

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546+546.742

ФОРМИРОВАНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ  
NiO НА ПОВЕРХНОСТИ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПОДЛОЖЕК  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2020 г. Т. Л. Симоненко<sup>а, \*</sup>, В. А. Бочарова<sup>а, b</sup>, Ф. Ю. Горобцов<sup>а</sup>, Н. П. Симоненко<sup>а</sup>,  
А. Г. Мурадова<sup>b</sup>, Е. П. Симоненко<sup>а</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (государственный университет),  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

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

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 26.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

С помощью гидротермального синтеза на поверхности поликристаллической Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки выращена иерархически организованная пленка оксида никеля. Микроструктура полученного покрытия была изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, в результате чего было показано, что оно состоит из пористых наноллистов толщиной около 7 нм, упорядоченно организованных под различными углами друг к другу и к поверхности подложки. Латеральные размеры указанных наноллистов находятся в диапазоне 3–5 мкм. С использованием сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии изучены локальные электрофизические характеристики полученного оксидного покрытия, в результате чего построены карты распределения поверхностного потенциала и емкостного контраста по поверхности пленки NiO, а также рассчитана величина работы выхода электрона с ее поверхности.

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, иерархические структуры, наноллисты, покрытие, оксид никеля, NiO, электрод, топливный элемент

DOI: 10.31857/S0044457X20090196

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид никеля (NiO) представляет собой достаточно распространенный широкозонный (3.5–4.0 эВ) полупроводник *p*-типа, который является одним из наиболее популярных представителей переходных металлов благодаря комплексу физико-химических характеристик: высокой химической и термической стабильности, каталитической активности, удельной емкости (до 3750 Ф/г), низкой токсичности, а также коммерческой доступности, обусловленной его широким распространением [1, 2]. На сегодняшний день существует значительное количество работ по получению материалов на основе оксида никеля в виде порошков, тонких и толстых пленок, а также керамических материалов с помощью широкого спектра физических и химических методов синтеза для различного практического применения: лазерная абляция [3], атомно-слоевое осаждение [4], метод совместного осаждения [5, 6], золь-гель метод [7, 8], спрей-пиролиз [9, 10], электроосаждение [11, 12], синтез в микроэмульсиях [13, 14], гидротермальный и сольвотермаль-

ный [15, 16], а также темплатный синтез [17, 18]. Необходимо также отметить, что оптимизация традиционных и разработка новых методов получения наноразмерных полупроводниковых материалов различного, в том числе сложного, состава с улучшенными относительно уже имеющихся целевыми характеристиками [19–21] является одной из важнейших задач современного материаловедения. В связи с этим в последние годы наметилась новая тенденция к получению различных типов наноматериалов, в частности, нанопорошков и покрытий с иерархической организацией микроструктуры, которые эффективно применяются при создании устройств альтернативной энергетики (топливных элементов, суперконденсаторов, аккумуляторов, солнечных элементов), оптики (электрохромных материалов), катализа (например, при разработке и усовершенствовании принципов очистки воды), газовой сенсорики (в качестве рецепторных материалов) и т.д. [22–27]. Улучшенные характеристики таких материалов, как правило, обусловлены их развитой удельной поверхностью, а также анизотропией ее



Рис. 1. Схема роста иерархически организованных покрытий NiO в гидротермальных условиях.

свойств. Так, имеется значительное количество работ, описывающих получение наноматериалов на основе NiO с различными вариантами иерархически организованных структур в виде нанолитов [15, 28, 29], нановолокон [30], нанотрубок [31], наностержней [32], наноцветков [33], нано- и микросфер [34, 35] и т.п. При этом с точки зрения миниатюризации современных устройств альтернативной энергетики, оптики и газовой сенсорики наиболее перспективным считается формирование планарных наноструктур. Одним из наиболее удобных методов с данной точки зрения, позволяющим осуществлять тонкий контроль условий и параметров синтеза при получении иерархически организованных покрытий непосредственно на подложках различного типа (пеноникель, стекло, углеткань, углеродные волокна, оксид алюминия и др.), является гидротермальный синтез.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса гидротермального роста иерархически организованных пленки NiO на поверхности поликристаллической  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложки, а также изучение ее микроструктурных и локальных электрофизических характеристик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидротермальный рост покрытия NiO на поверхности подложки из оксида алюминия проводили с использованием разбавленного (0.005 М) водного раствора хлорида никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  “ч.”),

содержащего необходимое количество (5.63 мг) мочевины ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  “ч. д. а.”). Перед проведением эксперимента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложку очищали этиловым спиртом, после чего помещали в автоклав, куда затем добавляли приготовленную реакционную смесь. Формирование покрытия NiO в гидротермальных условиях происходило при температуре  $140^\circ\text{C}$  в течение 120 мин, после чего автоклав охлаждался до температуры  $40^\circ\text{C}$ . Далее покрытие промывали дистиллированной водой и сушили при  $100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. С целью получения целевой кристаллической структуры оксида никеля полученное в ходе синтеза покрытие подвергали термической обработке на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (рис. 1).

ИК-спектры отражения поверхности полученных образцов записывали с использованием приставки диффузного отражения EasiDiff (PIKE Technologies Inc.) в диапазоне волновых чисел  $350\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (время накопления сигнала – 60 с, разрешение –  $1\text{ см}^{-1}$ ).

Рентгенофазовый анализ покрытия выполняли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, диапазон  $2\theta = 30^\circ\text{--}50^\circ$ , разрешение –  $0.02^\circ$ , время накопления сигнала в точке – 0.3 с).

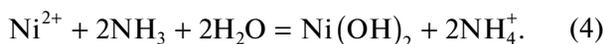
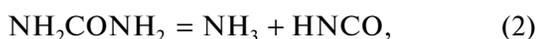
Микроструктуру и элементный состав полученного покрытия изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss), осна-

щенной энергодисперсионным микронзондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX 80.

Исследование рельефа поверхности полученной пленки NiO с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также изучение их электрофизических свойств методами сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver-Pro-M (NT-MDT) при нормальных условиях с использованием проводящих зондов HA\_HR с покрытием W<sub>2</sub>C из серии ETALON.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс гидротермального роста покрытия оксида никеля в присутствии мочевины включал в себя несколько стадий, в ходе которых протекали следующие химические взаимодействия [36, 37]:



Формирующееся в ходе реакции (4) аморфизированное покрытие гидроксида никеля является неустойчивым соединением и в условиях термической обработки при 500°C полностью трансформируется в кристаллический NiO [38].

Внешний вид покрытия, полученного после проведения гидротермального синтеза, сушки (100°C, 3 ч) и последующей термообработки (500°C, 1 ч), представлен на рис. 2. Визуальная оценка образца 1 в сравнении с образцом 2 (чистая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложка) свидетельствует о формировании покрытия светло-зеленого цвета, распределенного по всей поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки.

Морфология поверхности полученного образца была исследована с помощью растровой электронной спектроскопии (рис. 3), результаты которой подтверждают формирование иерархически организованного покрытия. Видно, что оно равномерно покрывает подложку, представляя собой массивы тонких (~7 нм) пористых нанолитов, ориентированных под различными углами друг к другу и к поверхности подложки. Изучение микроструктуры покрытия NiO в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отраженных электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа свидетельствуют о формировании однородного покрытия целевого состава.

Также поверхность полученного покрытия NiO на подложке из оксида алюминия исследовали с помощью АСМ (рис. 4а, 4б). Как видно из

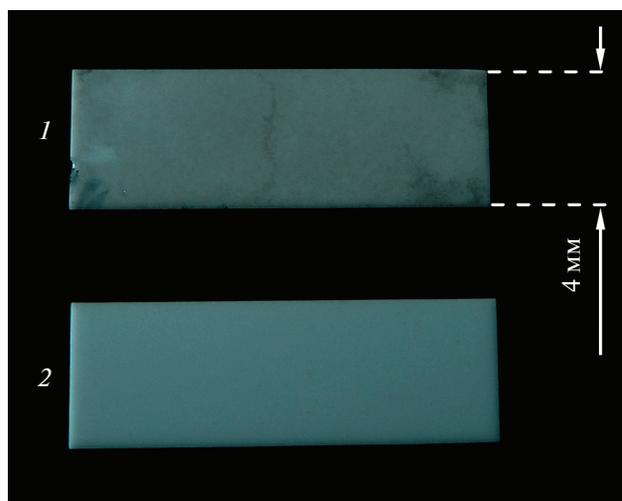


Рис. 2. Внешний вид исходной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки (2) и с выращенной на ее поверхности пленкой NiO (1).

микрофотографий, полученная пленка сформирована из вытянутых структур со средним размером в латеральной плоскости порядка нескольких микрометров, объединенных в единую сеть. Локальные электрофизические характеристики пленки, такие как распределение поверхностного потенциала (рис. 4г) и емкости (рис. 4в) по ее поверхности, связанные с распределением носителей заряда, также были исследованы с помощью соответствующих методик АСМ.

Как показывают результаты исследования локальных электрофизических характеристик поверхности выращенного иерархически организованного покрытия оксида никеля с помощью методов СЕМ и КЗСМ (рис. 4в, 4г), в обоих случаях наблюдалась обратная зависимость (“отрицательный отклик”) между исследуемыми параметрами (величиной поверхностного потенциала и емкости) и высотой поверхности. В случае КЗСМ это выражено не так явно, как в случае СЕМ, однако, в целом, по обоим результатам сканирования можно сказать, что электронная плотность смещена в углубления на поверхности образца.

По результатам КЗСМ возможен расчет значения работы выхода электрона с поверхности материала в соответствии с уравнением (5):

$$\Phi_{\text{sample}} = \Phi_{\text{tip}} - \Phi_{\text{CPD}}, \quad (5)$$

где  $\Phi_{\text{sample}}$  — работа выхода для исследуемого материала,  $\Phi_{\text{tip}}$  — работа выхода для кончика зонда,  $\Phi_{\text{CPD}}$  — среднее значение контактного потенциала. В результате расчетов работа выхода для покрытия NiO составила 4.84 эВ. Данное значение укладывается в диапазон значений, представленных в литературе (3.7–6.7 эВ) для тонких пленок оксида никеля в присутствии воздуха [39, 40].

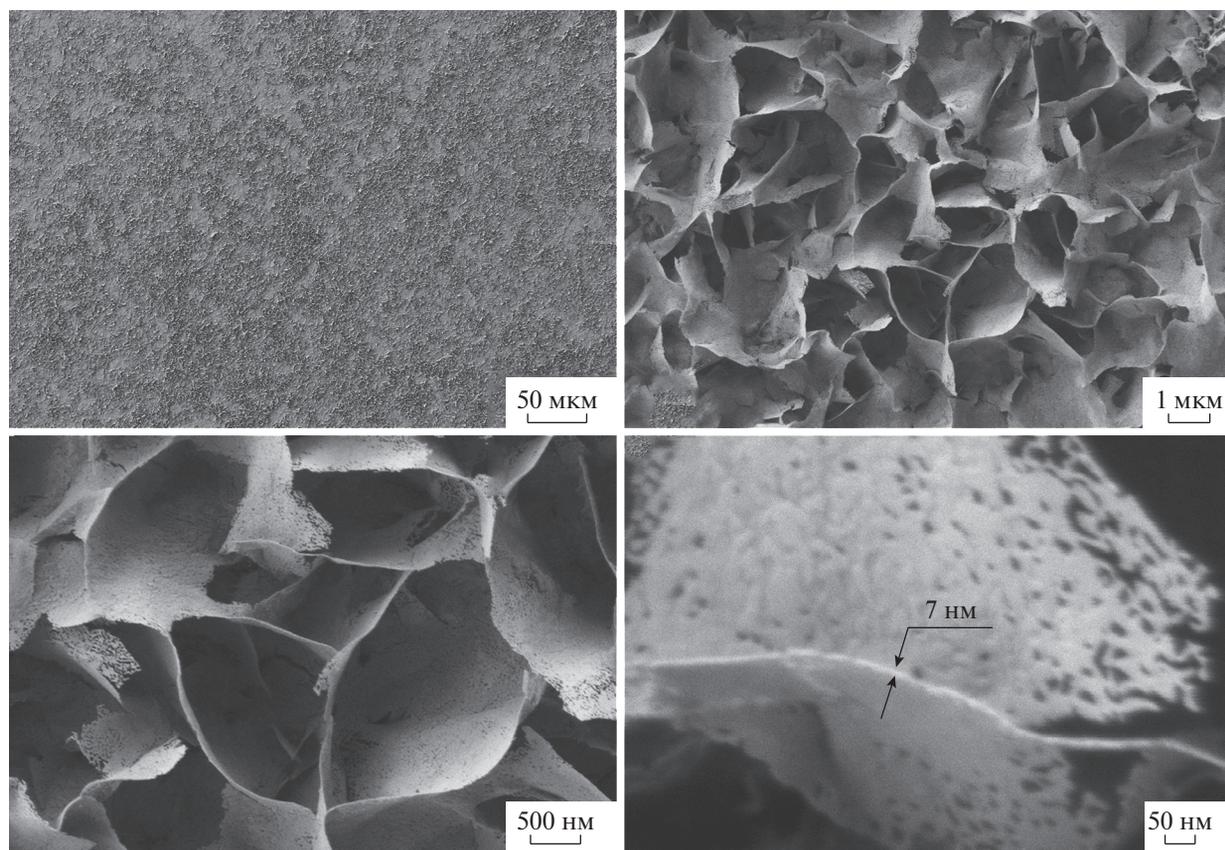


Рис. 3. Микроструктура выращенной пленки NiO (по данным РЭМ).

Необходимо также отметить, что с целью уточнения кристаллической структуры и идентификации полученного покрытия были использованы методы рентгенофазового анализа (рис. 5а) и ИК-спектроскопии отражения (рис. 5б). Тем не менее указанные методы в данном случае оказались нечувствительны: на соответствующих рентгенограммах и ИК-спектрах наблюдалось перекрывание рефлексов и характеристических полос поглощения оксида никеля рефлексами и полосами поглощения от подложки. Наблюдаемая картина дополнительно указывает на тонкопленочную структуру сформировавшегося покрытия и его нанокристаллическое состояние.

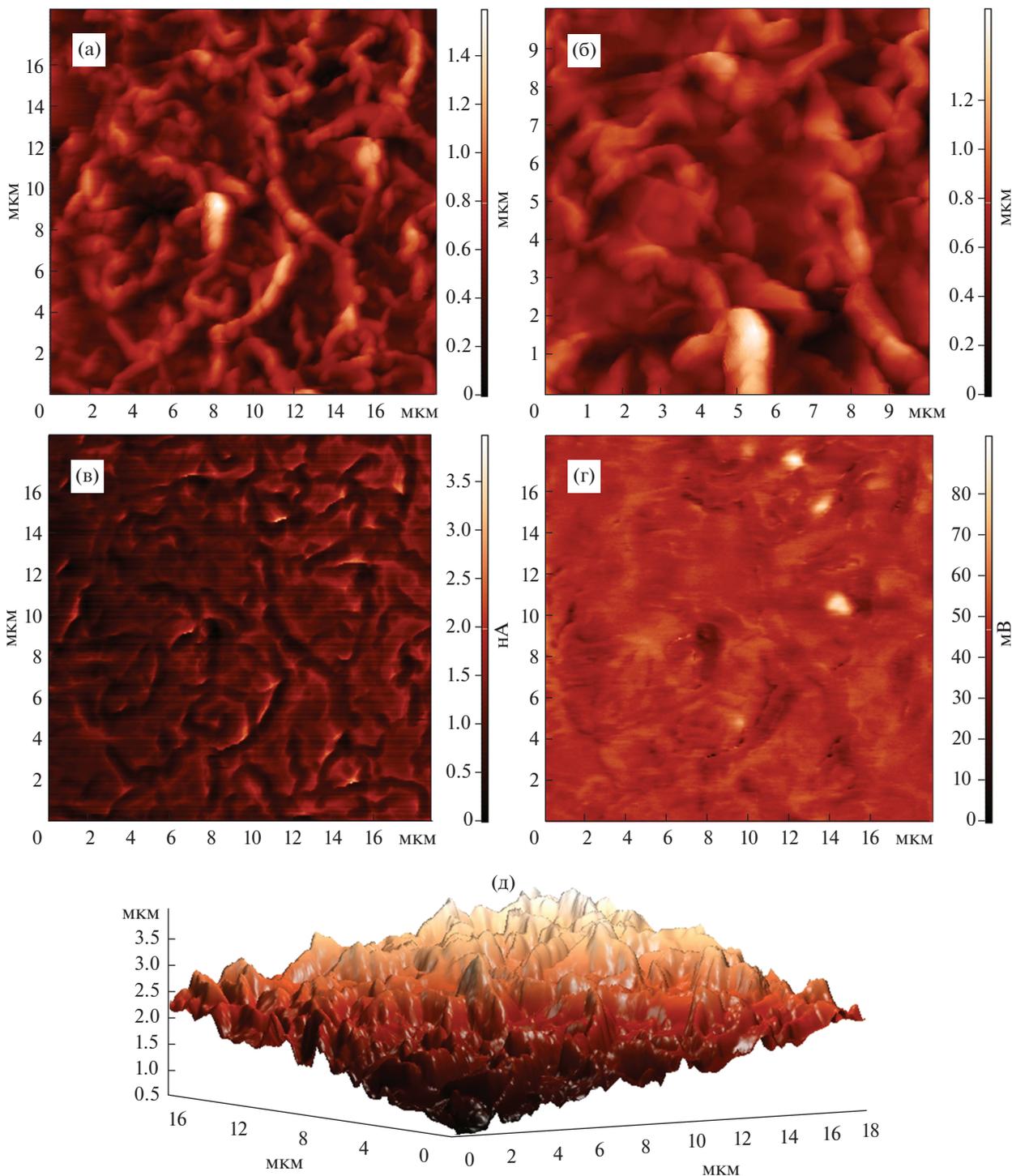
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью гидротермального синтеза на поверхности поликристаллической  $Al_2O_3$ -подложки выращена иерархически организованная пленка оксида никеля. С применением комплекса современных методов анализа показано, что используемый подход и условия синтеза позволяют эффективно получать равномерные покрытия целевого состава, состоящие из массивов пористых

нанолистов NiO, ориентированных под различными углами друг к другу и к поверхности подложки.

Микроструктура полученного покрытия была изучена с помощью растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, в результате чего было показано, что оно состоит из пористых нанолистов толщиной около 7 нм, латеральные размеры которых находятся в диапазоне 3–5 мкм, а максимальный перепад высот на площади 350 мкм<sup>2</sup> составляет 1.5 мкм, что свидетельствует об образовании планарных наноструктур NiO с двухуровневой организацией и высокой удельной площадью поверхности.

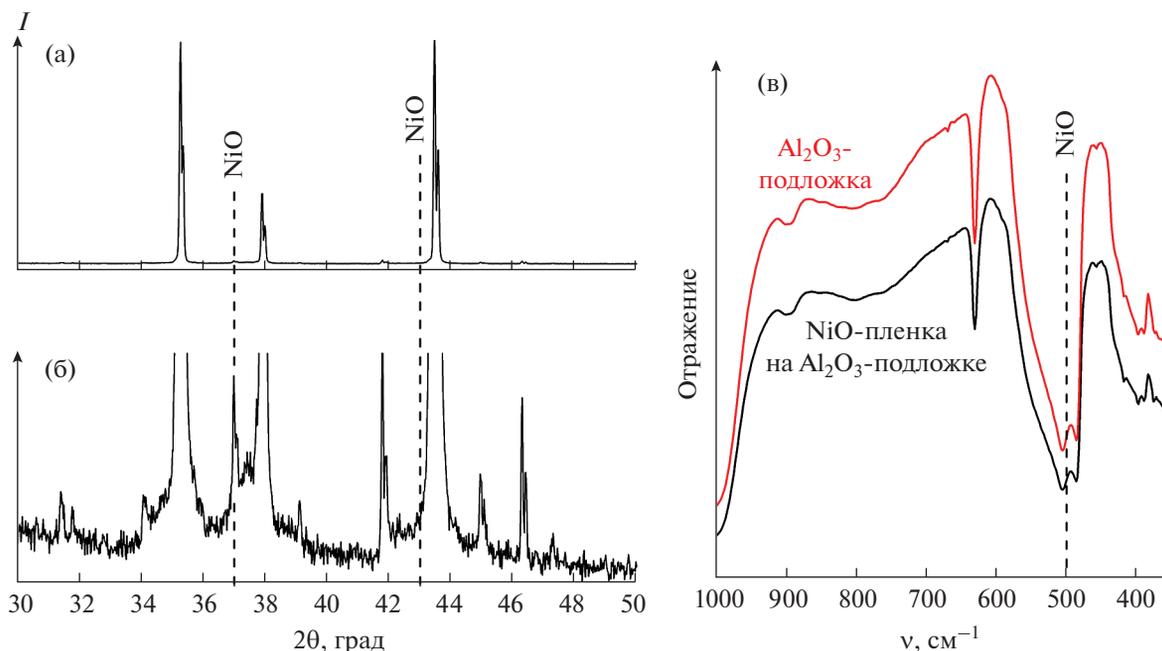
С использованием сканирующей емкостной и Кельвин-зондовой силовой микроскопии изучены локальные электрофизические характеристики полученного оксидного покрытия, в результате чего были построены карты распределения потенциала и емкостного контраста по поверхности пленки NiO, на основании чего сделаны выводы о распределении электронной плотности, а также рассчитана величина работы выхода электрона (4.84 эВ).



**Рис. 4.** Рельеф (а, б) и объемная модель (д) поверхности NiO, а также распределение емкости (v) и потенциала (г) на исследуемом участке покрытия (по данным АСМ, СЕМ и КЗСМ).

Таким образом, полученные с помощью гидротермального синтеза иерархически организованные покрытия NiO по своим микроструктурным и электрофизическим свойствам представляют зна-

чительный интерес в контексте их дальнейшего исследования и практического использования в качестве планарных электродов топливных элементов, суперконденсаторов и литий-ионных батарей.



**Рис. 5.** Рентгенограммы пленки NiO (а, б) на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки (пунктирными линиями обозначены ожидаемые положения рефлексов NiO) и ИК-спектры отражения (в) исходной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-подложки и с выращенной на ее поверхности пленкой NiO (пунктирной линией обозначено ожидаемое положение максимума полосы поглощения связи Ni–O).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00354).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ukoba K.O., Eloka-Eboka A.C., Inambao F.L. // J. Renew. Sustain. Ener. 2018. V. 82. P. 2900. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.041>
2. Kim S.-I., Lee J.-S., Ahn H.-J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 1596. <https://doi.org/10.1021/am3021894>
3. Khashan K.S., Sulaiman G.M., Hamad A.H. et al. // Appl. Phys. A-Mater. 2017. V. 123. P. 190. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0826-4>
4. Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I. et al. // Coatings. 2019. V. 9. P. 301. <https://doi.org/10.3390/coatings9050301>
5. Kaur N., Singh J., Kaur G. et al. // Micro Nano Lett. 2019. V. 14. P. 856. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5489>
6. Krishnakanth R., Jayakumar G., Irudayaraj A.A., Raj A.D. // Mater. Today-Proc. 2016. V. 3. P. 1370. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.017>
7. Zorkipli N.N.M., Kaus N.H.M., Mohammad A.A. // Procedia Chem. 2016. V. 19. P. 626. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.062>
8. Jlassi M., Sta I., Hajji M., Ezzaouia H. // Surfaces and Interfaces. 2017. V. 6. P. 218. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2016.10.006>
9. Desai J.D. // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 12329. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5617-8>
10. Ismail R.A., Ghafari S., Kadhim G.A. // Appl. Nanosci. 2013. V. 3. P. 509. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0152-2>
11. Ortiz-Cruz B., Garcia-Lobato M.A., Larios-Dur'a E.R. et al. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 772. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.020>
12. Bonomo M., Girolamo D.D., Piccinni M. et al. // Nanomaterials-Basel. 2020. V. 10. P. 167. <https://doi.org/10.3390/nano10010167>
13. Wang Y., Su Q. // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 4752. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4355-2>
14. Du Y., Wang W., Li X. et al. // Mater. Lett. 2012. V. 68. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.039>
15. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1753. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
16. Brewster D.A., Bian Y., Knowles K.E. // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 2004. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05045>
17. Yao M., Hu Z., Xu Z. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 158. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.058>

18. *Wahab M.A., Darain F.* // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 165701.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/16/165701>
19. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 20345.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
20. *Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1283.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>
21. *Kalinina M.V., Morozova L.V., Khlamov I.I. et al.* // Glass Phys. Chem. 2014. V. 40. P. 578.  
<https://doi.org/10.1134/S108765961405006X>
22. *Ding S., Zhu T., Chen J.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6602.  
<https://doi.org/10.1039/c1jm00017a>
23. *Hao C., Zhou S., Wang J. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 2517.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04412>
24. *Ma D., Shi G., Wang H. et al.* // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 4808.  
<https://doi.org/10.1039/c3nr00887h>
25. *Mokoena T.P., Swart H.C., Motaung D.E.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 267.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.329>
26. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1475.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120167>
27. *He J., Nielsen M.R., Hansen T.W. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 1289.  
<https://doi.org/10.1039/C8CY02536C>
28. *Abualela S., Lv X., Hu Y., Abd-Alla M.D.* // Mater. Lett. 2020. V. 268. P. 127622.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127622>
29. *Sui L., Yu T., Zhao D. et al.* // J. Hazard. Mater. 2020. V. 385. P. 121570.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121570>
30. *Yang L., Zhao X., Yang R. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 491. P. 294.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.160>
31. *Zhang L., Song X., Tan L. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 13457.  
<https://doi.org/10.1039/C9NJ02626F>
32. *Padmanathan N., Shao H., McNulty D. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 4820.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA10407F>
33. *Pang Y., Zhang J., Chen D., Jiao X.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 30395.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA27715A>
34. *Zhang Y., Liu Y.-Q., Bai Y. et al.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2020. V. 309. P. 127779.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127779>
35. *Zhu Y.J., Tang Y.H., Zhou K.L. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. P. 7401.  
<https://doi.org/10.20964/2019.08.32>
36. *Ibupoto Z.H., Elhag S., AlSalhi M.S. et al.* // Electroanal. 2014. V. 26. P. 1773.  
<https://doi.org/10.1002/elan.201400116>
37. *Shahariar G.M.H., Lim O.T.* // Energies. 2019. V. 12. P. 125.  
<https://doi.org/10.3390/en12010125>
38. *Liang Z.-H., Zhu Y.-J., Hu X.-L.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 3488.  
<https://doi.org/10.1021/jp037513n>
39. *Greiner M.T., Helander M.G., Wang Z.-B. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 19777.  
<https://doi.org/10.1021/jp108281m>
40. *Battiatto S., Giangregorio M.M., Catalano M.R. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 30813.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA05510A>