманими значеннями було знайдено залежність величини a від pH.

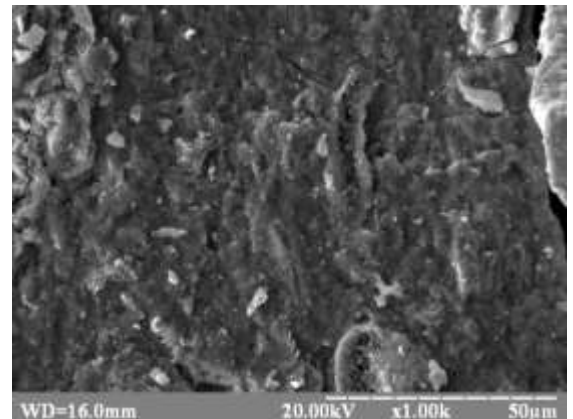
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Дослідження морфології поверхні

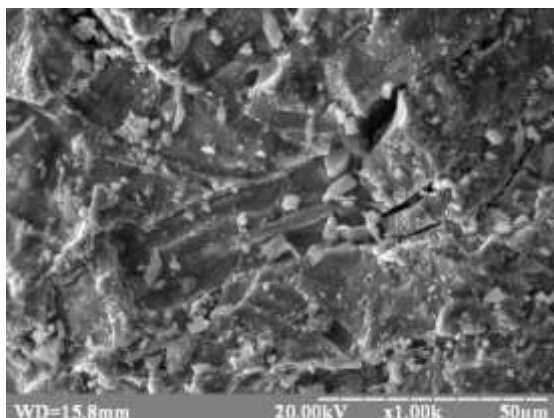
На СЕМ-зображеннях, які представлені на Рисунку 3.1, видно, що зразки NiCo_2O_4 мають гладкий і глянцекий рельєф поверхні, характерний для шпінельних структур. На Рисунку 3.1 також видно об'ємну текстуру композитних зразків та рівномірний розподіл осажденої фази на поверхні носіїв (БШВНТ або АВ). Частишки композитів з БШВНТ та АВ утворюють агломерати розміром 7-20 та 10-20 мкм, відповідно.



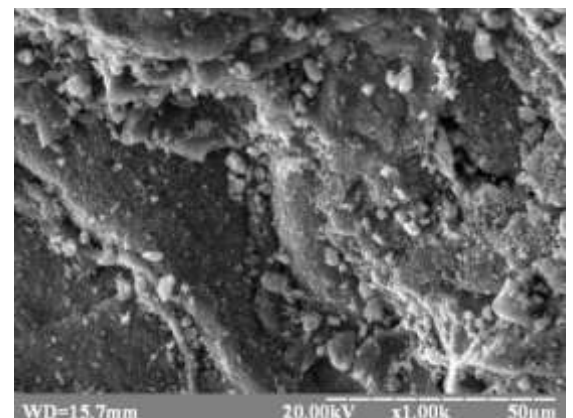
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(1)$



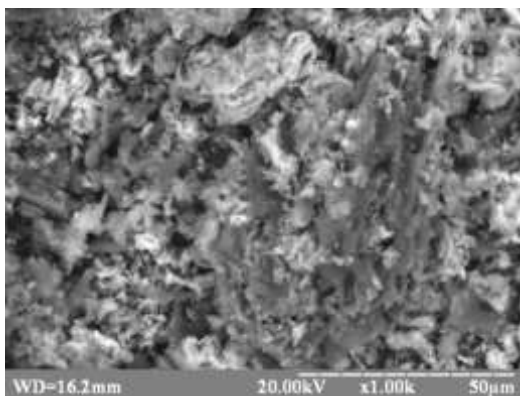
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(2)$



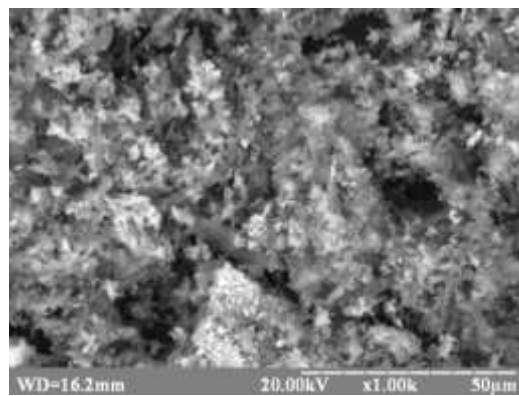
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(3)$



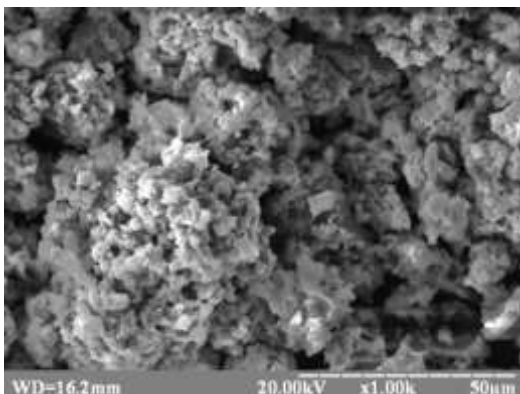
$\text{NiCo}_2\text{O}_4(4)$



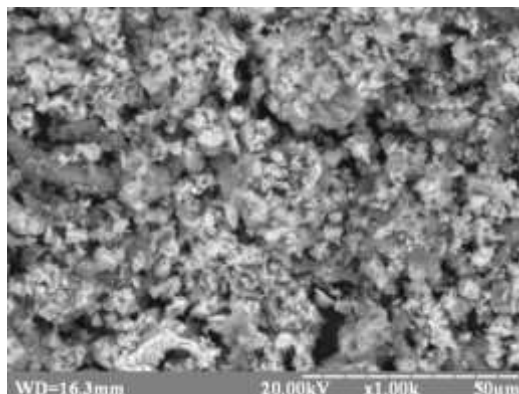
NiCo₂O₄/MWCNT(1)



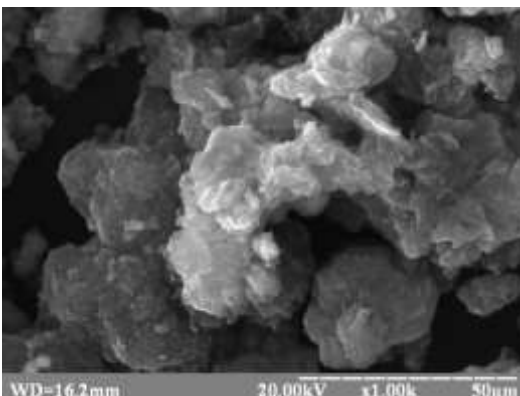
NiCo₂O₄/MWCNT(2)



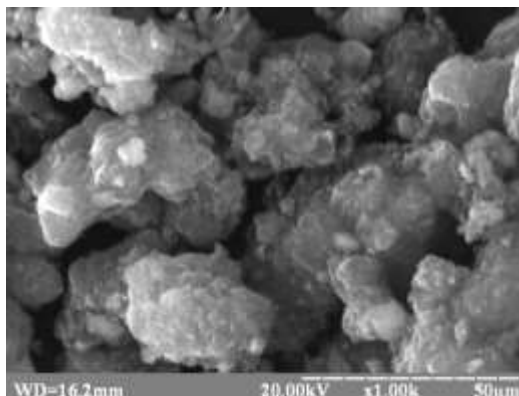
NiCo₂O₄/MWCNT(3)



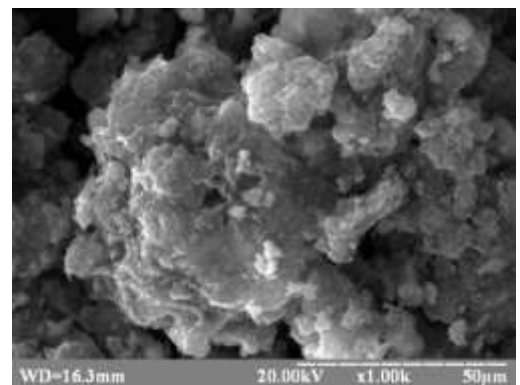
NiCo₂O₄/MWCNT(4)



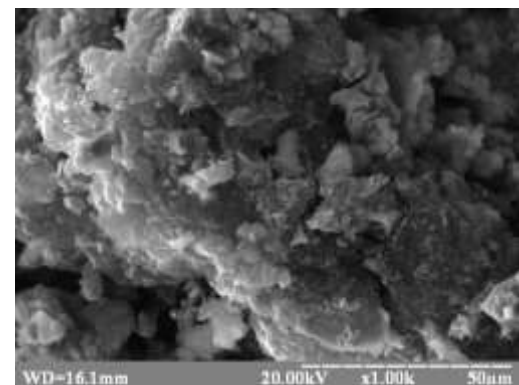
NiCo₂O₄/AC(1)



NiCo₂O₄/AC(2)



NiCo₂O₄/AC(3)

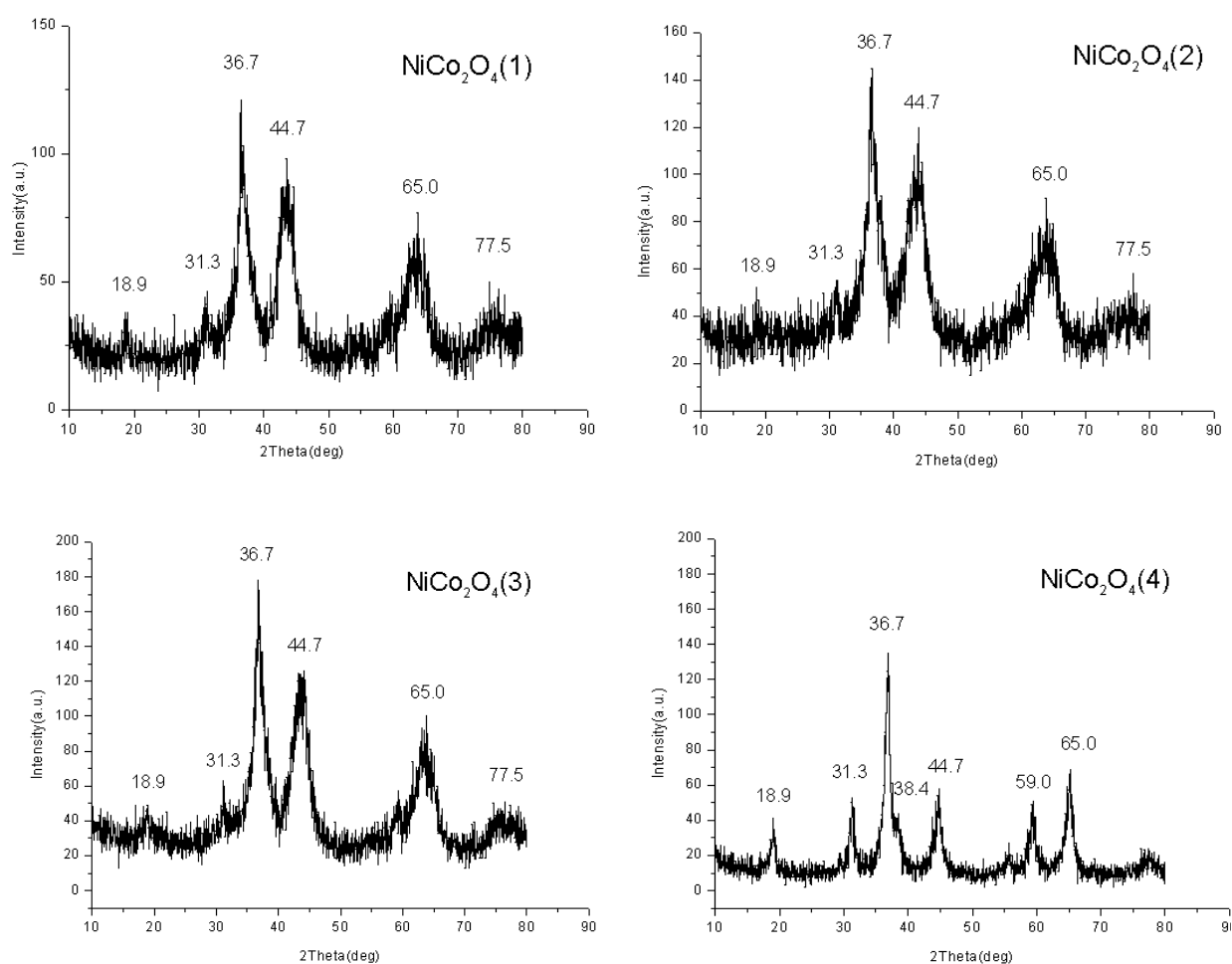


NiCo₂O₄/AC(4)

Рисунок 3.1 – СЕМ-зображення отриманих зразків.

3.2 Рентгеноструктурний аналіз

На дифрактограмах зразків NiCo_2O_4 (Рисунок 3.2) були ідентифіковані всі значимі піки кобальтату нікелю і не було виявлено жодного максимуму, що б належав або чистим оксидам, або будь-яким іншим речовинам. Піки чистої NiCo_2O_4 при значеннях $18,9^\circ$; $31,1^\circ$; $36,7^\circ$; $38,4^\circ$; $44,7^\circ$; $59,0^\circ$ та $65,0^\circ$ відносяться до кубічного кобальтату нікелю (111), (220), (311), (222), (400), (511) та (440), відповідно, згідно стандартної картки ICDD 00-020-0781.



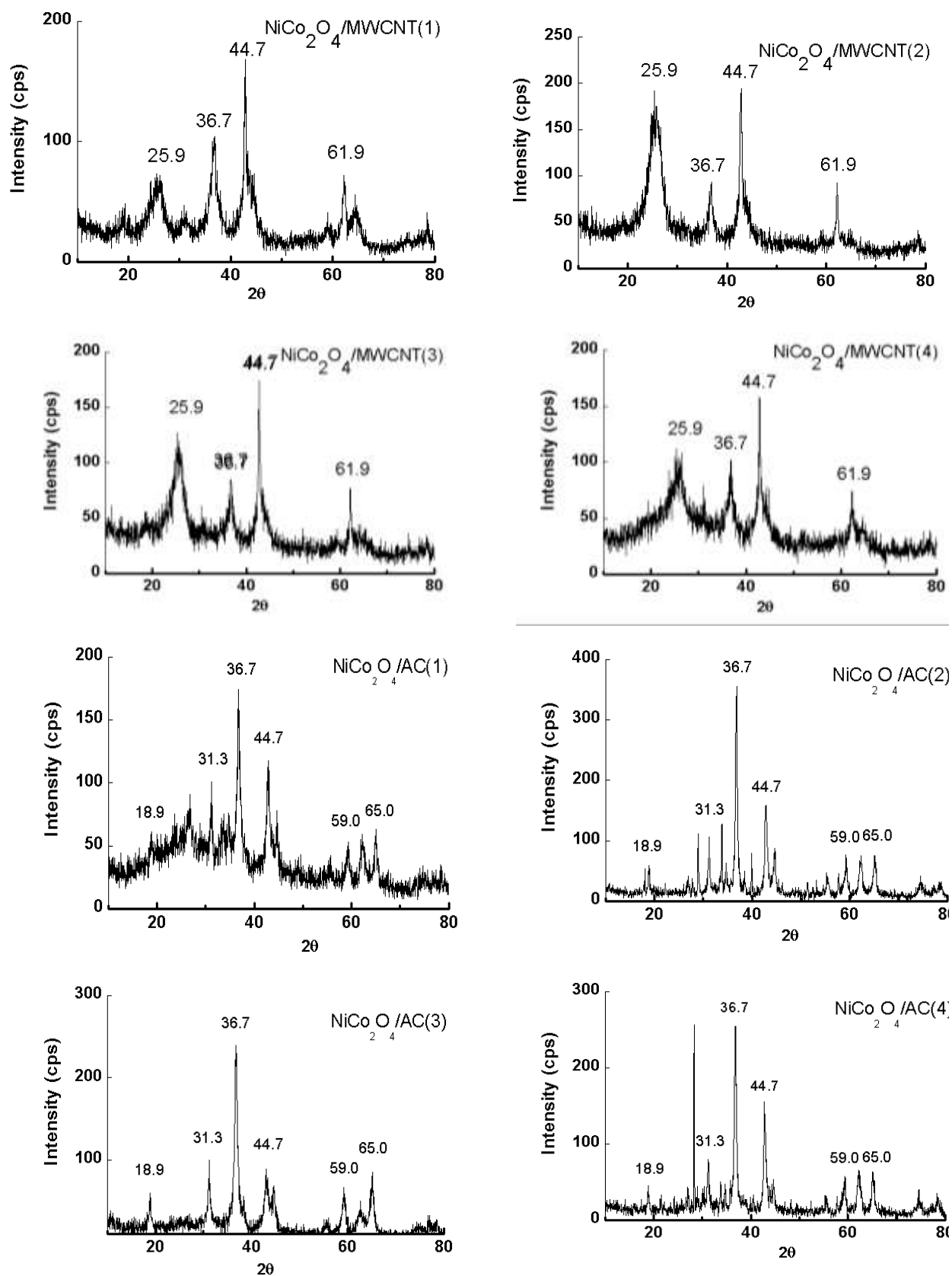


Рисунок 3.2 – РФА спектри отриманих зразків

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

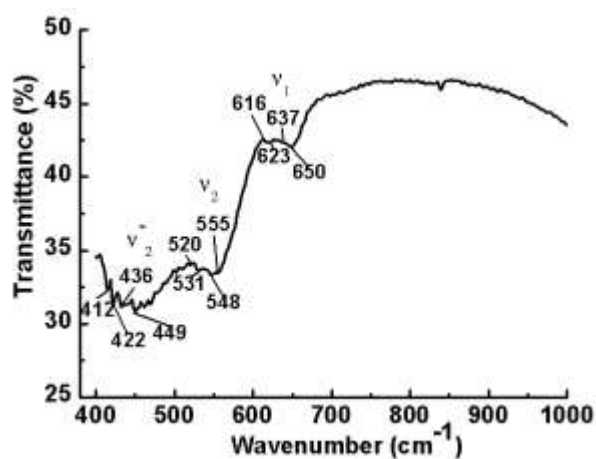
Константи кристалічних ґраток, розраховані за даними рентгенофазового аналізу, наведені в таблиці 3.1. Як видно, довжини граней елементарних комірок кристалічної решітки є однаковими для всіх отриманих зразків чистих шпінелей та композитів, що підтверджує кубічну сингонію, характерну для шпінельних структур.

Таблиця 3.1 – Константи кристалічних решіток

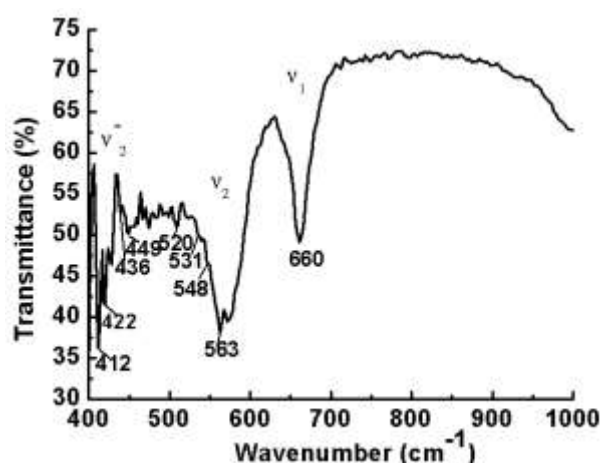
Зразок	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
NiCo ₂ O ₄ (1)	8,129	8,129	8,129	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ (2)	8,048	8,048	8,048	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ (3)	8,103	8,103	8,103	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ (4)	8,089	8,089	8,089	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(1)	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 ₂ O ₄ /AC(3)	8,124	8,124	8,124	90,000	90,000	90,000
NiCo ₂ O ₄ /AC(4)	8,115	8,115	8,115	90,000	90,000	90,000

3.3 ІЧ-спектроскопія

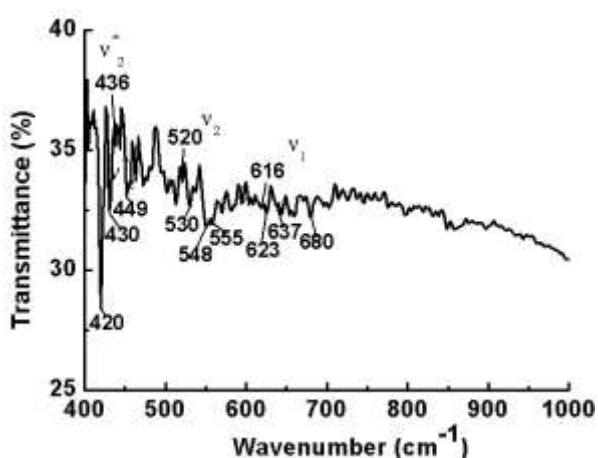
Ni, Co-шпінель є шпінеллю зворотного типу, елементарна комірка якої складається з 8 атомів у молекулі NiCo₂O₄. Половина іонів кобальту займає тетраедричні позиції та друга половина іонів займає октаедричні позиції. Загальна формула може бути представлена у вигляді (Co²⁺)_A(Ni²⁺Co²⁺)_BO₄, де А і В являють собою тетраедричні та октаедричні ділянки, відповідно.



NiCo₂O₄ (4)



NiCo₂O₄/AC(4)



NiCo₂O₄/MWCNT(4)

Рисунок 3.3 – ІЧ-спектри зразків.

Комплекси Ni – O та Co – O в октаедричному положенні відрізняються від комплексу Co – O в тетраедричному положенні за рахунок меншої маси і меншого заряду іонів Ni²⁺, у порівнянні з іонами Co²⁺. Крім того, міцність катіон-кисневого зв'язку змінюється просторово.

На ІЧ-спектрі отриманої Ni-, Co-шпінелі, що наведений на Рисунку 3.3, були зафіксовані дві основні смуги, що відповідають дифракційним коливанням тетраедричних (A⁻) і октаедричних (B⁻) положень катіонів Co та Ni. Тетраедричні ділянки чистого NiCo₂O₄ містять іони Co²⁺, координовані чотирма іонами O²⁻. Для цього зразка ідентифікована смуга поглинання, що відповідає тетраедричному комплексу (перша смуга), ν_1 , що складається з

чотирьох піддіапазонів: $\nu_1(1)$ з центром при $\sim 650 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(2)$ при $\sim 637 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(3)$ при 623 см^{-1} та $\nu_1(4)$ при $\sim 616 \text{ см}^{-1}$.

Якщо б у октаедричному положенні були присутні тільки іони Co^{2+} , то його смуга поглинання була б одна. Однак, в октаедричній області присутні два плеча: ν_2 та ν_2^* як показано на Рисунку 3.3. Розщеплення октаедричної смуги поглинання пояснюється великою різницею в зменшеній масі октаедричних (Ni^{2+} та Co^{2+}) комплексів. Октаедрична смуга поглинання (ν_2) чистого NiCo_2O_4 , як і тетраедрична смуга поглинання, також розділена на чотири піддіапазони для Co^{2+} : $\nu_2(1)$ при 555 см^{-1} , $\nu_2(2)$ при 548 см^{-1} , $\nu_2(3)$ при 531 см^{-1} та $\nu_2(4)$ при 520 см^{-1} . Смуга поглинання, що відповідає тетраедричним комплексам Ni^{2+} (ν_2^*) розділена на наступні піддіапазони: $\nu_2^*(1)$ при 449 см^{-1} , $\nu_2^*(2)$ при 436 см^{-1} , $\nu_2^*(3)$ при 422 см^{-1} і $\nu_2^*(4)$ при 412 см^{-1} .

ІЧ-спектр композиту з активним вугіллям також чітко демонструє три області з високою інтенсивністю пропускання, більше, ніж у чистої шпінелі. Пік тетраедричних комплексів Co^{2+} при $\sim 660 \text{ см}^{-1}$ виглядає найбільш явним без піддіапазонів. Смуги поглинання Co^{2+} у октаедричному положенні та смуги поглинання Ni^{2+} у тетраедричному положенні розділяються на піддіапазони.

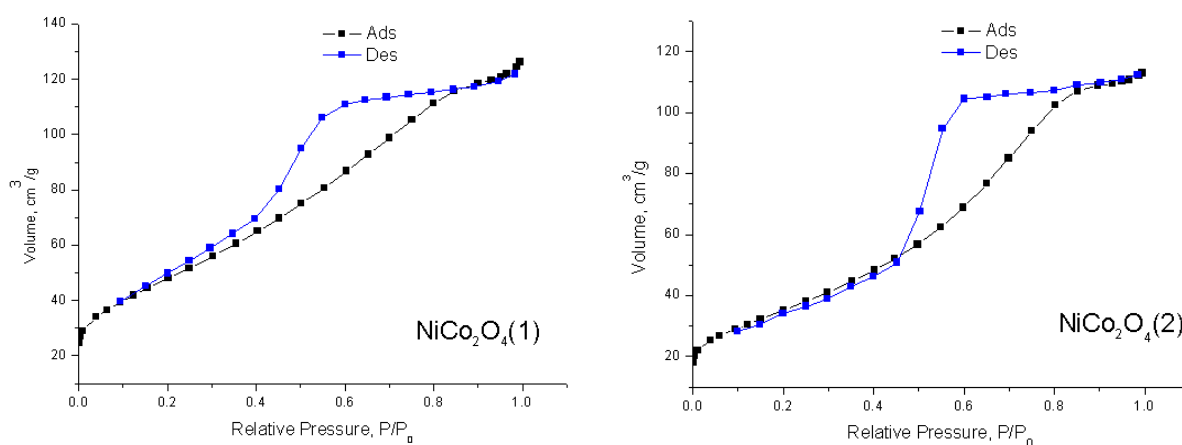
ІЧ-спектр композиту з вуглецевими нанотрубками не має чітко визначеної області, відповідної до тетраедричних і октаедричних комплексів; однак серед численних слабких піків в діапазоні $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, піддіапазони Co^{2+} і Ni^{2+} можуть бути розпізнані

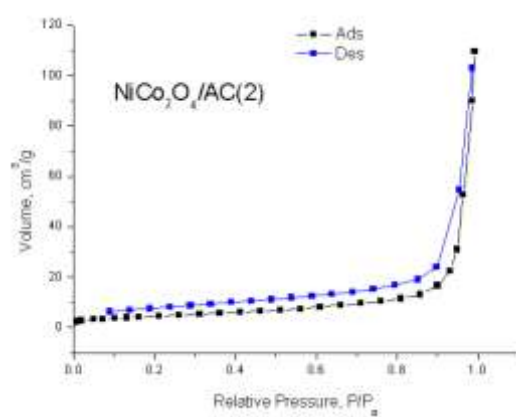
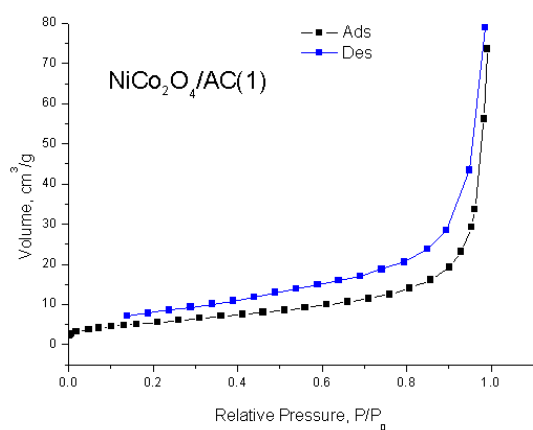
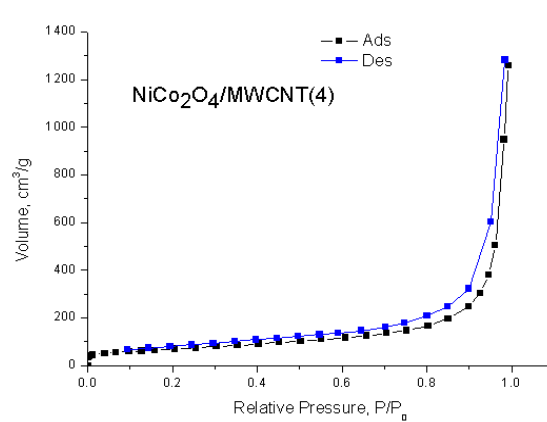
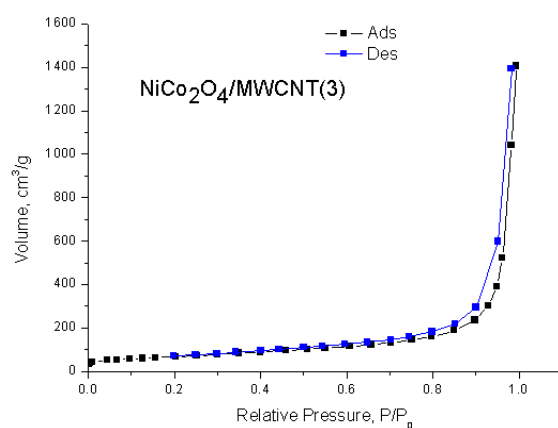
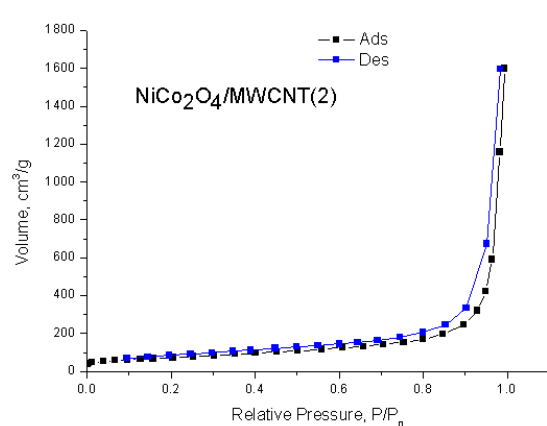
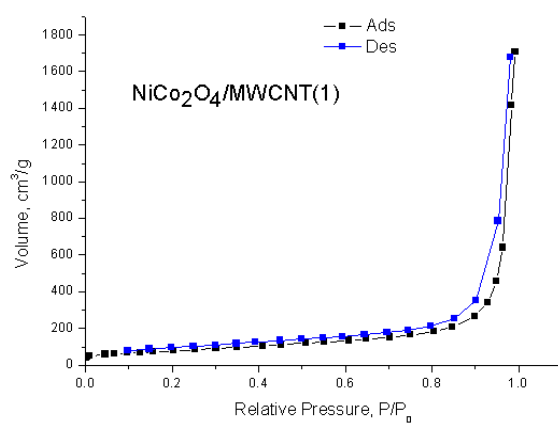
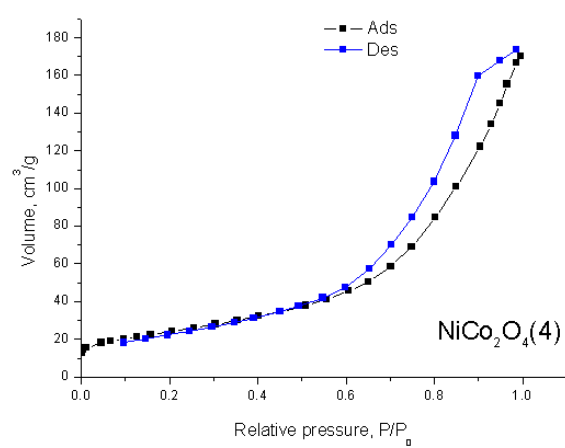
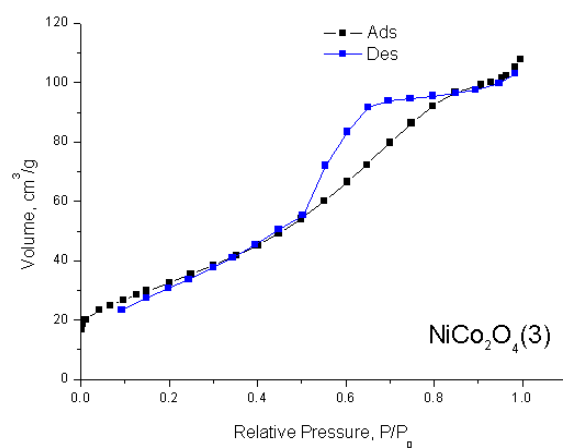
І це свідчить про те, що отримані зразки Ni -, Co -шпінелі та її композитів належать до шпінелі зворотного типу, в кубічній кристалічній решітці якої йони Ni^{2+} займають октаедричне положення, а йони Co^{3+} рівномірно розподілені між тетраедричними і октаедричними положеннями.

3.4 Адсорбція-десорбція азоту

На Рисунку 3.4 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 багат шарову адсорбцію з наступною капілярною конденсацією.

На отриманих ізотермах чітко видно петлю гістерезису в діапазоні P/P_0 від $\sim 0,2$ - $0,4$ до $\sim 1,0$ для чистої NiCo_2O_4 , а також в інтервалі P/P_0 від $\sim 0,8$ до $\sim 1,0$ 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 агрегати, а композитні матеріали та шпінель з періодом старіння 7 днів складаються з плоскопаралельних частинок.





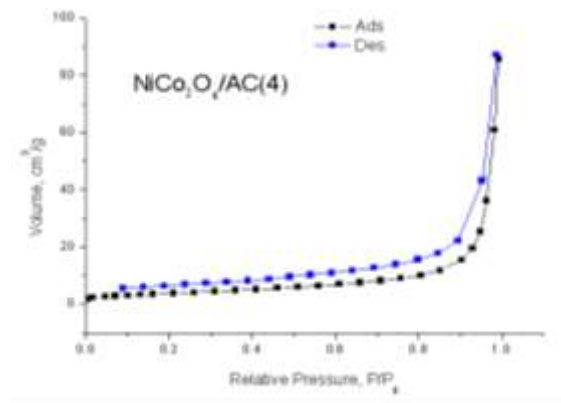
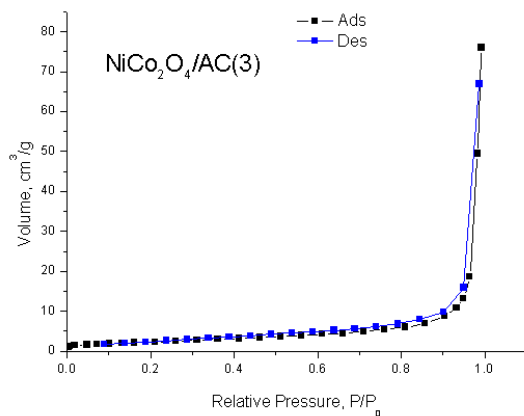
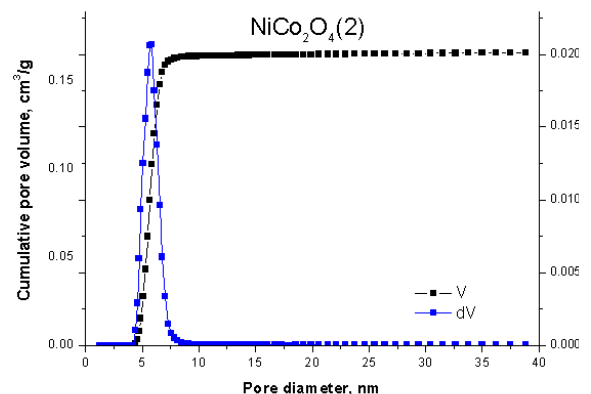
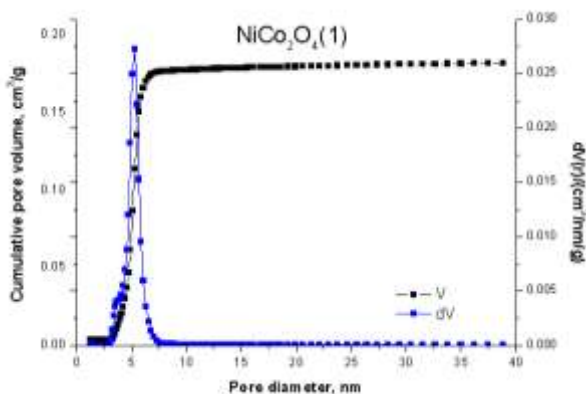
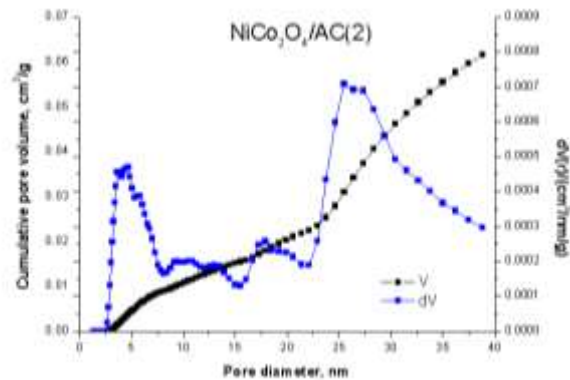
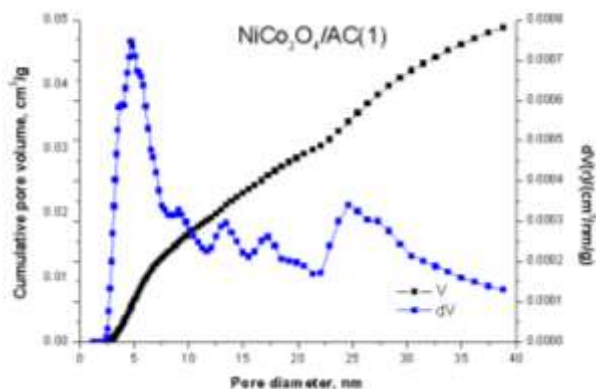
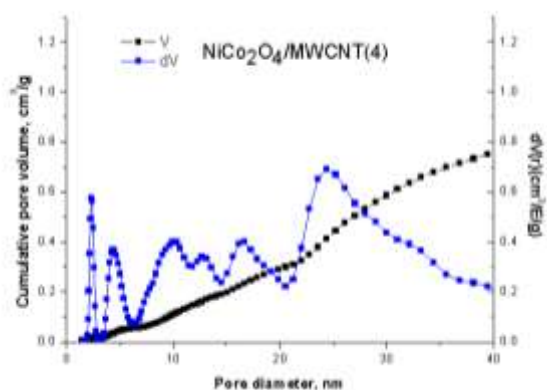
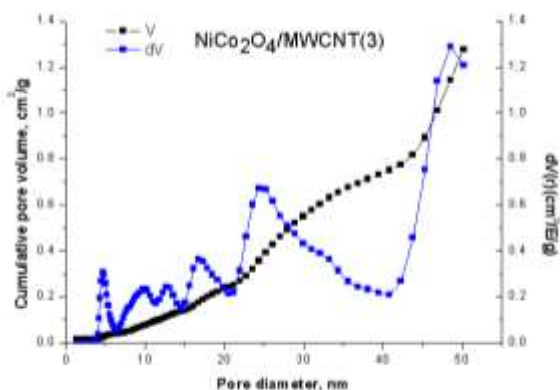
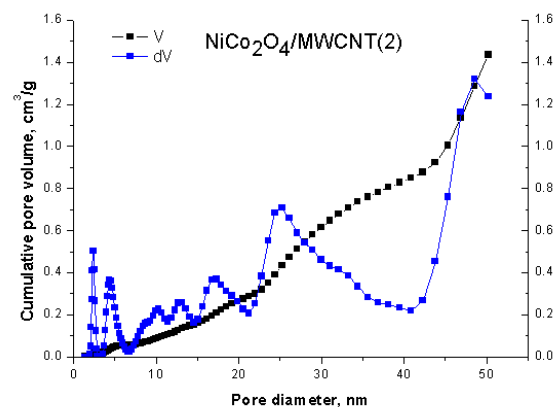
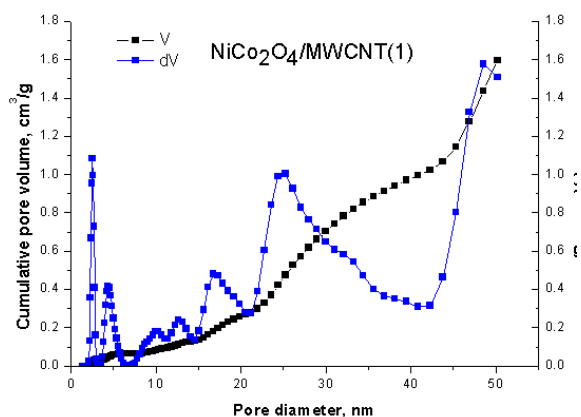
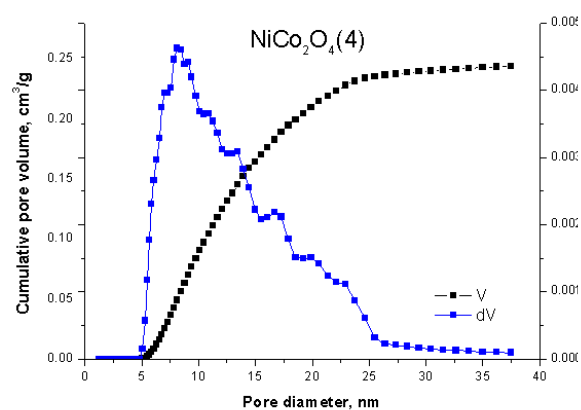
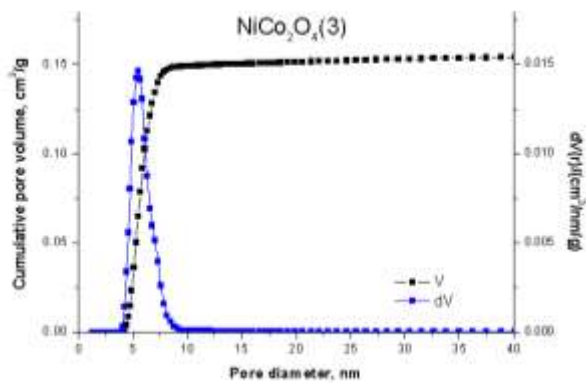


Рисунок 3.4 – Ізотерми сорбції-десорбції азоту на отриманих зразках.

На Рисунку 3.5 наведені графіки розподілу пор за діаметрами, що було отримані математичною обробкою вище наведених ізотерм адсорбції (див. Рисунок 3.4) методом DFT. Для чистих шпінелей, особливо для зразків $\text{NiCo}_2\text{O}_4(1)$, $\text{NiCo}_2\text{O}_4(2)$ та $\text{NiCo}_2\text{O}_4(3)$, 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 шпінеллю 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.





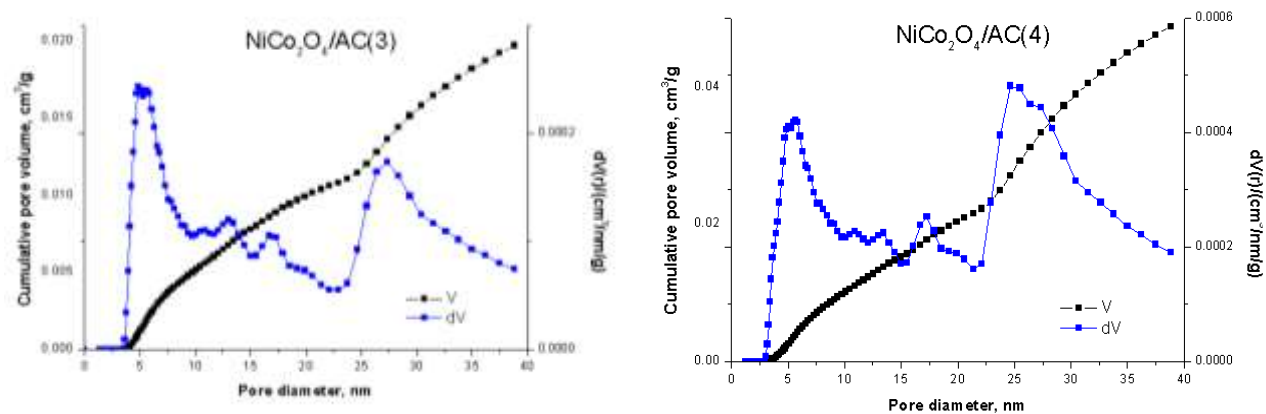


Рисунок 3.5 – Розподіл пор отриманих зразків за діаметром.

3.5 Дослідження каталітичної активності

Каталітичну активність всіх синтезованих зразків досліджували в модельних реакціях гідролізу борогідриду натрію та розкладу пероксиду водню. Результати цих досліджень представлені на Рисунок 3.6 – 3.17

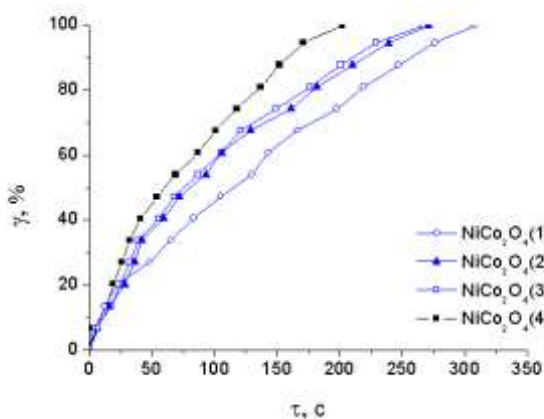
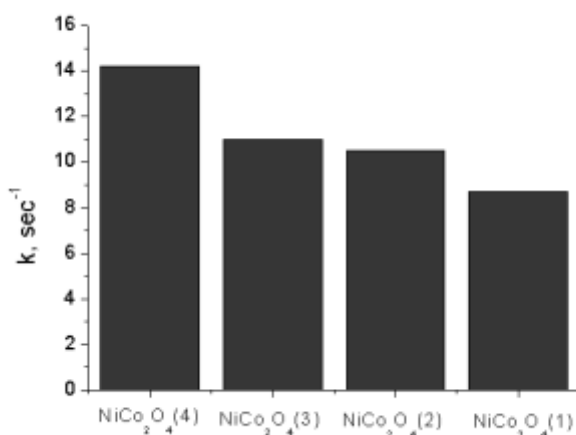


Рисунок 3.6 – Швидкість розкладання пероксиду водню у присутності чистих шпінелей.



(a)

(b)

Рисунок 3.7 – Константи швидкості реакції розкладання H_2O_2 у присутності чистих шпінелей.

Реакції розкладу пероксиду водню описуються кінетикою першого порядку. Отримані результати демонструють доволі високу каталітичну активність всіх синтезованих зразків у наведеній реакції. Шпінелі з періодом старіння 7 днів демонструють найвищу активність у порівнянні із зразками з меншими періодами старіння. Також спостерігається зворотня залежність між тривалістю старіння та каталітичною активністю зразків. Так, зразок із періодом старіння у 7 днів демонструє найвищу константу швидкості – $14,2 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

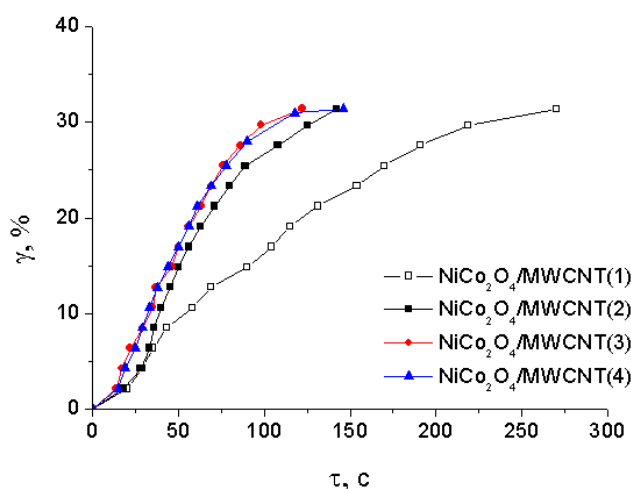


Рисунок 3.8 – Швидкість розкладання H_2O_2 у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками.

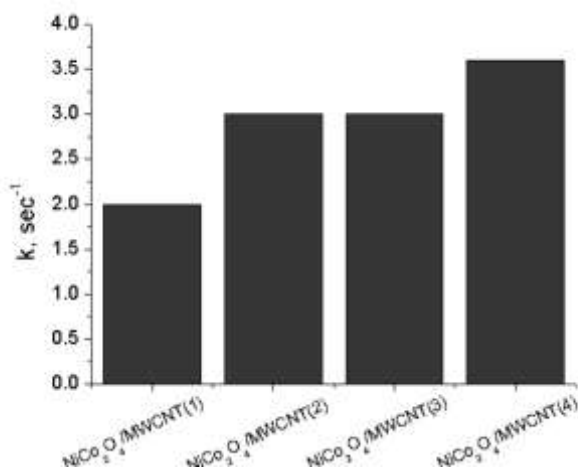


Рисунок 3.9 – Константи швидкості розкладання H_2O_2 у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками.

На Рисунках 3.8-3.9 представлені дані каталітичних досліджень реакції розкладання пероксиду водню за участі композитних шпінелей на основі багат шарових нанотрубок. Як видно, композитні каталізатори виявились менш активними, ніж чисті шпінелі у даній модельній реакції. Також спостерігається пряма залежність між масовим вмістом шпінелі у композиті та його каталітичною активністю: серед композитів найактивнішим є зразок із вмістом шпінелі 20%, константа швидкості для цього зразку – $3,6 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$.

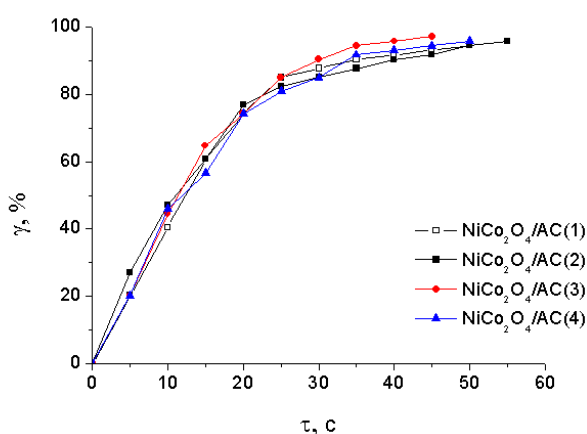


Рисунок 3.10 – Кінетичні криві реакції розкладання H_2O_2 у присутності композитів з активним вугіллям.

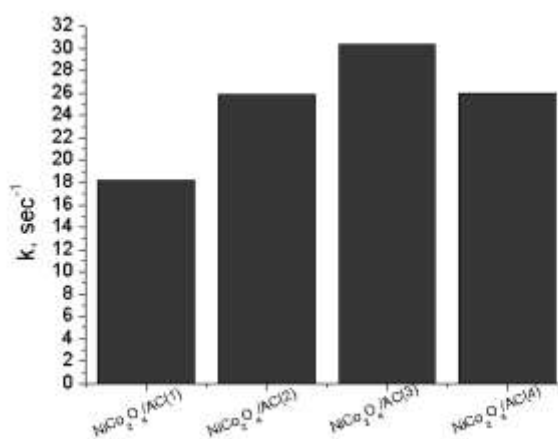


Рисунок 3.11 – Константи швидкості реакції розкладання H_2O_2 у присутності композитів з активним вугіллям.

На Рисунках 3.10-3.11 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. Найвище значення константи швидкості розкладу пероксиду водню у присутності композиту $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(3)$ становить $30,4 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

Також каталітичну активність всіх синтезованих зразків досліджували в модельній реакції гідролізу борогідриду натрію. Результати цих досліджень представлені на Рисунок 3.12-3.17.

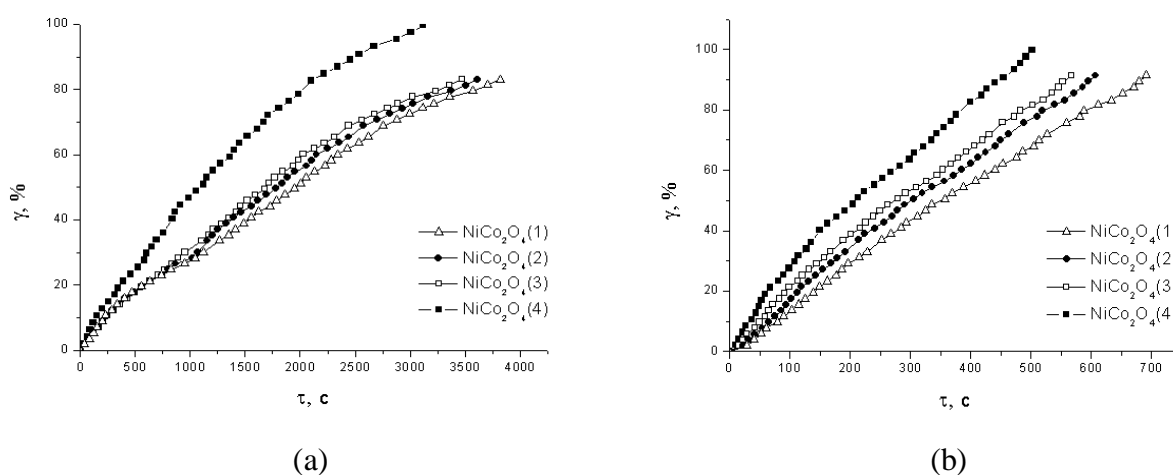
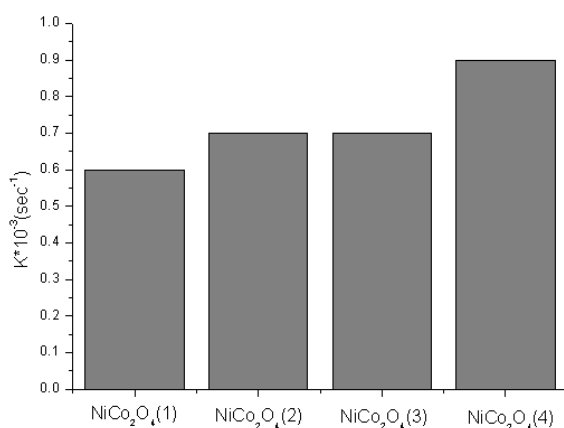
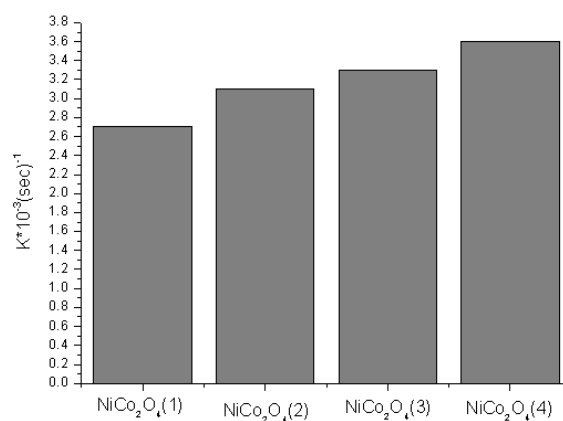


Рисунок 3.12 – Швидкість гідролізу борогідриду натрію у присутності чистих шпінелей за температур: (а) 50°C та (б) 60°C.



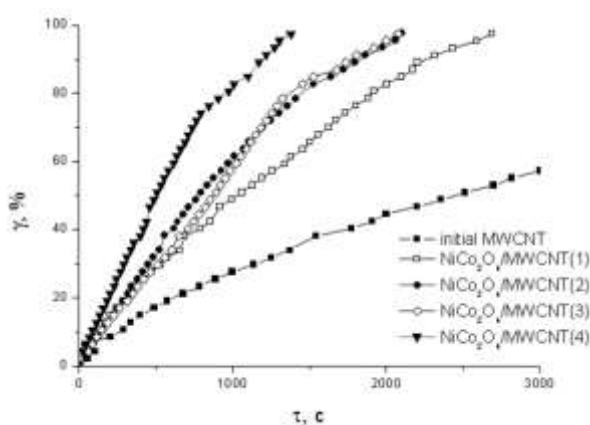
(a)



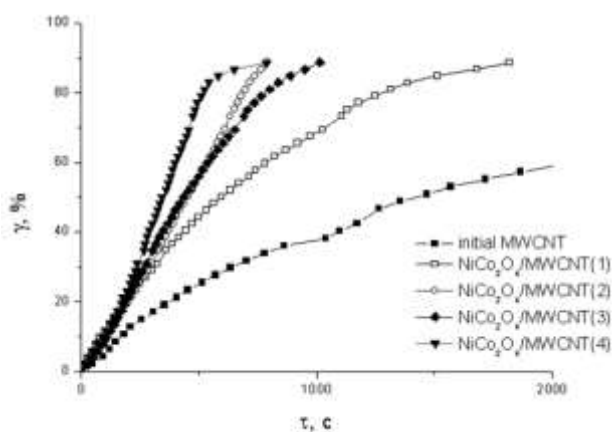
(b)

Рисунок 3.13 – Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності чистих шпінелей за температур: (а) 50°C та (б) 60°C.

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 $0,93 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 50°C і $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 60°C.

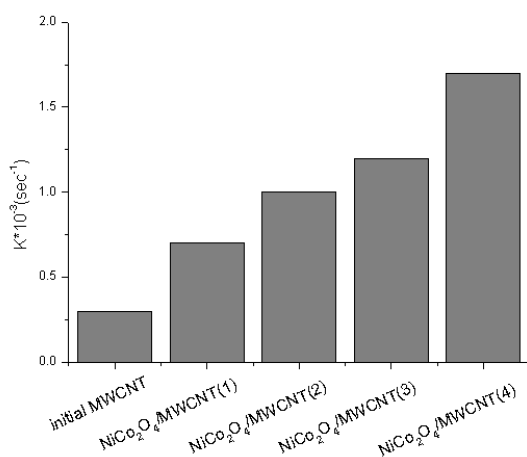


(a)

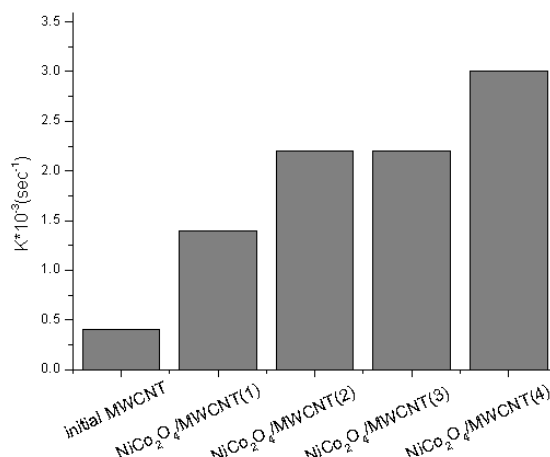


(b)

Рисунок 3.14 – Швидкість гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками за температур: (а) 50°C та (б) 60°C.



(a)

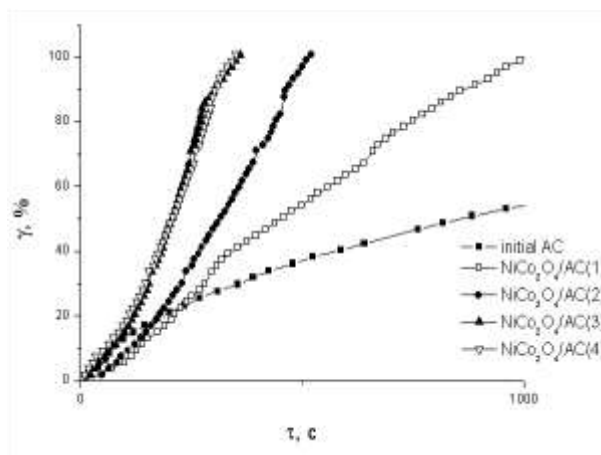


(b)

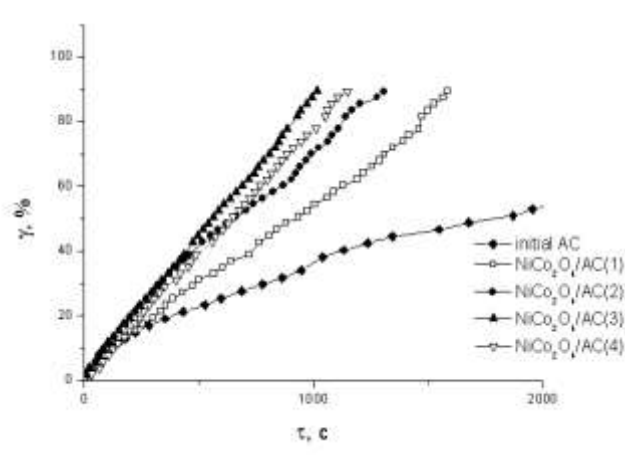
Рисунок 3.15 – Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з вуглецевими нанотрубками за температур:

(a) 50°C та (б) 60°C.

На Рисунках 3.14 та 3.15 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 $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 50°C та $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 60°C.



(a)



(b)

Рисунок 3.16 – Кінетичні криві гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з активним вугіллям: (a) 50°C та (б) 60°C.

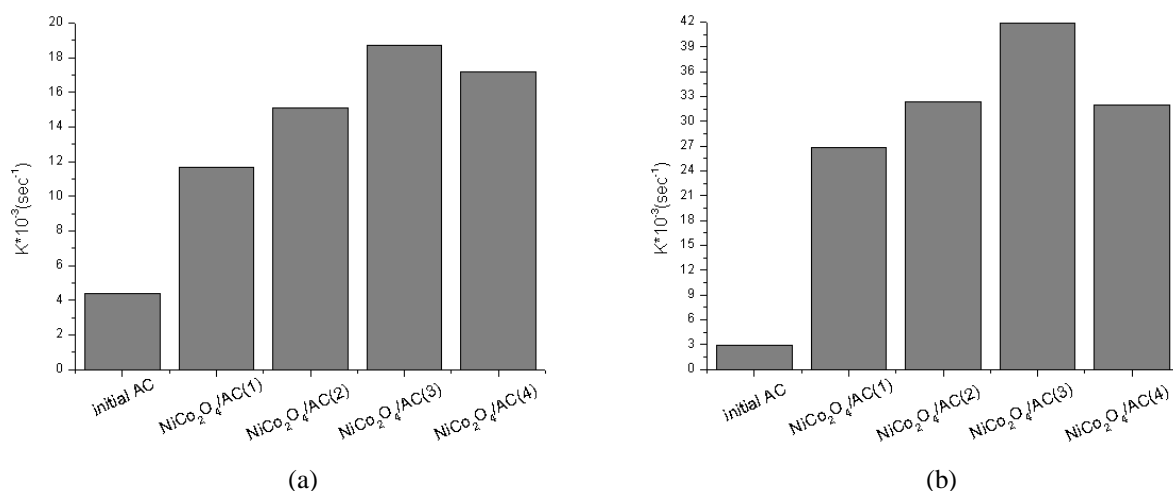


Рисунок 3.17 – Константи швидкості гідролізу борогідриду натрію у присутності композитів з активним вугіллям за температур:

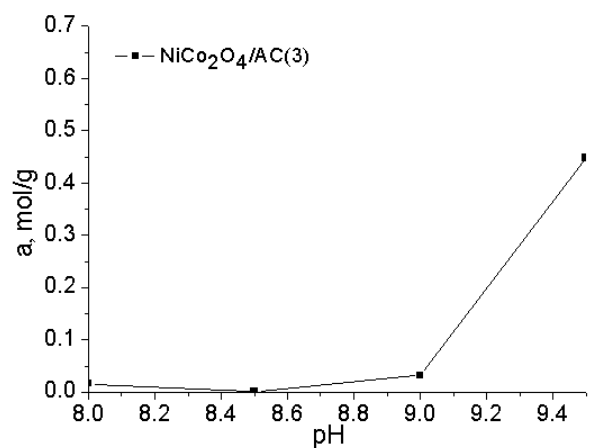
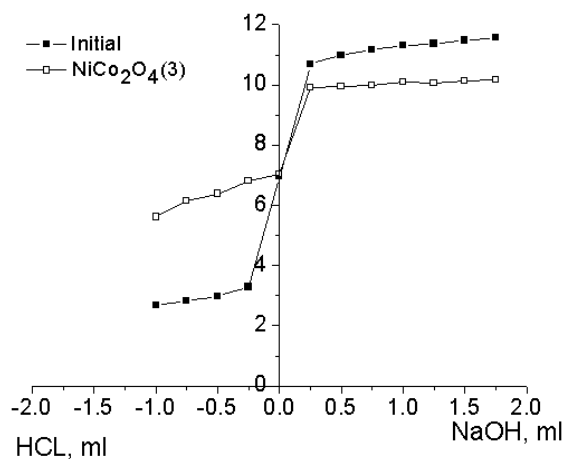
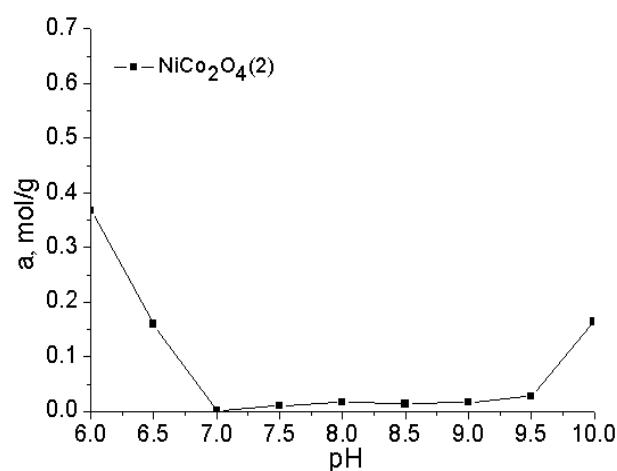
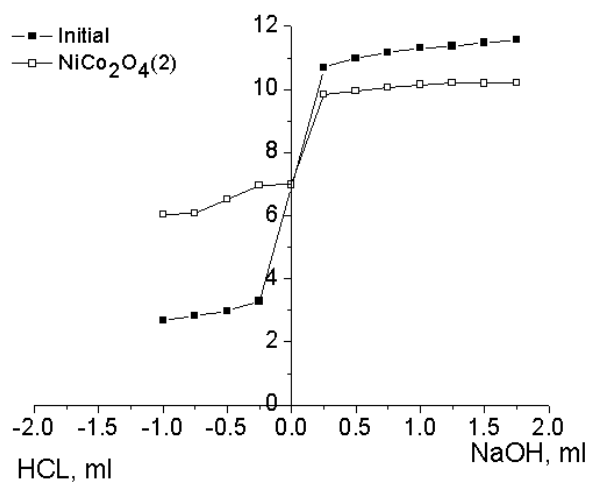
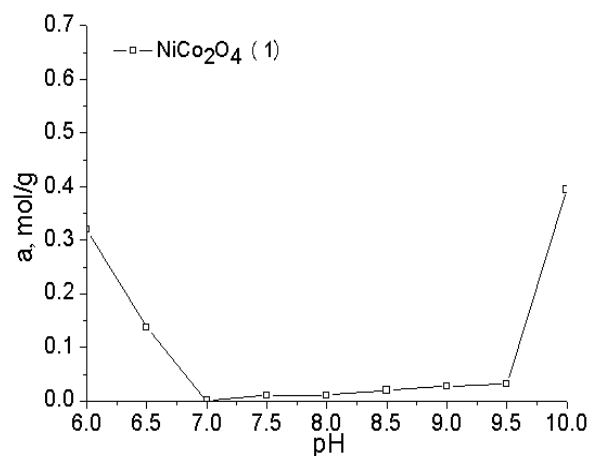
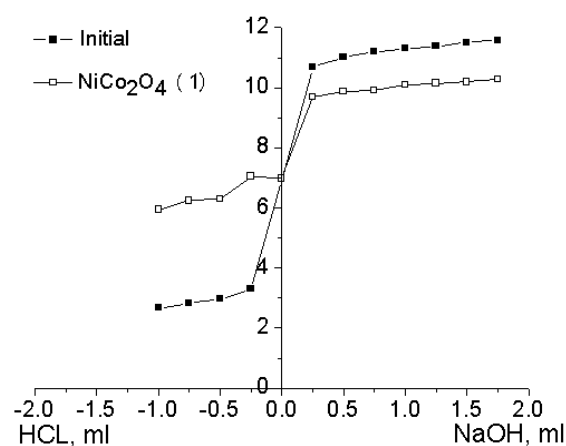
(а) 50°C та (б) 60°C.

На Рисунках 3.16 та 3.17 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 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(3)$ становлять $18,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ за температури 50°C та $41,9 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ за 60°C.

3.6 рН-потенціометричне титрування

В результаті проведеного аналізу було визначено точки нульового заряду (ТНЗ) синтезованих зразків та кількість катіонів, що здатні обмінюватись з іонами H^+ іоніту. Також було встановлено, в якому діапазоні рН можуть працювати синтезовані зразки. Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування наведені у додатку А.

Точка нульового заряду (ТНЗ) – характерне для певної речовини значення рН, при якому максимальна частка іонів цієї речовини в розчині набуває нульового електричного заряду. Результати експериментальних досліджень представлені на Рисунках 3.12-3.14.



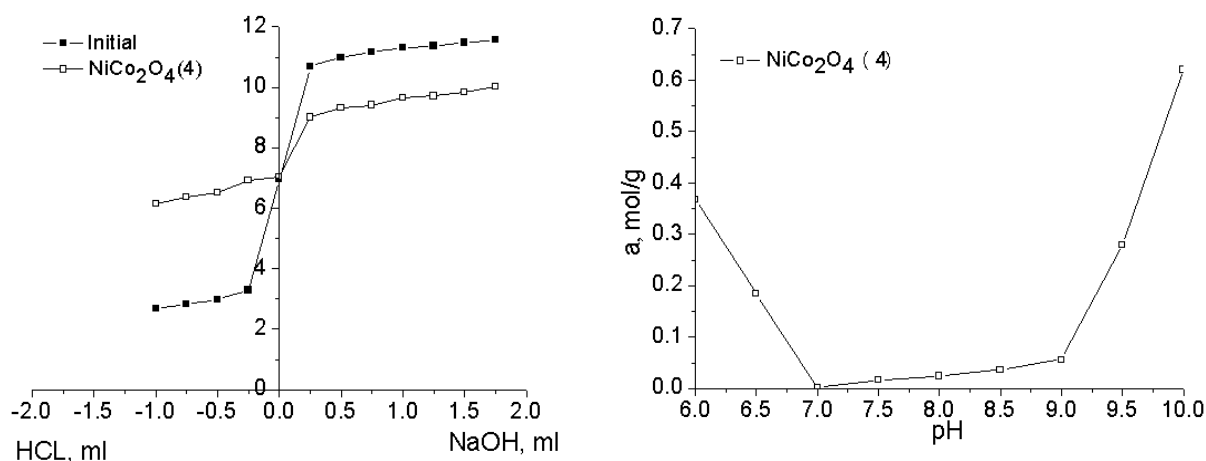


Рисунок 3.12 – Крива рН-потенціометричного титрування та залежність іонообмінної здатності від рН розчину зразків шпінелі.

З Рисунок 3.12 видно, що зразки чистої шпінелі загалом проявляють невисоку катіонообмінну та аніонообмінну здатність. Точка нульового заряду для зразків з періодом старіння 7, 6, 5 та 3 дні припадає на рН 7. Максимально зафіксована катіонообмінна ємність серед зразків чистої шпінелі спостерігається для зразку із періодом старіння у 7 днів та складає 0,368 моль/г. Максимально зафіксована аніонообмінна ємність – 0,62 моль/г, також для цього зразку.

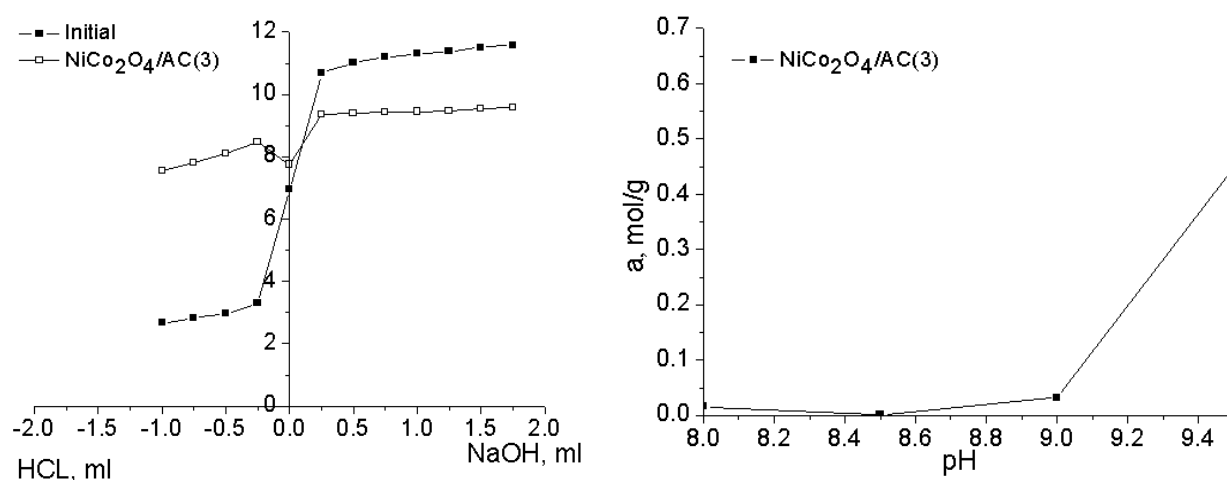


Рисунок 3.13 – Крива рН-потенціометричного титрування та залежність іонообмінної здатності від рН розчину зразку композиту з активним вугіллям.

Як видно з Рисунку 3.13 композит нікель-кобальтової шпінелі із активним вугіллям майже не проявляє катіонообмінної здатності. Аніонообмінні властивості виявлено в діапазоні рН від 8,5 до 9,5, максимально зафіксована аніонообмінна здатність становить 0,448 моль/г. Точка нульового заряду припадає на рН 8,5.

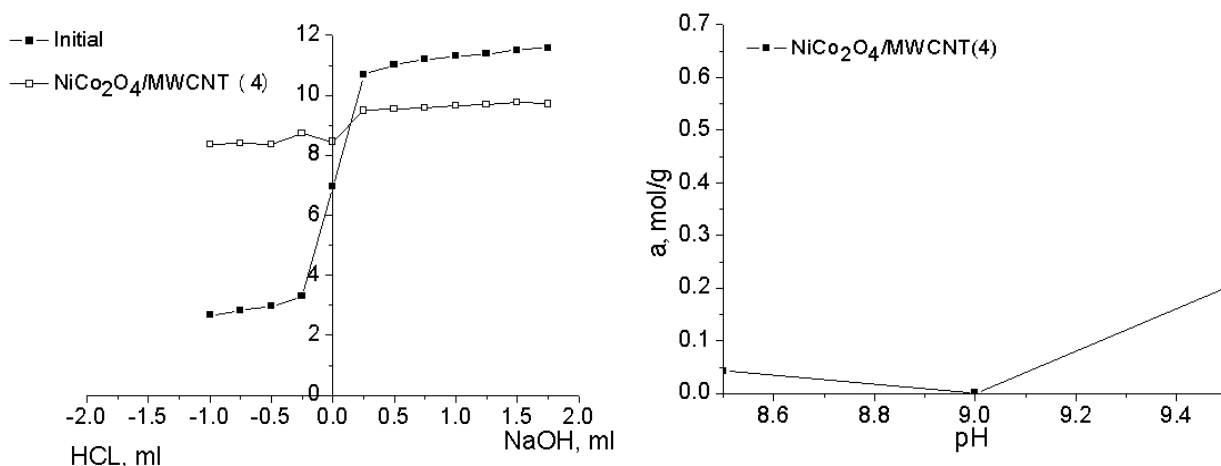


Рисунок 3.14 – Крива рН-потенціометричного титрування та залежність іонообмінної здатності від рН розчину зразку композиту з багатошаровими вуглецевими нанотрубками.

Як видно з Рисунку 3.14 композит нікель-кобальтової шпінелі із багатошаровими вуглецевими нанотрубками має трохи більшу катіонообмінну здатність, ніж композит із активним вугіллям, проте суттєво меншу, ніж зразки чистої шпінелі. Максимально зафіксована катіонообмінна здатність для цього зразку становить 0,043 моль/г. Аніонообмінні властивості виявлено в діапазоні рН від 9 до 9,5, максимально зафіксована аніонообмінна здатність становить 0,2 моль/г. Точка нульового заряду припадає на рН 9.

Таблиця 3.2 – Зведена таблиця результатів рН-потенціометричного титрування всіх синтезованих зразків

№	Зразок	Діапазон рН катіонного обміну	a^+ , моль/г	Значення рН для ТНЗ	Діапазон рН аніонного обміну	a^- , моль/г
1	NiCo ₂ O ₄ (1)	6,0-7,36	0,39	7,36	7,36-10,0	0,31
2	NiCo ₂ O ₄ (2)	6,0-7,31	0,17	7,31	7,31-10,0	0,36
3	NiCo ₂ O ₄ (3)	6,0-7,04	0,31	7,04	7,04-10,0	0,32
4	NiCo ₂ O ₄ (4)	6,0-7,34	0,62	7,34	7,34-10,0	0,37
5	NiCo ₂ O ₄ /MWCNT(4)	8,5-9,05	0,20	9,05	9,05-9,50	0,04
6	NiCo ₂ O ₄ /AC(3)	8,0-8,45	0,45	8,45	8,45-9,50	0,02

Як видно з таблиці 3.2, найвищу катіонообмінну ємність демонструє зразок NiCo₂O₄(4), вона становить 0,62 моль/г. Для цього зразка катіонообмінна ємність проявляється в діапазоні рН від 6 до 7,34. Найкращі аніонообмінні властивості також демонструє зразок чистої шпінелі NiCo₂O₄(4) – 0,37 моль/г, при діапазоні аніонообмінної ємності від 7,34 до 10,0.

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 глянцевиий рельєф поверхні чистих шпінелей, а також рихлу об'ємну текстуру композитів як з багат шаровими вуглецевими нанотрубками, так і з активованим вугіллям.

Із застосуванням методу рентгенофазового аналізу ідентифіковано фазовий склад кобальтату 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 багат шаровими 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.

ДОДАТОК А

рН-ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Таблиця А.1 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4(1)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,52	10,27	1,75	11,57	0,798	6	0,1	0,3192
2	1,48	10,19	1,5	11,51	0,344	6,5	0,1	0,1376
3	1,29	10,15	1,25	11,38	0,0014	7	0,1	0,00056
4	0,98	10,1	1	11,3	0,026	7,5	0,1	0,0104
5	0,87	9,92	0,75	11,19	0,027	8	0,1	0,0108
6	0,69	9,87	0,5	11,01	0,05	8,5	0,1	0,02
7	0,26	9,69	0,25	10,69	0,068	9	0,1	0,0272
8	0,0063	6,98	0	6,95	0,08	9,5	0,1	0,032
9	0,0333	7,05	-0,25	3,3	0,986	10	0,1	0,3944
10	-0,047	6,3	-0,5	2,97				
11	-0,020	6,24	-0,75	2,82				
12	-0,061	5,94	-1	2,67				

Таблиця А.2 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4(2)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,75	10,21	1,75	11,56	0,92	6	0,1	0,368
2	1,71	10,19	1,5	11,48	0,399	6,5	0,1	0,1596
3	1,7	10,2	1,25	11,37	0,0014	7	0,1	0,00056
4	1,67	10,15	1	11,31	0,027	7,5	0,1	0,0108
5	1,22	10,06	0,75	11,18	0,04	8	0,1	0,016
6	0,62	9,94	0,5	10,99	0,033	8,5	0,1	0,0132
7	0,44	9,84	0,25	10,7	0,04	9	0,1	0,016
8	0,02	6,98	0	6,96	0,07	9,5	0,1	0,028
9	0,019	6,97	-0,25	3,29	0,41	10	0,1	0,164
10	-0,04	6,52	-0,5	2,98				
11	-0,06	6,08	-0,75	2,83				
12	-0,063	6,04	-1	2,68				

Таблиця А.3 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4(3)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,75	10,18	1,75	11,56	0,808	6	0,1	0,3232
2	1,54	10,13	1,5	11,48	0,441	6,5	0,1	0,1764
3	1,51	10,06	1,25	11,37	0,0014	7	0,1	0,00056
4	1,26	10,1	1	11,31	0,017	7,5	0,1	0,0068
5	0,75	9,98	0,75	11,18	0,027	8	0,1	0,0108
6	0,64	9,95	0,5	10,99	0,04	8,5	0,1	0,016
7	0,61	9,92	0,25	10,7	0,04	9	0,1	0,016
8	0,007	7,04	0	6,96	0,07	9,5	0,1	0,028
9	-0,006	6,82	-0,25	3,29	0,77	10	0,1	0,308
10	-0,031	6,39	-0,5	2,98				
11	-0,046	6,14	-0,75	2,83				
12	-0,072	5,62	-1	2,68				

Таблиця А.4 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4(4)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,76	10,18	1,75	11,56	0,92	6	0,1	0,368
2	1,72	10,13	1,5	11,48	0,459	6,5	0,1	0,1836
3	1,69	10,06	1,25	11,37	0,003	7	0,1	0,0012
4	1,67	10,1	1	11,31	0,04	7,5	0,1	0,016
5	1,66	9,98	0,75	11,18	0,06	8	0,1	0,024
6	1,65	9,95	0,5	10,99	0,09	8,5	0,1	0,036
7	1,62	9,92	0,25	10,7	0,14	9	0,1	0,056
8	0,029	7,04	0	6,96	0,7	9,5	0,1	0,28
9	-0,0063	6,82	-0,25	3,29	1,55	10	0,1	0,62
10	-0,03	6,39	-0,5	2,98				
11	-0,054	6,14	-0,75	2,83				
12	-0,089	5,62	-1	2,68				

Таблиця А.5 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{AC}(3)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,75	9,58	1,75	11,57	0,04	8	0,1	0,016
2	1,72	9,55	1,5	11,51	0,001	8,5	0,1	0,0004
3	1,67	9,48	1,25	11,38	0,08	9	0,1	0,032
4	1,4	9,45	1	11,3	1,12	9,5	0,1	0,448
5	1,38	9,42	0,75	11,19				
6	1,27	9,4	0,5	11,01				
7	0,92	9,37	0,25	10,69				
8	0,047	7,75	0	6,95				
9	0,11	8,46	-0,25	3,3				
10	0,087	8,09	-0,5	2,97				
11	0,047	7,8	-0,75	2,82				
12	0,042	7,56	-1	2,67				

Таблиця А.6 – Експериментальні та розрахункові дані рН-потенціометричного титрування для зразку $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}(4)$.

№	V_1	рН _{р-ну} зі зразком	V_0	рН _{р-ну} без зразку	$V_1 - V_0$	рН для $V_1 - V_0$	С, моль/дм ³	а, моль/г
1	1,51	9,71	1,75	11,57	0,1077	8,5	0,1	0,04308
2	1,45	9,77	1,5	11,51	0,0008	9	0,1	0,00032
3	1,32	9,7	1,25	11,38	0,5063	9,5	0,1	0,20252
4	1,12	9,64	1	11,3				
5	0,74	9,59	0,75	11,19				
6	0,67	9,54	0,5	11,01				
7	0,51	9,49	0,25	10,69				
8	0,007	8,45	0	6,95				
9	0,074	8,74	-0,25	3,3				
10	-0,56	8,37	-0,5	2,97				
11	-0,71	8,4	-0,75	2,82				
12	-0,91	8,35	-1	2,67				

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Kong L.B. Theory of ferrimagnetism and ferrimagnetic metal oxides / L.B. Kong, L. Liu, Z. Yang, S. Li, T. Zhang, C. Wang // *Magnetic, Ferroelectr., Multifer. Met. Oxid.* – 2018. – V. 287-311. – P. 287-311.
- [2] Zhu C. Facilely tuning porous NiCo_2O_4 nanosheets with metal valence-state alteration and abundant oxygen vacancies as robust electrocatalysts towards water splitting / C. Zhu, S. Fu, D. Du, Y. Lin // *Chem.* – 2016. – V. 22. – P. 4000-4007.
- [3] Sun S. Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel-cobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes / S. Sun, Z.J. Xu // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 165. – P. 56-66.
- [4] Jadhav A.R. Diethylenetriamine assisted synthesis of mesoporous Co and Ni-Co spinel oxides as an electrocatalysts for methanol and water oxidation / A.R. Jadhav, H.A. Bandal, A.A. Chaugule, H. Kim // *Electrochim. Acta,* – 2017. – V. 240. – P. 277-287.
- [5] Arunachalam P. Enhanced electrocatalytic performance of mesoporous nickel-cobalt oxide electrode for methanol oxidation in alkaline solution. / P. Arunachalam, M.A. Ghanem, A.M. Al-Mayouf, M. Al-Shalwi // *Mater. Lett.* – 2017. – V. 196. – P. 365-368.
- [6] Zhan J. Synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 fibers and their electrocatalytic activity on direct oxidation of ethanol in alkaline media / J. Zhan, M. Cai, C. Zhang, C. Wang // *Electrochim. Acta,* – 2015. – V. 154. – P. 70-76.
- [7] Chen J. PSA modified 3D flower-like NiCo_2O_4 nanorod clusters as anode materials for lithium ion batteries / J. Chen, Q. Ru, Y. Mo, S. Hu // *Electrochim. Acta,* – 2015. – V. 5. – P. 73783-73792.
- [8] Wan L.L. Tiny crystalline grain nanocrystal NiCo_2O_4 /N-doped grapheme composite for efficient oxygen reduction reaction / L.L. Wan, G.L. Zang, X. Wang, L.A. Zhou Q.X // *J. Power Sourc.* – 2017. – V. 345. – P. 41-49.

- [9] Li Z. Controllable synthesis of graphene/NiCo₂O₄ three-dimensional mesoporous electrocatalysts for efficient methanol oxidation reaction / Z. Li, R. Yang, B. Li, M. Yu, D. Li // *Electrochim. Acta*, – 2017. – V. 252. – P. 180-191.
- [10] El-Deeb M.M. Effect of pore geometry on the electrocatalytic performance of nickel cobaltite/carbon xerogel nanocomposite for methanol oxidation / M.M. El-Deeb, W.M.A. El Rouby, A. Abdelwahab, A.A. Farghali // *Electrochim. Acta*, – 2018. – V. 259. – P. 77-85.
- [11] Vilana J. Influence of the composition and crystalline phase of electrodeposited CoNi films in the preparation of CoNi oxidized surfaces as electrodes for urea electro-oxidation / J. Vilana, E. Gómez, E. Vallés // *Appl. Surf. Scie.* – 2016. – V. 360. – P. 816-825.
- [12] Jadhav A.R. NiCo₂O₄ hollow sphere as an efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis / A.R. Jadhav, H.A. Bandal, H. Kim // *Mater. Lett.* – 2017. – V. 198. – P. 50-53.
- [13] Xue B. Graphene wrapped porous Co₃O₄/NiCo₂O₄ double-shelled nanocages with enhanced electrocatalytic performance for glucose sensor / B. Xue, K. Li, L. Feng, J. Lu, L. Zhang // *Electrochim. Acta*. – 2017. – V. 239. – P. 36-44.
- [14] Yu J. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes encapsulating nickel cobalt alloys 3D networks for oxygen evolution reaction in an alkaline solution / J. Yu, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao // *J. Power Sourc.* – 2017. – V. 338. – P. 26-33.
- [15] Zheng Z. NiCo₂O₄ nanoflakes supported on titanium suboxide as a highly efficient electrocatalyst towards oxygen evolution reaction / Z. Zheng, W. Geng, Y. Wang, Y. Huang // *Intern. J. Hydrog. Energy*. – 2017. – V. 42. – P. 119-124.
- [16] Chen R. A flexible high-performance oxygen evolution electrode with three-dimensional NiCo₂O₄ core-shell nanowires / R. Chen, H.Y. Wang, J. Miao, H. Yang, B. Liu // *Nano Energy*. – 2015. – V. 11. – P. 333-340.

- [17] Wu L.K. Highly active and durable cauliflower-like NiCo_2O_4 film for oxygen evolution with electrodeposited SiO_2 as template / L.K. Wu, J. Xia, H.Z. Cao, Y.P. Tang, G.Y. Hou, G.Q. Zheng // Intern. J. Hydrog. Energy. – 2017. – V. 42. – P. 10813-10825.
- [18] Duan X. Iron-doped NiCoO_2 nanoplates as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction / X. Duan, Y. Yang, C. Liu, M. Zhou, L. Yang, Y. He // Appl. Surf. Scie. – 2017. – V. 407. – P. 177-184.
- [19] Gao H. Au nanoparticle decorated NiCo_2O_4 nanoflower with enhanced electrocatalytic activity toward methanol oxidation / H. Gao, Y. Cao, Y. Chen, X. Lai, S. Ding, J. Tu // J. Alloys Compoun. – 2018. – V. 732. – P. 460-469.
- [20] Lin S. Reduced graphene oxide- NiCo_2O_4 nanoflowers as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / S. Lin, X. Shi, H. Yang, D. Fan, Y. Wang // J. Alloys Compoun. – 2018. – V. 582. – P. 256-265.
- [21] Ge B. The performance of nano urchin-like NiCo_2O_4 modified activated carbon as air cathode for microbial fuel cell / B. Ge, K. Li, Z. Fu, L. Pu, X. Zhang, Z. Liu // J. Power Sourc. – 2016. – V. 303. – P. 325-332.
- [22] Wang J. Hierarchical NiCo_2O_4 hollow nanospheres as high efficient bi-functional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions / J. Wang, Y. Fu, Y. Xu, J. Wu, J.H. Tian, R. Yang // Intern. J. Hydrog. Energy. – 2016. – V. 41. – P. 8847-8854.
- [23] Zhou G. Tufted NiCo_2O_4 Nanoneedles grown on carbon nanofibers with advanced electrochemical property for lithium ion batteries / G. Zhou, C. Wu, Y. Wie, C. Li, Q. Lian, C. Cui // Electrochim. Acta. – 2016. – V. 222. – P. 1878-1886.
- [24] Yan Y. Hierarchical hybrids of mesoporous NiCo_2O_4 needles/graphene/carbon nanotubes with high performance for lithium ion batteries and oxygen reduction reactions / Y. Yan, Y. Liu, W. Ni, J. Wu, M. Liu, T. Liu // ChemNanoMat. – 2016. – V. 2. – P. 1077-1088.

- [25] Sun S. Fabrication of hollow NiCo_2O_4 nanoparticle/grapheme composite for supercapacitor electrode / S. Sun, S. Li, S. Wang, Y. Li, L. Han, H. Kong // Mater. Lett. – 2016. – V. 182. – P. 23-26.
- [26] Ko T.H. Core/shell-like NiCo_2O_4 -decorated MWCNT hybrids prepared by a dry synthesis technique and its super capacitor applications / T.H. Ko, S. Radhakrishnan, W.K. Choi, M.K. Seo, B.S. Kim // Mater. Lett. – 2016. – V. 166. – P. 105-109.
- [27] Cavaliere S. Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices / S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D.J. Jones, J. Roziere // J. Solid State Chem. – 2011. – V. 4. – P. 4761–4785.
- [28] Guan H. Fabrication of NiCo_2O_4 nanofibers by electrospinning / H. Guan, C. Shao, Y. Liu, N. Yu, X. Yang // Solid State Commun. – 2004. – V. 131. – P. 107–109.
- [29] Sharma Y.K. Nanofibers- NiCo_2O_4 : fabrication and Li-storage properties / Y.K. Sharma, M. Srinivasan // AIP Conf. Proc. – 2012. – V. 1447. – P. 365–366.
- [30] Jung D.S. Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application / D.S. Jung, S.B. Park, Y.C. Kang // Korean J. Chem. Eng. – 2010. – V. 27. – P. 1621–1645.
- [31] Li T. A novel NiCo_2O_4 anode morphology for lithium- ion batteries / T. Li, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Y. Li // J. Mater. Chem. – 2015. – V. 3. – P. 11970–11975.
- [32] Chen G. Template-free synthesis of 3D hierarchical nanostructured NiCo_2O_4 mesoporous ultrathin nanosheet hollow microspheres for excellent methanol electrooxidation and supercapacitors / G. Chen, Y. Gao, H. Zhang // RSC Adv. – 2016. – V. 6 – P. 30488-30497.
- [33] Zhang B. Rapid synthesis of hexagonal mesoporous structured NiCo_2O_4 via rotary evaporation for high performance supercapacitors / B. Zhang, J. Zhu, H. Liu, P. Shi, W. Wu, F. Wang, Y. Liu // Ceram. Int. – 2018. – V. 44 – P. 8695-8699.

- [34] Zhang Y. Honeycomb-like NiCo_2O_4 films assembled from interconnected porous nanoflakes for supercapacitor / Y. Zhang, Z. Guo // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 171 – P. 208-215.
- [35] Zhu Y. An electrochemical exploration of hollow NiCo_2O_4 submicrospheres and its capacitive performances / Y. Zhu, J. Wang, Z. Wu, M. Jing, H. Hou, X. Jia, X. Ji // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 287 – P. 307-315.
- [36] Qi X. NiCo_2O_4 hollow microspheres with tunable numbers and thickness of shell for supercapacitors / X. Qi, W. Zheng, G. He, T. Tian, N. Du, L. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V. 309 – P. 426-434.
- [37] Jiang S. A facile enhancement in battery-type of capacitive performance of spinel NiCo_2O_4 nanostructure via directly tuning thermal decomposition temperature / S. Jiang, Y. Sun, H. Dai, P. Ni, W. Lu, Y. Wang, Z. Li, Z. Li // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 191 – P. 364-374.
- [38] Liu W. A three dimensional vertically aligned multiwall carbon nanotube/ NiCo_2O_4 core/shell structure for novel high-performance supercapacitors / W. Liu, C. Lu, K. Liang, B.K. Tay // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2 – P. 5100-5107.
- [39] Liu L. Facile preparation of novel dandelion-like Fe-doped NiCo_2O_4 microspheres@nanomeshes for excellent capacitive property in asymmetric supercapacitors / L. Liu, H. Zhang, L. Fang, Y. Mu, Y. Wang // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 327 – P. 135-144.
- [40] Yue S. Hierarchical NiCo_2O_4 nanosheets/nitrogen doped graphene/carbon nanotube film with ultrahigh capacitance and long cycle stability as a flexible binder-free electrode for supercapacitors / S. Yue, H. Tong, L. Lu, W. Tang, W. Bai, F. Jin, Q. Han, J. He, J. Liu, X. Zhang // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5 – P. 689-698.
- [41] Veeramani V. NiCo_2O_4 -decorated porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors / V. Veeramani, R. Madhu, S.M. Chen, M. Sivakumar, C.T. Hung, N. Miyamoto, S.B. Liu // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 247 – P. 288-295.

- [42] Hao C. Preparation of Hierarchical Spinel NiCo_2O_4 Nanowires for High-Performance Supercapacitors / C. Hao, S. Zhou, J. Wang, X. Wang, H. Gao, C. Ge // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – V. 57 – P. 2517-2525.
- [43] Zhang L. Mesoporous NiCo_2O_4 micro/nanospheres with hierarchical structures for supercapacitor and methanol electro-oxidation / L. Zhang, D. Zhang, Z. Ren, M. Huo, G. Dang, F.F. Min // *ChemElectroChem.* – 2016. – V. 4. – P. 44-54.
- [44] Swiatowska J. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling / J. Swiatowska, P. Barboux // *Lithium Process Chemistry.* – 2015. – V. 1. – P. 139-145.
- [45] Silambarasan M. Facile one-step synthesis, structural, optical and electrochemical properties of NiCo_2O_4 nanostructures / M. Silambarasan, P.S. Ramesh, D. Geetha // *J. Mater. Scie. Mater. Electronics.* – 2017. – V. 28. – P. 323-339.
- [46] Umeshbabu E. NiCo_2O_4 hexagonal nanoplates anchored on reduced graphene oxide sheets with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol and water oxidation / E. Umeshbabu, G.R. Rao // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 213. – P. 717-729.
- [47] Jayaseelan S.S. Novel MWCNT interconnected NiCo_2O_4 aerogels prepared by a supercritical CO_2 drying method for ethanol electrooxidation in alkaline media / S.S. Jayaseelan, T.H. Ko, S. Radhakrishnan, C.M. Yang, H.Y. Kim, B.S. Kim // *Intern. J. Hydrog. Energy.* – 2016. – V. 41. – P. 13504-13512.
- [48] Mohapatra M. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides / M. Mohapatra, S. Anand // *Inter. J. Eng. Sci. Techn.* – 2010. – V. 2. – P. 127-146.
- [49] Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі: Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт для студентів спеціальності — Хімічна технологія неорганічних речовин денної форми

навчання / Уклад.: І. М. Іваненко, Т. А. Донцова – К.: НТУУ «КПІ», 2010.
– 72 с.