ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2023, том 511, с. 47-53

УДК 539.21

# РЕДОКС-НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ БИПОРИСТОГО НИКЕЛЯ (II), СПЕЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

© 2023 г. А. Г. Гнедовец<sup>1,\*</sup>, В. А. Зеленский<sup>1</sup>, В. С. Шустов<sup>1</sup>,

член-корреспондент РАН М. И. Алымов<sup>1</sup>

Поступило 18.08.2022 г. После доработки 14.12.2022 г. Принято к публикации 16.12.2022 г.

Проницаемые металлические никелевые и керамические никель-оксидные материалы с наноструктурированной поверхностью и многоуровневой иерархической пористостью впервые созданы при циклической редокс-постобработке бипористого никеля (II), консолидированного в процессе спекания-растворения. Дополнительные уровни внутричастичной пористости — поры Киркендалла и усадочные нанопоры формировались соответственно на стадиях высокотемпературного окисления на воздухе и восстановления в водороде.

*Ключевые слова:* редокс-обработка, порошки, спекание, никель (II), оксид никеля, иерархическая пористость, поры Киркендалла, нанопоры

DOI: 10.31857/S2686953522600568, EDN: YRJDEB

#### введение

В катализе, мембранных, сенсорных и энергосберегающих технологиях применяются пористые порошковые проницаемые материалы на основе никеля Ni [1, 2], оксида никеля (II) NiO [3] и объемных композиций Ni–NiO [4]. Установлено, что функциональные свойства этих материалов в значительной степени зависят не только от их химического состава и пористости, но и от морфологии порового пространства.

Современной тенденцией в создании проницаемых материалов является синтез иерархически пористых структур, содержащих взаимосвязанные системы пор нескольких пространственных масштабов [5]. Способами порошковой металлургии материалы с бимодальной пористостью получают спеканием порошков с использованием временных наполнителей пор — порообразователей. Макропоры в таких материалах формируются за счет крупных частиц порообразователя, а микропоры остаются между неполностью спеченными частицами металлического порошка основы, образуя в стенках макропор межчастичную пористость [6].

В технологиях, основанных на гетерогенном катализе и электрохимических процессах, эффективно применение проницаемых материалов, обладающих развитой поверхностью и сочетающих одновременно поры микронных и нанометровых размеров. В спеченных образцах межчастичная нанопористость может быть создана при использовании металлических нанопорошков. Нанопористые никелевые материалы с иерархической структурой были получены совместным спеканием смесей микронных порошков порообразователей NaCl и NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> с нанопорошками Ni [7, 8]. Однако широкому использованию коммерческих нанопорошков при создании пористых материалов препятствует их высокая стоимость.

Дополнительные уровни внутричастичной пористости (включая нанопоры) в материалах, полученных спеканием сравнительно дешевых промышленных микронных порошков металлов, могут быть созданы в объеме спеченных частиц при химико-термической постобработке изготовленных образцов [9].

Одним из методов модификации структуры ряда металлов (Ni, Fe, Co и др.) является высокотемпературная окислительно-восстановительная (редокс) обработка в газовых средах, приводящая к формированию развитого микрорельефа поверхности и образованию пор в материале [10]. Редокс-обработка заключается в последовательном проведении реакций окисления металла и восстановления образованного оксида. Процесс

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E ·/ @:

<sup>\*</sup>E-mail: agg@imet.ac.ru

является экологически чистым, поскольку в нем используются кислород, водород и их смеси с другими газами, включая азот и атмосферный воздух.

Образование пористости происходит как на этапе окисления, так и восстановления. Формирование пор в никеле при окислении связано с эффектом Киркендалла – генерацией вакансий при переносе атомов Ni из металла через растущий оксидный слой NiO наружу к границе с газом вследствие того, что коэффициент диффузии никеля превышает коэффициент диффузии кислорода в оксиде никеля. В последующем процессе восстановления потеря кислорода в NiO сопровождается образованием пор из-за уменьшения молярного объема при превращении NiO → Ni.

Процессы модификации поверхности и формирования пористости изучались при окислительно-восстановительной обработке никелевых материалов разной архитектуры от нульмерных (0D) до трехмерных (3D) структур, включая изолированные наночастицы [11], нанопроволоки [12], фольги [13], промышленный пеноникель [14] и спеченные порошки [15]. Следует отметить, что образование внутричастичных пор в спеченном порошковом никеле рассматривалось как механизм деградации и разрушения анодов твердооксидных топливных элементов [10, 15]. Возможности применения редокс-обработки для создания полезной пористой архитектуры в функциональных порошковых никелевых материалах уделялось мало внимания.

В данной работе сообщается о создании проницаемых материалов с развитой поверхностью и дополнительными уровнями внутричастичной пористости проведением циклической окислительно-восстановительной постобработки бипористого никеля, полученного в процессе спекания-растворения с использованием микропорошка Ni и соли NaCl в качестве порообразователя. Насколько известно авторам, формирование иерархической пористости в материалах с подобной архитектурой изучалось только в работе [16], в которой оксидные структуры, созданные методом 3D печати с применением чернил на основе порошков NiO и соли порообразователя CuSO<sub>4</sub>, подвергались восстановлению в водороде с целью создания новых никелевых материалов функционального назначения.

#### МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов использовали порошок электролитического никеля ПНЭ-1 (чистота 99.5%) с дендритоподобными частицами размером менее 40 мкм и порошок пищевой соли (хлорида натрия), просеянный во фракцию 315— 400 мкм. Пористые никелевые образцы, изготовлены в процессе спекания-растворения. Порошки металлического Ni и растворимого порообразователя NaCl в объемном соотношении 20: 80 тщательно перемешивались и прессовались под давлением 300 МПа в стальной цилиндрической матрице с внутренним диаметром 13.6 мм. Высота спрессованных цилиндрических образцов составляла 5–6 мм. Спекание компактов и редокс-обработку пористых образцов проводили в горизонтальной трубчатой печи в газонепроницаемой цилиндрической кварцевой трубке с внутренним диаметром 42 мм и длиной 1500 мм.

Для выявления влияния редокс-обработки на морфологию поверхности необходимо было получить "исходный" пористый материал со спеченными частицами никеля с гладкой поверхностью. С этой целью спекание проводили в два этапа. Сначала компакты предварительно спекали при температуре 750°С (ниже температуры плавления NaCl, 801°С) в течение 2 ч для получения достаточной прочности. После охлаждения компактов до комнатной температуры соль вымывали горячей водой. Затем пористые образцы спекали в атмосфере водорода без потока в течение 1.5 ч при температуре 950°С.

Циклическую редокс-обработку (5 циклов) спеченных образцов пористого никеля проводили поочередно в атмосферном воздухе и в водороде при избыточном давлении 0.06 МПа без потока. Продолжительность каждой из стадий окисления и восстановления (полуциклов) составляла 1 ч. Пористые образцы дегазировали путем откачки газа из кварцевой трубки до технического вакуума перед каждой стадией окисления и восстановления для замены газовой атмосферы. Процесс редокс-обработки проводился при постоянной температуре 750°С без охлаждения печи между полуциклами. Исключение промежуточных стадий охлаждения-нагрева образцов с характерной скоростью ~10 град мин<sup>-1</sup> позволило значительно сократить общее время циклической редокс-обработки.

Исследование морфологии пористых образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss Ultra Plus (Carl Zeiss, Германия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA Energy 350 XT (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав и кристаллическую структуру определяли на дифрактометре Дифрей-401 (Scientific Instruments, Россия), работающем на Cr $K_{\alpha}$ -излучении с длиной волны  $\lambda = 2.2909$  Å.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный пористый материал – спеченный порошковый никель (рис. 1а), состоял из округ-



Рис. 1. Морфология спеченных частиц в исходном никелевом образце (а) и после окисления на пятом редокс-полуцикле (б).

лых гладких частиц, соединенных между собой шейками. После окисления на пятом редокс-полуцикле морфология поверхности частиц значительно изменилась. Поверхность стала шероховатой, была покрыта плотно упакованными нанокристаллитами оксида никеля и включала нанопоры (рис. 16). ЭДС-анализ различных областей показал наличие Ni и O, причем содержание O (49.3–52.7 ат. %) указывало на окисление поверхностного слоя до NiO.

Детальные изображения (в разном масштабе) поверхности излома пористого образца после восстановления на пятом редокс-полуцикле приведены на рис. 2. На снимках можно различить три типа пор – макропоры, микропоры и нанопоры. Макропоры, показанные на снимках с малым увеличением, являются отрицательными репликами частиц NaCl и имеют размеры 300-400 мкм. Микропоры с типичным размером ~10 мкм представляют собой межчастичную пористость. Нанопоры диаметром от 10 до 200 нм, видимые на поверхности частиц при больших увеличениях, составляют внутричастичную пористость. Количество нанопор увеличилось по сравнению с окисленным образцом. Заметно также, что некоторые выходящие на поверхность нанопоры зарастают в результате диффузионного переноса атомов никеля при высокой температуре. Поверхность спеченных частиц после восстановления приобретала бугристый рельеф. Такие частицы можно охарактеризовать морфологией малины [17]. Составляющие поверхность бугорки имеют округлую форму и размеры ~200-400 нм. Следует отметить, что округлые бугорки создают площадь, которая в ~2 раза превышает площадь гладкой поверхности:  $(2\pi r^2)/(\pi r^2) = 2$ , где r - paдиус бугорка.

Поверхность восстановленного никеля, наблюдаемая на изломах образцов с помощью СЭМ, не отражает полностью всю пространственную архитектуру пористого материала. Как морфология поверхности, так и внутреннее строение спеченных частиц изменяются со временем в процессе циклической редокс-обработки. Образующуюся пористую структуру под поверхностью в глубине материала можно обнаружить на разрушенных частицах никеля и на шлифах образцов.

На рис. За показана разрушенная частица на изломе восстановленного образца, и видно, что под тонким плотным поверхностным слоем нахолится пористый подслой с ячеистой структурой. СЭМ-изображение шлифа окисленного образца приведено на рис. 36. Созданная структура Ni-NiO может быть отнесена к типу "ядро-оболочка". Покрытые оксидными оболочками ядра частиц никеля соединены между собой шейками и образуют непрерывный металлический каркас. Толщина поверхностного оксидного слоя на никелевых частицах зависит от их положения в пористом теле. Частицы, расположенные внутри стенок макропористого образца, имеют тонкие оксидные оболочки. Развитая микропористая ячеистая структура NiO образуется на частицах, граничаших с макропорами. Происхожление пористой ячеистой структуры связано с эффектом Киркендалла.

Существенно, что вырастающие при окислении на поверхности никелевых ядер оксидные оболочки заполняют микропоры между частицами. При последующем восстановлении это приводит к коалесценции соседних частиц никеля и значительному укрупнению структуры после циклической редокс-обработки по сравнению с исходным образцом (рис. 1, 2).

Рентгенограммы двух образцов, полученных на стадиях окисления и восстановления пятого редокс-цикла, представлены на рис. 4. Дифракционные пики окисленного образца соответствуют фазам NiO и Ni (рис. 4, *I*). Четыре дифракционных пика при 56.43°, 66.22°, 101.43° и 130.94°



Рис. 2. СЭМ-изображения при разных увеличениях излома восстановленного образца на пятом редокс-цикле.



Рис. 3. СЭМ-изображения излома восстановленного (а) и шлифа окисленного (б) образцов, полученных на пятом редокс-цикле.

соответствуют кристаллическим плоскостям (111), (200), (220) и (311) кубической фазы NiO. Три интенсивных дифракционных пика при  $68.27^{\circ}$ ,  $80.82^{\circ}$  и 133.31° соответствуют (111), (200) и (220) плоскостям гранецентрированного кубического Ni. На рентгенограмме восстановленного образца присутствуют только три пика металлического никеля (рис. 4, 2), что указывает на его полное восстановление. Постоянные решетки были определены как a = 4.179 Å для структур NiO и a = 3.526 Å для Ni. Характерный размер кри-

сталлитов, рассчитанный по ширине областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения, составил 34.4 нм для Ni и 25.7 нм для NiO в частично окисленном образце. В восстановленном образце размер кристаллитов никеля равен 27.5 нм. На основании сравнения интенсивностей пиков Ni и NiO окисленного образца содержание Ni оценивалось в ~70.0 мас. %.

Состав пористого никеля после окисления определяли также взвешиванием по привесу, обусловленному присоединением атомов кислорода к ни-

келю. В частично окисленном образце, как следует из уравнения реакции Ni +  $1/2O_2 = NiO$ , массовая доля NiO составляет  $w_{\text{NiO}} = (\Delta m/m)(M_{\text{NiO}}/M_{\text{O}})$ , где m — масса окисленного образца,  $\Delta m$  — разница масс образца после окисления и восстановления (привес),  $M_{\rm NiO} = 74.69$  и  $M_{\rm O} = 16.00$  – молекулярная и атомная массы оксида никеля и кислорода соответственно. В частности, взвешивание одного из образцов, обработанных на пятом редоксцикле, дало следующие результаты: массы 1.2322 и 1.3174 г после стадий восстановления и окисления соответственно, привес – 0.0852 г, что соответствует массовой доле оксида никеля w<sub>NiO</sub> = = 0.302. Состав окисленного пористого образца в процентном выражении (~69.8 мас. % Ni и ~30.2 мас. % NiO) с хорошей точностью совпадает с результатами рентгенофазового анализа.

Выбранный температурно-временной режим циклической редокс-обработки позволил создать после стадии отжига на воздухе пористый материал Ni–NiO со структурой "ядро–оболочка". Трехмерный никелевый каркас придает такому материалу механическую устойчивость, тепло- и электропроводность. В частности, благодаря металлическому каркасу изменение линейных размеров образцов в процессах окисления-восстановления минимально и не превышает  $\pm 3\%$ , поскольку происходит разбухание или усадка только тонких оксидных оболочек стенок. Для сравнения заметим, что спекание в водороде пористых структур на основе порошков NiO приводит к значительной линейной усадке ~50% главным образом из-за уменьшения молярного объема при превращении NiO  $\rightarrow$  Ni [16].

Пористость никелевых образцов после редокс-обработки измерялась методом гидростатического взвешивания и составила 82.0 ± 0.3%. Гидравлическую проницаемость определяли из уравнения Дарси—Форхгеймера [18] и экспериментально измеренных в разные моменты времени скоростям жидкости (воды) и перепадам давления в образце на лабораторной установке, работающей по принципу падающего напора. Проницаемость восстановленных никелевых образцов составляла ~1.0 × 10<sup>-10</sup> м<sup>2</sup> (100 Дарси).

Образование разных типов внутричастичной пористости — пор Киркендалла и нанопор — обусловлено несколькими механизмами. Известно, что окисление никеля начинается с образования на поверхности металла тонкого нанометрового слоя оксида, который становится препятствием для проникновения кислорода вглубь материала. Через кристаллическую решетку NiO могут диффундировать как атомы диссоциированного кислорода, так и атомы никеля из объема металла. Расчет с использованием приведенных в [19] аррениусовских зависимостей коэффициентов диффузии никеля и кислорода в NiO при температуре



**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов после окисления (*1*) и восстановления (*2*) на пятом редокс-цикле.

750°С дает значения  $D_{\rm Ni}^{\rm NiO} = 5.47 \times 10^{-19} \ {\rm m}^2 \ {\rm c}^{-1}$  и  $D_{0}^{\text{NiO}} = 2.91 \times 10^{-21} \text{ м}^2 \text{ c}^{-1}$ . Поскольку коэффициент диффузии никеля  $D_{\rm Ni}^{\rm NiO}$  на несколько поряд-ков превышает коэффициент диффузии кислорода  $D_{\rm O}^{\rm NiO}$ , происходит преимущественный перенос атомов Ni из металла через слой NiO наружу к границе с газом, где протекает реакция окисления и рост оксидного слоя. Переход атомов никеля в оксидный слой на границе Ni/NiO сопровождается генерацией вакансий, которые диффундируют вглубь металла (эффект Киркендалла) [10]. При достижении пересыщения вакансии конденсируются, образуя пустоты на начальном этапе – нанопоры. Рост пор происходит за счет поглошения вновь образованных вакансий. а также в результате поглощения мелких пор крупными по механизмам оствальдовского созревания [20] и миграции-коалесценции [21]. Процесс роста крупных пор за счет мелких энергетически выгоден, т.к. при этом происходит уменьшение суммарной площади поверхности пустот.

Реакция восстановления оксида никеля водородом протекает внутри материала на границе Ni/NiO. Уменьшение молярного объема от 10.97 ×  $\times 10^{-6}$  м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> для NiO до 6.58 ×  $10^{-6}$  м<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> для Ni сопровождается усадкой и формированием нанопор, соединяющих образованные при окислении поры Киркендалла с поверхностью. В результате образования открытых внутричастичных пор становится возможным проникновение молекулярных газов O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> и химические превращения смещаются в объем материала, поэтому процесс циклической редокс-обработки приводит к необратимым изменениям структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения циклической окислительно-восстановительной постобработки бипористого никеля, спеченного с использованием порообразователя, созланы проницаемые металлические никелевые и керамические никель-оксидные материалы с развитой поверхностью и многоуровневой иерархической пористостью. Эти материалы содержат поры разной природы четырех типов: (а) макропоры, остающиеся после удаления порообразователя: (б) межчастичные микропоры: (в) образующиеся при окислении поры Киркендалла и (г) нанопоры, сформированные на стадии восстановления. После окисления на воздухе получен пористый материал Ni-NiO со структурой "ядро-оболочка". Трехмерный никелевый каркас придает такому материалу механическую устойчивость, тепло- и электропроводность, а наноструктурированная оксидная оболочка – каталитическую активность. Последующая обработка в среде водорода приводит к образованию высокоразвитой нанопористой поверхности частиц из округлых наноразмерных бугорков с морфологией малины. Созданные иерархически пористые материалы имеют потенциал применения в качестве электродов в катализе и энергосберегающих технологиях.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00328-21-00 при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00960).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kirillov V.A., Fedorova Z.A., Danilova M.M., Zaikovskii V.I., Kuzin N.A., Kuzmin V.A., Krieger T.A., Mescheryakov V.D. // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 401. P. 170–175. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.018
- Singh H., Saxena P., Puri Y.M. // CIRP J. Manuf. Sci. Technol. 2021. V. 33. P. 339–368. https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.03.014
- Trogadas P., Ramani V., Strasser P., Fuller T.F., Coppens M.O. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 122–148. https://doi.org/10.1002/anie.201506394
- Alnarabiji M.S., Tantawi O., Ramli A., Zabidi N.A.M., Ghanem O.B., Abdullah B. // Renew. Sust. Energy Rev. 2019. V. 114. 109326. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109326
- Schwieger W., Machoke A.G., Weissenberger T., Inayat A., Selvam T., Klumpp M., Inayat A. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 3353–3376. https://doi.org/10.1039/C5CS00599J
- Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. // J. Manuf. Sci. Eng. 2017. V. 139. P. 050802. https://doi.org/10.1115/1.4034440

- 7. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. // ДАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 436–440. https://doi.org/10.31857/S0869-56524844436-440
- Gnedovets A.G., Zelensky V.A., Ankudinov A.B., Shustov V.S., Alymov M.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1942. P. 012019. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012019
- Atwater M.A. // Met. Powder Rep. 2019. V. 74. P. 251– 254. https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.01.004
- Faes A., Hessler-Wyser A., Zryd A., Van herle J. // Membranes. 2012. V. 2. P. 585–664. https://doi.org/10.3390/membranes2030585
- Nakamura R., Lee J.G., Mori H., Nakajima H. // Philos. Mag. 2008. V. 88. P. 257–264. https://doi.org/10.1080/14786430701819203
- Xiang W., Dong Z., Luo Y., Zhao J., Wang J.O., Ibrahim K., Zhan H., Yue W., Guo H. // Materials. 2019. V. 12. P. 805. https://doi.org/10.3390/ma12050805
- Wang Z., Yan Y., Chen Y., Han W., Liu M., Zhang Y., Xiong Y., Chen K., Lv Z., Liu M. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 20709–20719. https://doi.org/10.1039/C7TA04293K
- Chen C., Wang S., Peng Z., Ao G. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 11231–11238. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01468-w
- Kharchenko Y., Blikharskyy Z., Vira V., Vasyliv B., Podhurska V. // Appl. Nanosci. 2020. V. 10. P. 4535– 4543. https://doi.org/10.1007/s13204-020-01391-1
- Kenel C., Geisendorfer N.R., Shah R.N., Dunand D.C. // Addit. Manuf. 2021. V. 37. 101637. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101637
- Jae W., Song J., Hong J.J., Kim J. // J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 957–966. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.192
- *Zhu P., Wu Z., Zhao Y.* // Scripta Mater. 2019. V. 172.
  P. 119–124. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.019
- Xing F., Ta N., Zhong J., Zhong Y., Zhang L. // Solid State Ionics. 2019. V. 341. P. 115018. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115018
- Weinberg K., Böhme T., Müller W.H. // Comput. Mater. Sci. 2009. V. 45. P. 827–831. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.09.028
- Choi I.D., Matlock D.K., Olson D.L. // Mater. Sci. Eng., A. 1990. V. 124. P. L15–L18. https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90161-U

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 511 2023

# REDOX NANOSTRUCTURING OF BIPOROUS NICKEL (II) SINTERED USING A SPACE HOLDER

A. G. Gnedovets<sup>*a*,#</sup>, V. A. Zelenskii<sup>*a*</sup>, V. S. Shustov<sup>*a*</sup>, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: agg@imet.ac.ru

Permeable metallic nickel and ceramic nickel-oxide materials with nanostructured surface and multilevel hierarchical porosity were created by cyclic redox post-treatment of biporous nickel (II) consolidated in the sintering-dissolution process. Additional levels of intraparticle porosity – Kirkendall pores and shrinkage nanopores – were formed during the stages of high-temperature oxidation in air and reduction in hydrogen, respectively.

*Keywords:* redox treatment, powders, sintering, nickel (II), nickel oxide, hierarchical porosity, Kirkendall pores, nanopores