

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.73+546.74

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА
ШПИНЕЛИ NiCo_2O_4

© 2021 г. В. Д. Журавлев^а, А. В. Дмитриев^а, Е. В. Владимирова^{а, *},
И. М. Гиниятуллин^а, Д. И. Переверзев^а, Е. А. Шерстобитова^б

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут физики твердого тела УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: Vladimirova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 31.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Исследовано влияние содержания глицина (ϕ) и температуры отжига на фазовый состав и морфологию образцов при получении шпинели NiCo_2O_4 в реакциях Solution Combustion Synthesis. Основной фазой при малом содержании глицина в прекурсор является оксид никеля-кобальта, при $\phi \geq 0.7$ в образцах дополнительно образуется металлический никель, и только при $\phi \geq 1.4$ начинается формирование шпинелей $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, где $x < 1$. Состав с максимальным содержанием никеля ($\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{2.22}\text{O}_4$) получен при $\phi = 2.2$. Увеличение температуры отжига от 400 до 700°C сопровождается уменьшением доли никеля в кристаллической решетке шпинели $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ до $x = 0.07-0.13$ и увеличением его содержания в образцах двойного оксида.

Ключевые слова: solution combustion synthesis, никель-кобальтовая шпинель, фазовый состав, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X21120229

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды *d*-металлов обладают многоуровневой кристаллической структурой и способностью менять степени окисления, поэтому двойные и тройные оксидные комбинации на основе оксидов кобальта, никеля, марганца, меди, цинка, железа и т.п. широко исследуются для создания суперконденсаторов, анодов литий-ионных аккумуляторов и других электрохимических накопителей энергии [1–6]. Электрохимическое поведение оксидов, псевдоемкостное по своей природе, из-за сильно обратимых поверхностных химических реакций или чрезвычайно быстрого обратимого интеркалирования решетки весьма чувствительно как к сочетанию различных типов катионов, их способности к перемене степени окисления, так и к методу синтеза, определяющему морфологию, размерность, пористость, удельную поверхность данных материалов [7–9].

Среди оксидных материалов никель-кобальтовая шпинель NiCo_2O_4 наиболее перспективна для применения в качестве суперконденсаторов [5]. Кроме превосходной электропроводности и высокой электрохимической активности это соединение обладает доступностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью [10]. Однако формульный состав шпинели изменяется с

увеличением температуры отжига (синтеза) от NiCo_2O_4 в области 400°C (содержание никеля в составе шпинели уменьшается) до формирования твердого раствора в системе NiO–CoO при температурах выше 800°C [11].

Синтез шпинелей ведут различными способами, например золь-гель методом [6], реализуемым либо в коллоидном, либо в полимерном или алкоксидном варианте. Это эффективный метод, дающий гомогенные многокомпонентные металлооксидные материалы. Так, в [9] сообщалось о золь-гель синтезе кубического NiCo_2O_4 при использовании в качестве хелатирующего лиганда лимонной кислоты, а в качестве растворителя N,N-диметилформамида и воды. Авторами [9] были получены субмикронные и нанопорошки шпинели в виде кораллов.

Гидротермальный метод [12–17] обеспечивает контролируемое выпадение осадка синтезируемого материала за счет взаимодействия с водяным паром. В результате из пересыщенного раствора формируются центры зародышеобразования, на которых происходит агрегирование частиц в качестве наноструктуры будущего соединения. Например, пористые гексагональные нанопластины NiCo_2O_4 диаметром 100 нм и толщиной 25 нм были выращены в работе [14] с ис-

Таблица 1. Количество прекурсора (m_p), полученное в опытах

Параметр	Номер образца											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ϕ	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
m_p , г	2.00	1.26	0.58	0.78	2.15	3.15	3.94	4.52	5.00	5.54	5.06	4.59

пользованием гексадецилтриметиламмоний бромида. Материал продемонстрировал емкость 294 Ф/г при текущей плотности 1 А/г с циклической стабильностью 89.8% после 2200 циклов. Поверхность ВЕТ образцов NiCo_2O_4 с мезопорами достигала в максимуме 67.08 м²/г.

Химическое осаждение — очень простой, крупномасштабный и недорогой метод приготовления композитов и легированных материалов. Например, в работе [15] пористый NiCo_2O_4 был получен методом вспомогательного осаждения с этилендиаминтетрауксусной кислотой и полиэтиленимином. Материал с иерархической пористой сетью наночастиц показал емкость 587 Ф/г при 2 А/г и до 518 Ф/г при 16 А/г.

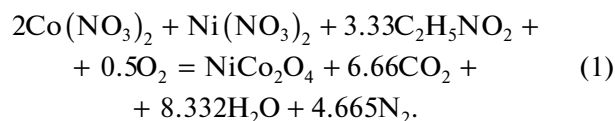
Для получения нанопорошков кубических шпинелей часто используют метод solution combustion synthesis (SCS) [18–28]. Так, авторы [18] получили $(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.92}\text{Mn}_{1.72})\text{O}_4$, нагревая растворы нитратов никеля, кобальта и марганца с лимонной кислотой в мольном соотношении нитратов и лимонной кислоты 1 : 1. После добавления аммиака до pH 6 и нагревания раствор переходит в золь при 80°C, а при 130°C формирует коричневый гель, который после нагревания до 300°C полностью переходит в сухой порошок. Отжиг в интервале 400–900°C показал, что тетрагональная фаза соединения выше 600°C переходит в кубическую шпинель с размером частиц (по Шереру) 20–40 нм.

В настоящей работе исследована возможность получения методом SCS кубической шпинели NiCo_2O_4 из раствора нитратов никеля и кобальта с глицином, морфология и фазовый состав материалов, получаемых при разном содержании глицина, а также влияние температуры отжига на стабилизацию и распад структуры шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали кристаллогидраты нитратов кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.” (Россия, НПФ “Балтийская мануфактура”) и аминоксусную кислоту $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (глицин) квалификации “х. ч.” (ООО “ВитаХим”). Для экспе-

риментов готовили рабочий раствор исходных солей в дистиллированной воде из расчета на получение 93.2 г шпинели из 1 л раствора. Для проведения эксперимента 50 мл рабочего раствора (получение 4.66 г NiCo_2O_4) помещали в жаростойкий стеклянный стакан (реактор) объемом 300 мл. В раствор вносили соответствующее количество глицина (табл. 1) в интервале значений ϕ от 0.5 до 2.2. Стакан нагревали на электрической плите с температурой поверхности 400°C. Ниже приведено теоретическое уравнение SCS для $\phi = 1$:



Полученные прекурсоры перетирали в агатовой ступке и отжигали при 400, 600 и 700°C.

Фазовый состав полученного продукта определяли при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, $2\theta = 5^\circ\text{--}70^\circ$, шаг 0.03°). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов PDF2 (ICDD, USA, Release 2016). Параметры кристаллической структуры продуктов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы Fullprof [29]. Морфологию и микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа Jeol JSM 6390 LA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для глицин-нитратного процесса или в целом для всех процессов SCS авторы [19] сформулировали общие характерные положения. В частности, адиабатические температуры горения достигают максимума в реакционных смесях со стехиометрическим отношением топлива : окислитель (глицин : нитрат), принято обозначение $\phi = 1$. Область концентрации топлива с $\phi < 1$ — область окислительного горения, а область $\phi > 1$ — область восстановительного горения. Температуры горения в этих областях снижаются с увеличением от-

клонения ϕ от 1. Это неоднократно подтверждалось экспериментально. Граница самоподдерживающегося процесса горения зависит от характеристик компонентов реакционного раствора. Обычно экзотермический процесс взаимодействия глицина с нитратными группами начинает доминировать над процессом термолитического разложения нитратов металлов примерно при $\phi = 0.4-0.6$. Он протекает в виде волны тления, проходящей по массе высыхающего раствора, а по мере увеличения содержания топлива (глицина) экзотермический процесс переходит в горение по типу самораспространяющегося синтеза. Увеличение содержания топлива в реакционном растворе больше $\phi = 1.1-1.5$ затрудняет доступ внешнего кислорода в зону реакции, количества внутреннего окислителя становится недостаточно для полной деструкции и окисления органического компонента. В прекурсорах после горения остаются фрагменты топлива, которые снижают температуру процесса и в дальнейшем требуют отжига при температурах выше $400-500^\circ\text{C}$ для их удаления.

Синтез оксидов *d*-металлов с глицином из нитратных растворов – процесс, в котором при $\phi = 1$ развиваются достаточно высокие температуры. В области окислительного горения ($\phi = 0.5-0.9$) превращение полусохшего геля начинается без открытого пламени в виде волны перехода в порошок с активным выносом мелких частиц порошка за пределы реактора (рис. 1а), унос возрастает от 57 до 87% от теоретического выхода материала для образцов с $\phi = 0.5-0.9$ (табл. 1). Очаги невысокого горения расположены по фронту волны превращения, увеличиваясь при $\phi = 0.8-0.9$. Отходящие газы не имеют рыжей окраски, характерной для оксидов азота.

Реакции горения при $\phi = 1.0-2.2$ протекают более спокойно, температура горения, достигая максимума при $\phi = 1$, постепенно снижается с увеличением содержания глицина в исходном растворе. Типичное поведение – гелирование раствора с увеличением объема в 4–5 раз, формирование ксерогеля и возгорание. Превращение в области $\phi = 1.0-2.2$ сопровождается ярким оранжевым пламенем (рис. 1б), его высота постепенно уменьшается от 50 до 20 см, переходя в режим каления с увеличением ϕ (рис. 1в).

С увеличением содержания глицина время реакции возрастает от 20 с ($\phi = 1$) до 1 мин ($\phi = 2.2$). В опытах 9–12 окислительно-восстановительные процессы идут спокойно, без выброса материала из реактора, масса прекурсора превышает теоретическое значение (табл. 1) из-за наличия фрагментов несгоревшего восстановителя. Прекурсоры, полученные с $\phi = 1-2.2$, представляют собой порошки серого цвета, взаимодействующие с магнитом, что объясняется присутствием в нем частиц порошка металлического никеля [27].

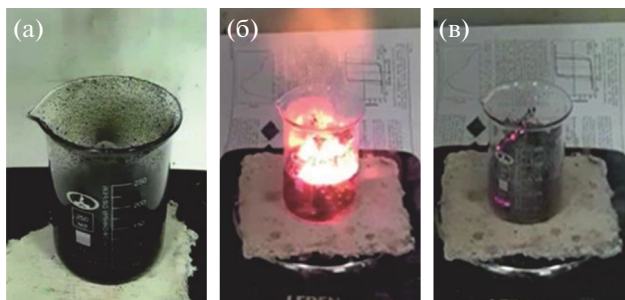


Рис. 1. SCS NiCo_2O_4 при $\phi = 0.5$ (а); начало реакции при $\phi = 1.2$ (б), окончание реакции при $\phi = 1.2-2.2$ (в).

Наличие неравновесных примесных и аморфных фаз в порошках прекурсоров не позволяет точно определить содержание фаз в образцах после SCS. Формульный состав твердых растворов шпинелей $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ и двойных оксидов $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$ оценивали по уравнениям изменения параметров твердых растворов:

$$a(\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4) = 0.37231x + 8.0813 \text{ (\AA)}, \quad (2)$$

$$a(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}) = -0.0828y + 4.2581 \text{ (\AA)}, \quad (3)$$

полученных в работе [11]. Образцы 1–7 после SCS содержат только одну кристаллическую фазу – двойной оксид никеля-кобальта с переменным содержанием никеля. Начиная с $\phi = 0.7$ условия благоприятны для образования металлического никеля [28]. В составе прекурсоров появляется никель и двойной оксид никеля и кобальта (табл. 2, рис. 2). Температура горения в ходе SCS при $\phi = 0.5-1.2$ явно превышает 400°C , что препятствует образованию шпинели NiCo_2O_4 . Фаза шпинели формируется в области $\phi = 1.6-2.2$, так как в зоне реакции температура существенно снижается. Шпинель, наиболее близкая по составу к соединению NiCo_2O_4 , формируется при максимальном содержании глицина, относительно умеренных температурах и увеличении времени реакции SCS ($\phi = 2.2$). Ее расчетная формула $\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{2.22}\text{O}_4$.

Образцы прекурсоров, полученные в области окислительного ($\phi = 0.5$ и 0.7) и объемного горения ($\phi = 1.0$) представляют собой дискретные субмикронные порошки практически не соединенных в агрегаты частиц (рис. 3а, 3б, 3в). С увеличением содержания глицина агрегаты укрупняются, частицы материала в них уплотняются, а увеличение содержания металлического никеля в области восстановительного горения способствует формированию агрегатов на базе протяженных сеток из монолитных и крупных ($>2-3$ мкм) частиц металлического никеля (рис. 3г).

С целью получения монофазных и равновесных образцов был проведен отжиг (6 ч для удаления несгоревших углеродсодержащих фрагмен-

Таблица 2. Фазовый состав прекурсоров после SCS

Образец №/φ	Ni _x Co _{3-x} O ₄		Ni*	Ni _y Co _{1-y} O	
	Ni _x Co _{3-x} O ₄	a, Å		Ni _{1-y} Co _y O	a, Å
1/0.5	—	—	—	Ni _{0.52} Co _{0.48} O	4.215(2)
2/0.6	—	—	—	Ni _{0.39} Co _{0.61} O	4.226(1)
3/0.7	—	—	+	Ni _{0.38} Co _{0.62} O	4.229(1)
4/0.8	—	—	+	Ni _{0.38} Co _{0.62} O	4.229(1)
5/0.9	—	—	+	Ni _{0.33} Co _{0.67} O	4.231(1)
6/1.0	—	—	+	Ni _{0.17} Co _{0.83} O	4.244(1)
7/1.2	—	—	+	Ni _{0.48} Co _{0.52} O	4.218(1)
8/1.4	Ni _{0.28} Co _{2.72} O ₄	8.093(3)	+	Ni _{0.46} Co _{0.54} O	4.220 (1)
9/1,6	Co ₃ O ₄ **	8.072(2)	+	Ni _{0.47} Co _{0.53} O	4.219(1)
10/1.8	Ni _{0.28} Co _{2.72} O ₄	8.093(2)	+	Ni _{0.47} Co _{0.53} O	4.219(1)
11/2.0	Ni _{0.30} Co _{2.70} O ₄	8.094(1)	+	Ni _{0.51} Co _{0.49} O	4.217(1)
12/2.2	Ni _{0.72} Co _{2.22} O ₄	8.112(2)	+	Ni _{0.46} Co _{0.54} O	4.220(1)

* PDF Card № 4-850. ** PDF Card № 01-0176-1802.

Таблица 3. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах 1–5 после отжига при 400°C

Образец №/φ	Ni _x Co _{3-x} O ₄			Ni _y Co _{1-y} O		
	мас. %	Ni _x Co _{3-x} O ₄	a, Å	мас. %	Ni _y Co _{1-y} O	a, Å
1/0.5	88	Ni _{0.28} Co _{2.72} O ₄	8.093(1)	12	Ni _{0.87} Co _{0.17} O	4.185(1)
2/0.6	85	Ni _{0.44} Co _{2.56} O ₄	8.099(1)	15	Ni _{0.97} Co _{0.03} O	4.178(1)
3/0.7	70	Ni _{0.47} Co _{2.53} O ₄	8.101(1)	17	Ni _{0.96} Co _{0.04} O	4.173(1)
				13	X-фаза	4.084(1)
4/0.8	68	Ni _{0.46} Co _{2.54} O ₄	8.100(1)	13	Ni _{0.87} Co _{0.17} O	4.173(1)
				19	X-фаза	4.084(1)
5/0.9	66	Ni _{0.38} Co _{2.62} O ₄	8.097(1)	24	Ni _{0.92} Co _{0.08} O	4.182(1)
				9	X-фаза	4.083(1)

тов глицина с последующей перешихтовкой и 2 раза по 10 ч с перешихтовкой для кристаллизации материала) при 400°C образцов 1–5. В табл. 3 представлены параметры кристаллических ячеек, состав и количество (мас. %) фаз, входящих в состав образцов по данным РФА (рис. 4).

После отжига порошков при 400°C средняя массовая доля шпинельной фазы в образцах достигала 66–88 мас. %, доля никеля в кристалличе-

ской решетке шпинелей Ni_xCo_{3-x}O₄ была в пределах $x = 0.28–0.47$. Второй фазой являлся твердый раствор Ni_yCo_{1-y}O с $y = 0.04–0.24$, поэтому можно предположить, что имеет место диффузия катионов кобальта из аморфного оксида кобальта в кристаллическую решетку шпинели и двойного оксида никеля-кобальта. Кроме того, часть образцов содержала также третью фазу с кубической кристаллической решеткой ($a = 4.083–4.084$ Å). Воз-

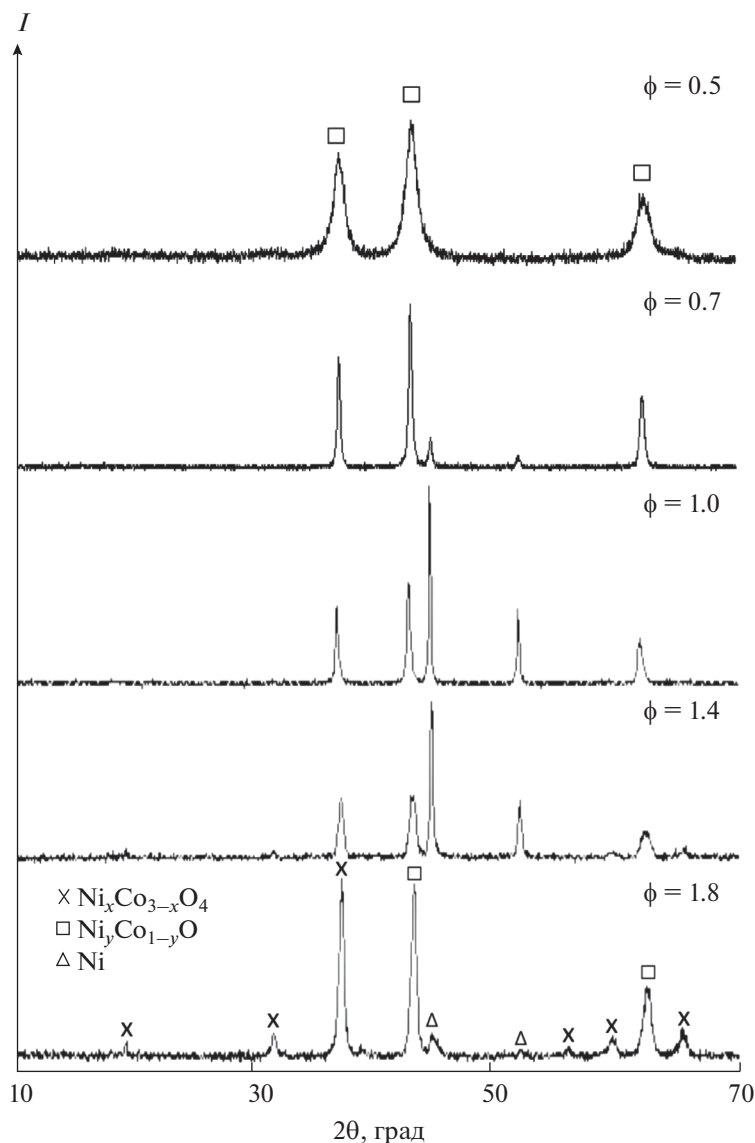


Рис. 2. Диффрактограммы прекурсоров образцов 1 ($\phi = 0.5$), 3 ($\phi = 0.7$), 6 ($\phi = 1.0$), 8 ($\phi = 1.4$), 10 ($\phi = 1.8$).

можно, это дефектный оксид никеля, появляющийся в результате незавершенного окисления никеля металлического, присутствующего в прекурсорах, полученных при $\phi = 0.7-0.9$.

Морфология и размеры отожженных при 400°C образцов практически не изменяются (рис. 5), что указывает на близость температуры процесса SCS к 400°C .

Металлический никель в образцах 6–12 после отжига в течение 5 ч при 600°C полностью окисляется, и его катионы диффундируют в кристаллические решетки шпинели и двойного оксида. Поскольку выше 400°C NiCo_2O_4 нестабилен [11], доля никеля уменьшается при повышении температуры отжига (усредненная формула шпинели

$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{2.78}\text{O}_4$), доля шпинели в отожженных образцах не превышает 65–68 мас. %. Вторая фаза в образцах 6–12 после 600°C представлена двойным оксидом никеля и кобальта $\text{Ni}_{0.83-0.87}\text{Co}_{0.17-0.83}\text{O}$ (табл. 4, рис. 6а).

В составе двойных оксидов $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$ после 10 ч отжига при 600°C содержание никеля составляет $y = 0.84 \pm 0.02$, но массовая доля в составе образцов возрастает от 12–24 до 30–34%.

В процессе 10-часового отжига при 700°C продолжается перекристаллизация и изменение состава шпинели и двойного оксида. Данные РФА указывают на снижение доли шпинели в образцах от 67 до 62 мас. % и увеличение доли двойного оксида никеля кобальта до 36–40 мас. % (табл. 5).

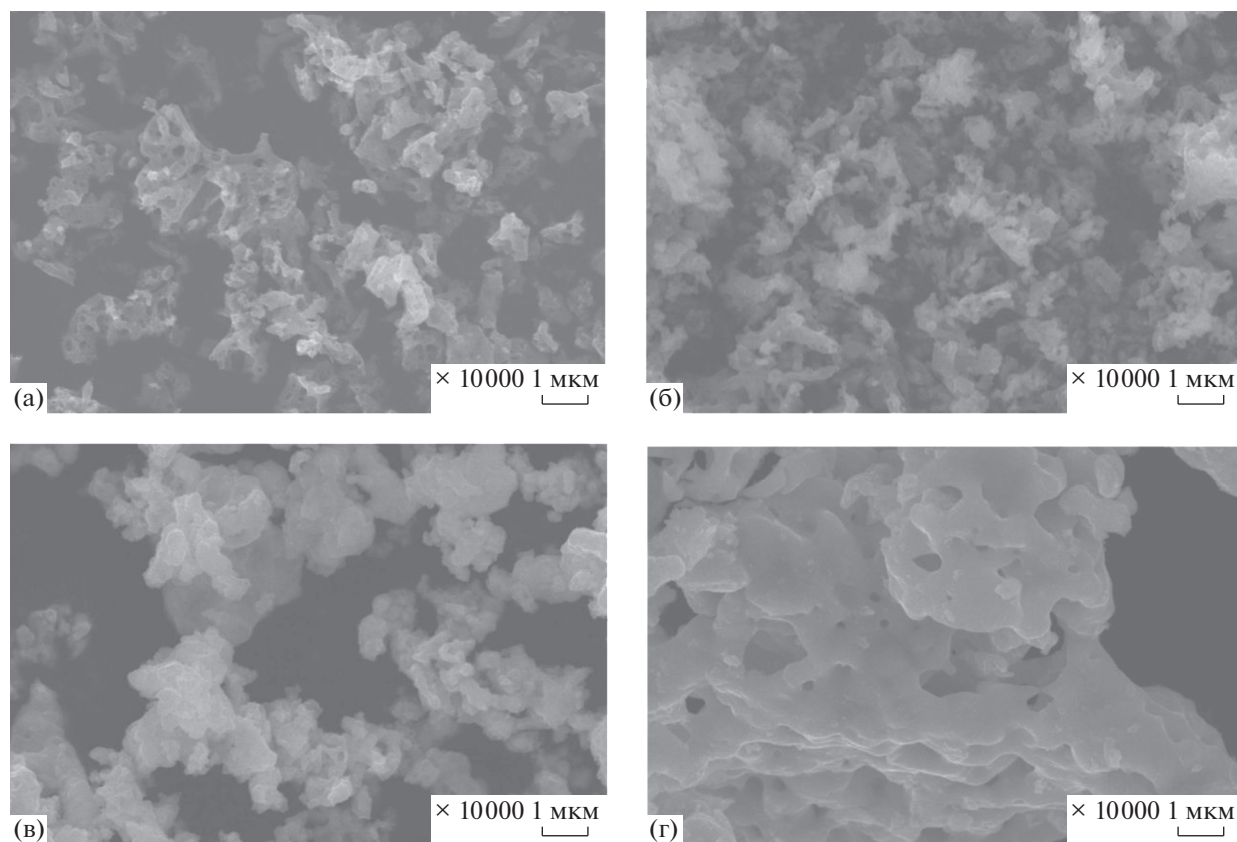


Рис. 3. СЭМ-фотографии прекурсоров образцов: $\phi = 0.5$ (а), $\phi = 0.7$ (б), $\phi = 1.0$ (в) и $\phi = 1.2$ (г).

В составе последнего уменьшается средняя доля никеля – с $y = 0.84$ до 0.78 . В кристаллической решетке шпинели продолжается снижение содержания никеля до $x = 0.07$ – 0.12 . Таким образом, при 700°C усредненный состав шпинели можно представить как $\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{2.88}\text{O}_4$.

Полученные результаты по твердым растворам на основе оксида никеля и никель-кобальтовой шпинели несколько отличаются от приведенных в [11] данных о начальных температурах их формирования и содержания катионов. Так, твердый раствор на основе оксида никеля при 600°C содержит ~ 15 ат. % Со, при 700°C содержание Со в

нем возрастает до 22 ат. %, а в образцах твердофазного синтеза [11] найдено 6 и 23 ат. % соответственно. Не исключено, что расхождения с данными [11] являются следствием погрешности расчетов, $\pm(1-2\%)$ по уравнениям (2) и (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования условий SCS шпинели NiCo_2O_4 из растворов нитратов никеля и кобальта с глицином было установлено, что содержание никеля в образцах шпинели не достигает номинального значения. Шпинель с максималь-

Таблица 4. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах после отжига при 600°C

Образец №/φ	$\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$			$\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$		
	мас. %	$\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	$a, \text{Å}$	мас. %	$\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$	$a, \text{Å}$
6/1.0	68	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{2.78}\text{O}_4$	8.090 (1)	32	$\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}$	4.188 (1)
7/1.2	65	$\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{2.87}\text{O}_4$	8.087(1)	35	$\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}$	4.189(1)
8/1.4	66	$\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{2.86}\text{O}_4$	8.087 (1)	34	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$	4.187(1)
9/1.6	68	$\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{2.82}\text{O}_4$	8.089 (1)	32	$\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.13}\text{O}$	4.186 (1)
10/1.8	70	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{2.78}\text{O}_4$	8.090 (1)	30	$\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.14}\text{O}$	4.187(1)
11/2.0	70	$\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{2.77}\text{O}_4$	8.090 (1)	30	$\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.14}\text{O}$	4.187 (1)
12/2.2	66	$\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{2.88}\text{O}_4$	8.086 (1)	34	$\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$	4.187 (1)

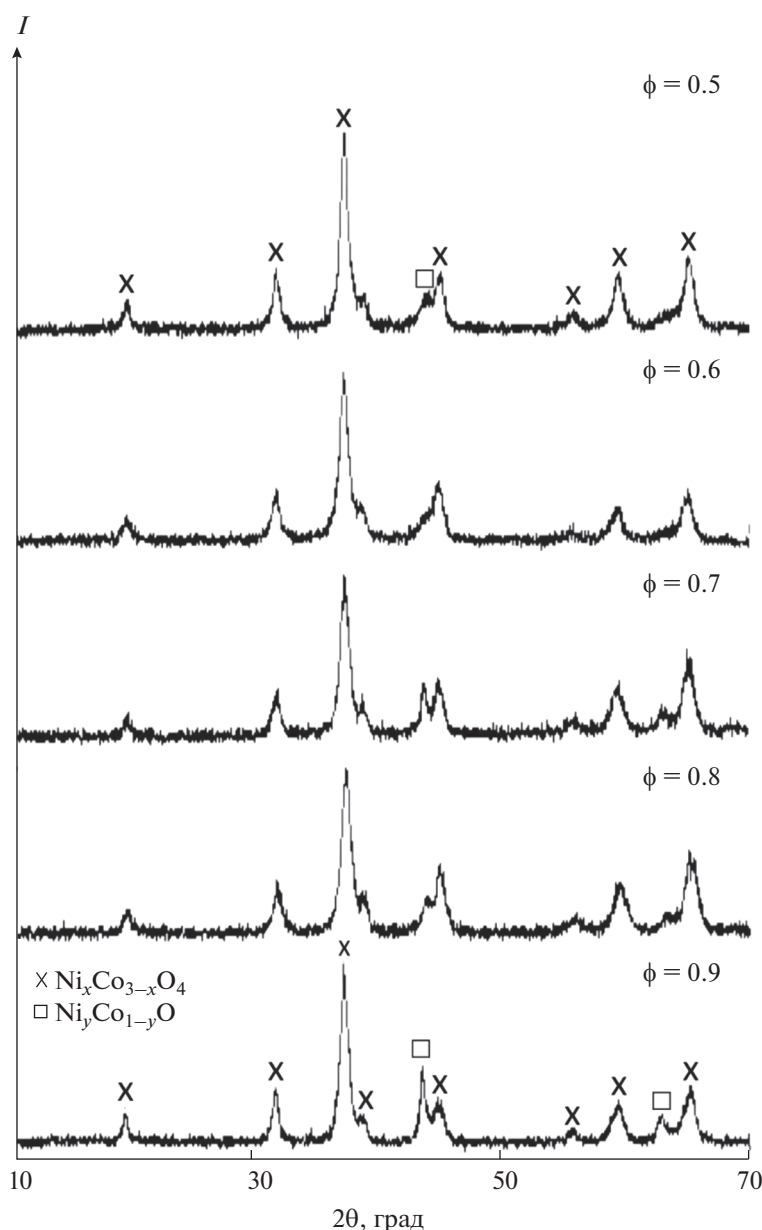


Рис. 4. Дифрактограммы образцов 1–5 после отжига при 400°C.

ным содержанием никеля ($\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{2.22}\text{O}_4$) была получена при $\phi = 2.2$. Отжиг прекурсоров при 400°C позволяет получить смесь шпинели $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ с $x = 0.28\text{--}0.47$ (66–86 мас. %) и двойного оксида $\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}$ с $y = 0.04\text{--}0.24$ с примесью дефектного оксида никеля.

Отжиг при 600 и 700°C уменьшает содержание никеля в шпинельной фазе и меняет соотношение компонентов двойного оксида, что связано с сужением области гомогенности на основе шпинели NiCo_2O_4 выше 400°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119031890026-6 и государственного задания по теме “Поток” № АААА-А18-118020190112-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

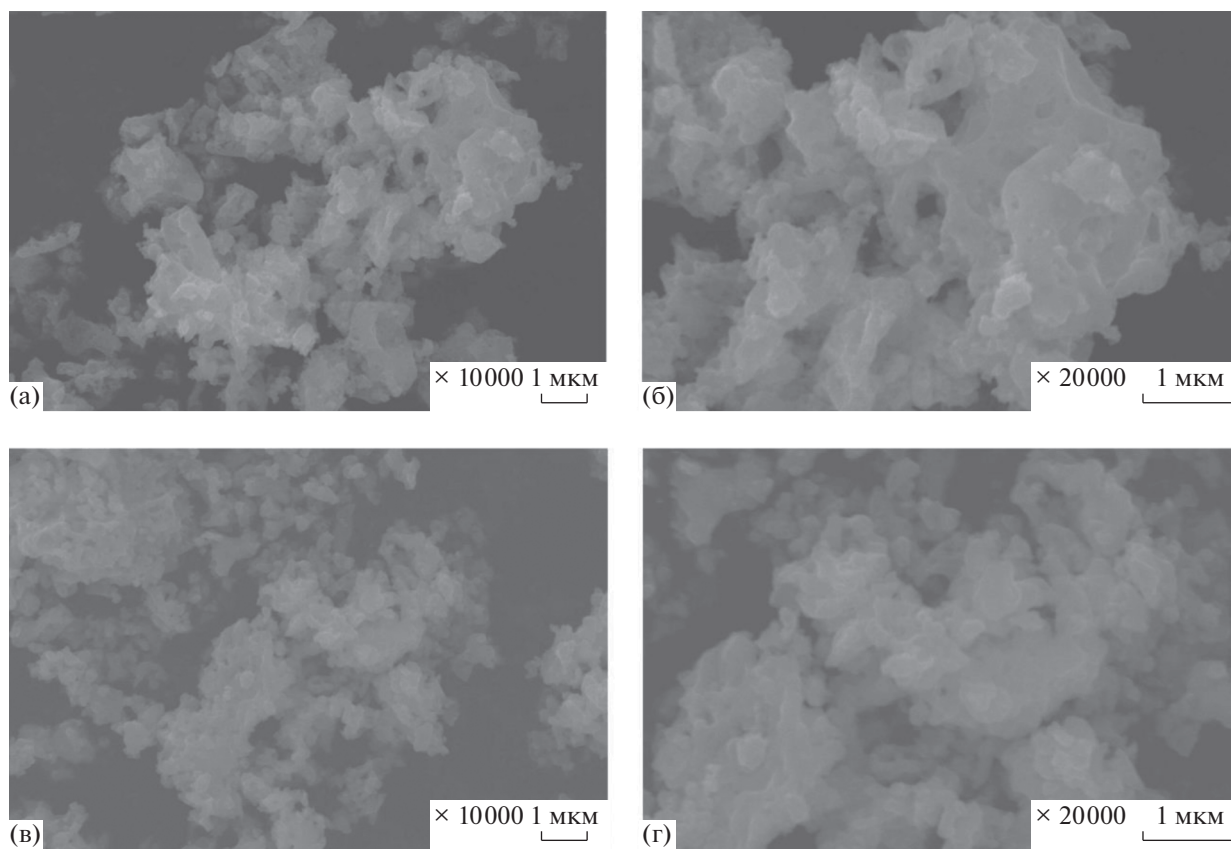


Рис. 5. СЭМ-фотографии образцов 1 ($\phi = 0.5$) (а, б) и 3 ($\phi = 0.7$) (в, г) после отжига при 400°C .

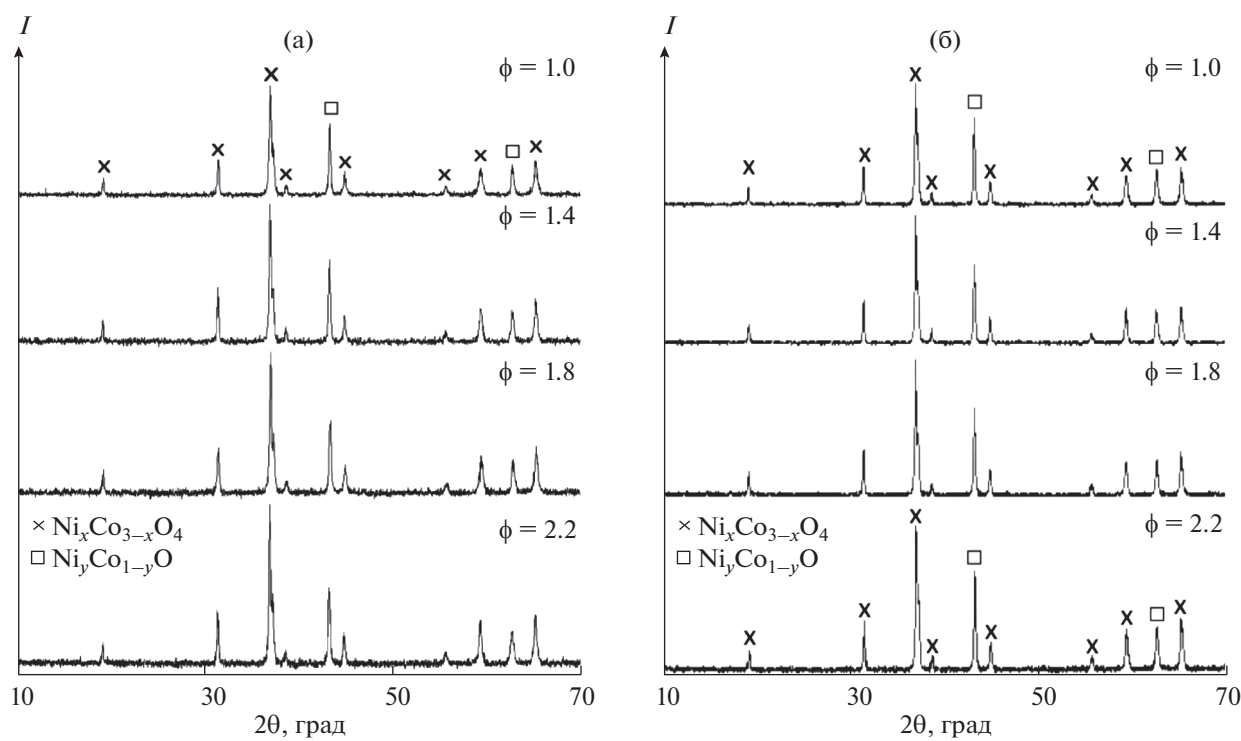


Рис. 6. Дифрактограммы образцов 6, 8, 10 и 12 после отжига при 600°C (а) и 700°C (б).

Таблица 5. Параметры кристаллических ячеек, содержание и состав фаз в образцах 6–12 после отжига при 700°C

Образец №/φ	Ni _x Co _{3-x} O ₄			Ni _y Co _{1-y} O		
	мас. %	Ni _x Co _{3-x} O ₄	a, Å	мас. %	Ni _y Co _{1-y} O	a, Å
6/1.0	62	Ni _{0.07} Co _{2.93} O ₄	8.084(1)	38	Ni _{0.79} Co _{0.21} O	4.192(1)
7/1.2	60	Ni _{0.11} Co _{2.89} O ₄	8.086(1)	40	Ni _{0.74} Co _{0.26} O	4.197(1)
8/1.4	62	Ni _{0.07} Co _{2.93} O ₄	8.084(1)	38	Ni _{0.78} Co _{0.22} O	4.193(1)
9/1.6	64	Ni _{0.11} Co _{2.89} O ₄	8.086(1)	36	Ni _{0.80} Co _{0.20} O	4.191(1)
10/1.8	63	Ni _{0.12} Co _{2.88} O ₄	8.086(1)	37	Ni _{0.79} Co _{0.21} O	4.192(1)
11/2.0	62	Ni _{0.12} Co _{2.88} O ₄	8.086(1)	37	Ni _{0.78} Co _{0.22} O	4.193(1)
12/2.2	62	Ni _{0.13} Co _{2.087} O ₄	8.087(1)	38	Ni _{0.77} Co _{0.23} O	4.194(1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao H., Liu L., Hu Z. et al. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 77. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.049>
- Wei B.T.-Y., Chen C.-H., Chien H.-C. et al. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 347.
<https://doi.org/10.1002/adma.200902175>
- Zhao Q., Yan Z., Chen C. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 10121.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
- Ge D., Wu J., Qu G. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 34. P. 13509.
<https://doi.org/10.1039/C6DT02136K>
- Dubal D.P., Gomez-Romero P., Sankapal B.R. et al. // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 377.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.013>
- Lee E., Jang Ji-H., Kwon Y.-U. // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 735.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.156>
- Klyushina A., Pacultová K., Karásková K. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 425. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.014>
- Masi A., Bellusci M., McPhail S.J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 661.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.025>
- Wu Y.Q., Chen X.Y., Ji P.T. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 7517.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.101>
- Chang S.-K., Zainal Z., Tan K.-B. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.101>
- Kuboon S., Hu Y.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 2015.
<https://doi.org/10.1021/ie101249r>
- Yang G., Park S.-J. // Electrochim. Acta. 2018. V. 285. P. 405.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.013>
- Wang W., Ye W. // J. Supercond. Nov. Magn. 2018. V. 31. P. 3989.
<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4672-1>
- Pu J., Wang J., Jin X. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 106. P. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.092>
- Yuan C., Li J., Hou L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11145.
<https://doi.org/10.1039/c3ta11949a>
- Boopathi R.R., Parthibavarman M. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 755. P. 137809.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137809>
- Nguyen T.V., Son L.T., Thuy V.V. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 6718.
<https://doi.org/10.1039/D0DT01177K>
- Mhin S., Han H., Kim K.M. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 13654.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.161>
- Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. V. 31. № 2. P. 1789.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>
- Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Glass Phys. Chem. 2020. V. 46. № 4. P. 329.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gpc.2020.04.005> [Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 416.]
<https://doi.org/10.1134/S1087659620040057>
- Ketsko V.A., Smirnova M.N., Kopyeva M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1287. [Кецко В.А., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1155.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090065>
- Ashok A., Kumar A., Bhosale R.R. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 12771.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.035>
- Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Sherstobitova E.A. et al. // Dokl. Chem. 2021. V. 496. P. 21. [Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Шерстобитова Е.А. и др. // Доклады АН. Химия, науки о материалах. 2021. V. 496. С. 21.]
<https://doi.org/10.1134/S0012500821020063>
- Deganello F., Tyagi A.K. // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2018. V. 64. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
- Carlos E., Martins R., Fortunato E. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
- Thoda O., Xanthopoulou G., Prokofev V. et al. // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2018. V. 27. № 4. P. 207.
<https://doi.org/10.3103/S1061386218040088>
- Morozov N.A., Sinel'shchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1127. [Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1019.]
<https://doi.org/10.1134/S1063778815120169>
- Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V. et al. // Phys. Atom Nucl. Inzh. 2015. V. 5. P. 505. [Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г., Ермакова Л.В. и др. // Ядерная физика и инженеринг. 2014. Т. 5. С. 1.]
<https://doi.org/10.1134/S1063778815120169>
- Rodríguez-Carvajal J. // Phys. A. 1993. V. 192. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)