

ГИДРОЛИЗ СМЕСИ NiSO_4 И FeSO_4 В МИКРОКАПЛЯХ ИХ ВОДНОГО РАСТВОРА, НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ, И ПОЛУЧЕНИЕ ВАЗА-ПОДОБНЫХ МИКРОКАПСУЛ СО СТЕНКАМИ ИЗ ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА Ni(II) И Fe(III)

© 2022 г. В. П. Толстой*, А. А. Мелешко

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 190034 Россия
*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2021 г.

После доработки 3 ноября 2021 г.

Принято к печати 6 ноября 2021 г.

При нанесении микрокапель водного раствора смеси солей NiSO_4 (c 0.4 моль/л) и FeSO_4 (c 0.1 моль/л) на поверхность смеси растворов NaOH (c 1 моль/л) и NaBH_4 (c 0.5 моль/л) на границе раздела микрокапля–раствор происходит быстрый гидролиз солей никеля(II) и железа(II) с образованием открытых ваза-подобных микрокапсул диаметром 1–10 мкм и стенками толщиной 20–40 нм из двойного гидроксида Ni(II) и Fe(III) . Перенесением образовавшихся микрокапсул с поверхности раствора на поверхность никелевой фольги по методике вертикального лифта получали электроды – активные электрокатализаторы в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области, характеризующиеся перенапряжением 280 мВ и наклоном Тафеля 69.1 мВ/дек.

Ключевые слова: микрокапсулы, наноматериалы, электрокатализаторы, электролиз воды

DOI: 10.31857/S0044460X22020196

Гидролиз солей металлов лежит в основе многих способов получения наноразмерных гидроксидов металлов, в том числе методами осаждения [1, 2], золь-гель [3–5] и послойного синтеза [6], взаимодействия на границе раздела раствор соли металла–газообразный реагент [7, 8] и т. д. Особое значение имеют способы, позволяющие получать гидроксиды металлов с прогнозируемой морфологией. Предложен способ синтеза закрытых полых микрокапсул размером в несколько сотен нанометров со стенками из Zr(OH)_4 при гидролизе микрокапель спиртового раствора $\text{Zr(OC}_3\text{H}_7)_4$ на поверхности водного раствора NH_4OH с последующим полным погружением таких микрокапель в раствор [9]. Создание нано- и микроразмерных наноматериалов с подобной морфологией – важная задача препаративной химии, поскольку такие ма-

териалы проявляют новый набор функциональных свойств и служат основой для инкапсулирования различных веществ [10] при разработке, например, новых электродов для суперконденсаторов [11], различного типа электролизеров [12], сенсоров [13] и т. д.

Нами найдены условия синтеза так называемых открытых микрокапсул со стенками из двойного гидроксида никеля и железа с использованием реакций быстрого гидролиза солей металлов в микрокаплях их растворов, наносимых на поверхность щелочного раствора. Подобные микрокапсулы могут найти применение в составе электродов различных электрохимических устройств. Можно было ожидать, что они формируются при протекании быстрого гидролиза на границе раздела микрокапля–раствор в первый момент погружения

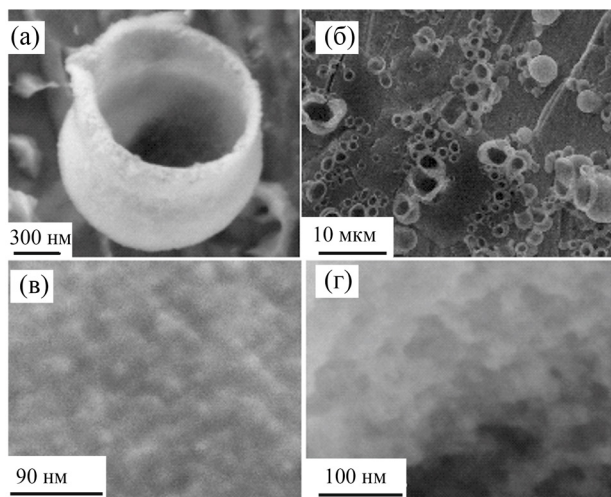


Рис. 1. Электронные микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии микрокапсул, нанесенных на поверхность никелевой фольги. (а, б) – общий вид микрокапсул, (в) – внешняя поверхность микрокапсулы, (г) – внутренняя поверхность микрокапсулы.

микрокапли раствора соли в раствор щелочи. Микрокапсулы остаются на границе раздела щелочь–воздух без погружения в раствор щелочи. Раствор смеси солей NiSO_4 и FeSO_4 при соотношении их концентраций 4:1 распыляли в виде аэрозоля на поверхность раствора NaOH с помощью ультразвуковой установки. Соотношение исходных солей 4:1 было выбрано в связи с тем, что подобное соотношение металлов ожидалось и в составе по-

лучаемого двойного гидроксида никеля и железа. Именно для двойного гидроксида никеля и железа такого состава ранее были получены минимальные значения перенапряжения в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области [14, 15].

В результате гидролиза раствора смеси солей NiSO_4 и FeSO_4 в микрокаплях, распыляемых на поверхность раствора щелочи в течение 8 мин, на поверхности образуются открытые ваза-подобные микрокапсулы размером 1–10 мкм (рис. 1а, б). Внешняя поверхность микрокапсул состоит преимущественно из сферических наночастиц размером 10–20 нм (рис. 1в), а внутренняя, наряду с подобными наночастицами, содержит планарные частицы с латеральным размером до 50 нм (рис. 1г).

Исследование стенок микрокапсул методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2а) подтвердило указанные размеры наночастиц. Кроме того, анализ микрофотографий, сделанных в режиме высокого разрешения, позволил установить, что наночастицы имеют кристаллическую структуру (рис. 2б). Получить прямую информацию о межплоскостных расстояниях не удалось из-за появления эффектов так называемого муара. Однако исследование методом дифракции электронов указывает на то, что такие нанокристаллы характеризуются межплоскостными расстояниями 0.235, 0.200, 0.170, 0.140, 0.120 и 0.100 нм (рис. 2в). Эти величины близки к межплоскостным расстояниям в $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ с тригональной кри-

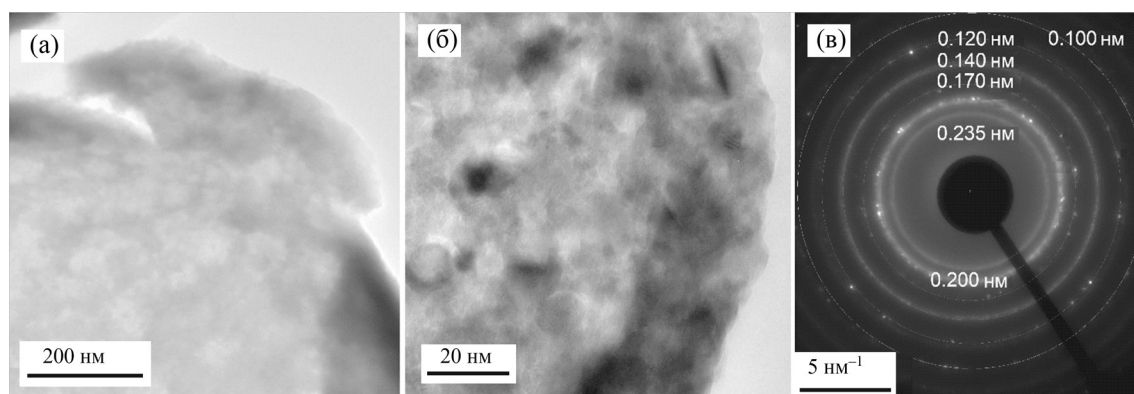


Рис. 2. Электронные микрофотографии стенки микрокапсулы, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (а) и высокого разрешения (б). Изображение дифракционной картины электронов, полученное методом электронографии (в).

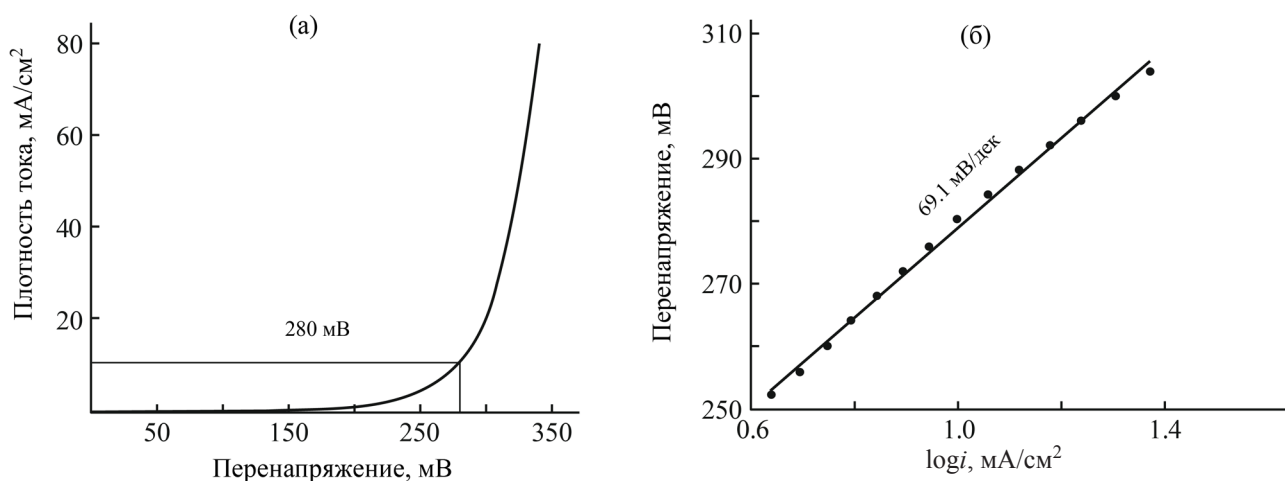


Рис. 3. Поляризационная кривая (а) и значение наклона Тафеля (б) для электрода на основе никелевой фольги с микрокапсулами двойного гидроксида никеля и железа на поверхности.

сталлической структурой и точечной группой $\bar{3}m$ [16].

Соотношение концентраций атомов никеля и железа (3.7) в составе стенок определено методом рентгеноспектрального микроанализа. Полученная величина близка к соотношению их концентраций в исходном растворе. Как следует из результатов исследования микрокапсул методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, в составе слоя присутствуют атомы никеля, железа и кислорода, причем положение пика $\text{Fe}2p_{3/2}$ электронов по энергии соответствует 712.4 эВ. Это свидетельствует о степени окисления катионов железа 3^+ [17]. По-видимому, в процессе синтеза или при выдерживании полученных образцов на воздухе происходит окисление катионов Fe(II) . Важно, что доля атомов натрия, серы и бора, которые могли бы включаться в состав двойного гидроксида металлов, не превышает нескольких процентов, и это указывает на эффективность отмывания образца от побочных продуктов реакции. По данным исследования микрокапсул методом ИК Фурье-спектроскопии диффузного отражения, вещество стенок микрокапсул характеризуется широкой полосой поглощения валентных колебаний связей M-O с максимумом при 630 см^{-1} , что, в соответствии с результатами работы [18], позволяет сделать вывод об образовании слоистого двойного гидроксида никеля и железа.

С учетом полученных результатов можно констатировать, что при попадании микрокапли раствора смеси солей NiSO_4 и FeSO_4 на поверхность 1 М. раствора щелочи происходит их быстрый гидролиз с образованием на границе раздела капли и раствора щелочи наночастиц двойного гидроксида никеля и железа. Эти наночастицы формируют достаточно прочные стенки микрокапсулы. На этой стадии возникает своеобразная полусферическая *микролодка*, у которой стенки состоят из наночастиц и погружены в раствор щелочи. В верхней части такая *микролодка* открыта, поскольку в первый момент времени отсутствует контакт катионов никеля и железа в верхней части микрокапли со щелочью, их взаимодействия в этой части капли не происходит, и таким образом формируются открытые микрокапсулы с ваза-подобной морфологией.

После сравнительно быстрого формирования пористой стенки микрокапсулы наступает стадия диффузии ионов, выравнивание их концентраций внутри и снаружи капсулы и сравнительно медленный рост нанокристаллов двойного гидроксида на поверхности стенки капсулы с внутренней стороны. По нашему мнению, на этой стадии на внутренней поверхности образуются нанокристаллы двойного гидроксида с планарной морфологией и своеобразный ободок в верхней части микрокапсулы (рис. 1а). На внешней стенке такой миро-

капсулы возможно образование микропузырьков водорода, который выделяется на поверхности наночастиц гидроксида никеля и железа в результате взаимодействия с водой анионов BH_4^- , и эти микропузырьки, возможно, удерживают микрокапсулы от погружения в раствор щелочи. Размер полученных микрокапсул соответствует размеру микрокапель в аэрозоле, генерируемом используемой установкой, что подтверждает последовательность химических процессов формирования микрокапсул.

После переноса микрокапсул на никелевую фольгу на ее поверхности формируется массив из микрокапсул, задающих уникальный 3D рельеф поверхности. Полученные таким способом никелевые электроды проявляют активные электрокаталитические свойства в реакции выделения кислорода при электролизе воды в щелочной области (рис. 3). Например, для одного из образцов значение перенапряжения составило 280 мВ, а значение наклона Тафеля – 69.1 мВ/дек. Данная величина перенапряжения оказалась всего на несколько десятков милливольт выше, чем аналогичные значения, полученные для электрокатализаторов аналогичного состава, нанесенных на поверхность более дорогостоящего пеноникеля с развитой внутренней поверхностью и специально заданной 3D морфологией подложки [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никелевые электроды с покрытием из микрокапсул двойного гидроксида никеля(II) и железа(III). Реагентами для синтеза служили водные растворы $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ч), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ч), NaBH_4 (99.9%, ALDRICH) и NaOH (ХЧ). При приготовлении растворов навески реагентов растворяли в деионизованной воде и перемешивали не менее 30 мин. Для синтеза использовали смесь 0.4 М. раствора NiSO_4 и 0.1 М. раствора FeSO_4 , а также смесь 1 М. раствора NaOH и 0.5 М. раствора NaBH_4 . Для получения микрокапсул 2 мл смеси растворов солей никеля и железа заливали в емкость для распыления ультразвукового небулайзера A&DUN-231 с ультразвуковым генератором мощностью 10 Вт и частотой 2.5 МГц, а 3 мл щелочного раствора NaBH_4 – в плоскую емкость из фторопласта диаметром 3 см. Емкость

для распыления солей и фторопластовая емкость соединяли между собой Г-образной стеклянной трубкой с внутренним диаметром 15 мм и длиной 15 см, которая над фторопластовой емкостью имела коническое расширение диаметром до 6 см. Микрокапсулы получали при ультразвуковом распылении аэрозоля раствора смеси солей NiSO_4 и FeSO_4 над поверхностью смеси растворов NaOH и NaBH_4 . Продолжительность обработки аэрозолем от 2 до 20 мин. После завершения обработки аэрозолем образовавшиеся микрокапсулы с поверхности раствора смеси NaOH и NaBH_4 переносили на поверхность никелевой фольги по методике вертикального лифта, полученный образец электрода 3 раза промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при 60°C.

Электронные микрографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа ZeissMerlin и просвечивающего электронного микроскопа ZeissLibra 200. Состав вещества стенок микрокапсул определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью микрозонда Oxford Instruments X-Max 80, входящего в комплект просвечивающего электронного микроскопа. ИК Фурье-спектры микрокапсул, нанесенных на поверхность никелевой фольги, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном приставкой диффузного отражения.

Электрокаталитические свойства полученных электродов, состоящих из пластины никеля с нанесенным на нее слоем микрокапсул, изучали с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также анализа Тафеля на примере реакции выделения кислорода. Характеристики таких электродов измеряли с использованием потенциостата Elins P-20X8 и трехэлектродной ячейки. В качестве рабочего использовали электрод на основе фольги из никеля со слоем микрокапсул, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – соответственно платиновую фольгу и хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в 1 М. водном растворе КОН при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью сканирования 10 мВ/с. Электрохимические измерения проводили с IR компенсацией. Для расчета перенапряжения использовали уравнение Нернста.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Толстой Валерий Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3857-7238>

Мелешко Александра Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7010-5209>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Нанотехнологии» и «Физические методы исследования поверхности» Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов, а также Н.И. Владимировой (Санкт-Петербургский государственный университет) за участие в первых экспериментах по синтезу микрокапсул и М.В. Каневой (Санкт-Петербургский государственный университет) за выполненные исследования электрокаталитических свойств синтезированных микрокапсул.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00370-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi M., Min X., Ke Y., Lin Z., Yang Z., Wang S., Peng N., Yan X., Luo S., Wu J., Wei Y. // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 752. P. 141930. doi 10.1016/j.scitotenv.2020.141930
2. Бережная М.В., Перов Н.С., Альмяшева О.В., Миттова В.О., Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Дружинина Л.В., Алехина Ю.А. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 3. С. 458; Berezhnaya M.V., Perov N.S., Almjashveva O.V., Mittova V.O., Nguyen A.T., Mittova I.Y., Druzhinina L.V., Alekhina Y.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. P. 480. doi 10.1134/S1070363219030198
3. Shilova O.A. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2020. Vol. 95. P. 599. doi 10.1007/s10971-020-05279-y
4. Gurenko V.E., Gulina L.B., Tolstoy V.P. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92. P. 342. doi 10.1007/s10971-019-04949-w
5. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 7. С. 1101; Olenin A.Y., Lisichkin G.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. P. 1451. doi 10.1134/S1070363219070168
6. Popkov V.I., Tolstoy V.P. // *Surf. Coat. Technol.* 2021. Vol. 409. N 126914. P. 1. doi 10.1016/j.surfcoat.2021.126914
7. Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovev A.A., Gurenko V.E., Huang G., Mei Y. // *Prog. Nat. Sci.* 2020. Vol. 30. N 3. P. 279. doi 10.1016/j.pnsc.2020.05.001
8. Tolstoy V.P., Vladimirova N.I., Gulina L.B. // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29. N 6. P. 713. doi 10.1016/j.mencom.2019.11.039
9. Arcelli L., Swinerd V., Fletcher J., Mann S. // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. N 3. P. 503. doi 10.1021/cm0621951
10. Лапина А.А., Хахин С.Н., Одинцова О.И., Владимирцева Е.Л., Авакова Е.О. // *Рос. хим. ж.* 2018. Т. 62. № 3. P. 23; Lipina A.A., Khakhin S.N., Odintsova O.I., Vladimirtseva E. L., Avakova E.O. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. P. 1781. doi 10.1134/S1070363220090315
11. Sun Z., Han Z., Liu H., Wu D., Wang X. // *Renew. Energ.* 2021. Vol. 174. P. 557. doi 10.1016/j.renene.2021.04.089
12. Xu H., Shan C., Wu X., Sun M., Huang B., Tang Y., Yan C.-H. // *Energy Environ. Sci.* 2020. Vol. 13. P. 2949. doi 10.1039/D0EE02113J
13. Cao Y., Yuan X., Wang X., Li W., Yang H. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 342. P. 117497. doi 10.1016/j.molliq.2021.117497
14. Wan L., Wang P. // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. Vol. 46. N 12. P. 8356. doi 10.1016/j.ijhydene.2020.12.061
15. Liao F., Zhao X., Yang G., Cheng Q., Mao L., Chen L. // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 872. P. 159649. doi 10.1016/j.jallcom.2021.159649
16. Kazimirov V.Yu., Smirnov M.B., Bourgeois L., Guerlou-Demourgues L., Servant L., Balagurov A.M., Natkaniec I., Khasanova N.R., Antipov E.V. // *Solid State Ionics.* 2010. Vol. 181. P. 1764. doi 10.1016/j.ssi.2010.10.002
17. Sriram B., Baby J. N., Wang S.-F., Ranjitha R., Govindasamy M., George M. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. N 48. P. 17772. doi 10.1021/acssuschemeng.0c06070
18. Sanati S., Rezvani Z. // *Ultrason. Sonochem.* 2018. Vol. 48. P. 199. doi 10.1016/j.ultsonch.2018.05.035
19. Tolstoy V.P., Kuklo L.I., Gulina L.B. // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 786. P. 198. doi 10.1016/j.jallcom.2019.01.324

Hydrolysis of NiSO_4 and FeSO_4 Mixture in Microdrops of Their Aqueous Solution Deposited on The Surface of An Alkali Solution and Obtaining Vase-Like Microcapsules with Walls of Ni(II) and Fe(III) Double Hydroxide

V. P. Tolstoy* and A. A. Meleshko

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia

**e-mail: v.tolstoy@spbu.ru*

Received October 28, 2021; revised November 3, 2021; accepted November 6, 2021

It was shown for the first time that when microdrops of an aqueous solution of a mixture of NiSO_4 (*c* 0.4 M.) and FeSO_4 (*c* 0.1 M.) salts are applied to the surface of a solution of a mixture of NaOH (*c* 1 M.) and NaBH_4 (*c* 0.5 M.), rapid hydrolysis of nickel(II) and iron(II) cations and the formation of open vase-like microcapsules with a diameter of 1–10 microns and walls 20–40 nm thick of Ni(II) and Fe(III) double hydroxide occurs at the microdroplet-solution interface. These microcapsules can be transferred from the surface of the solution to the surface of the nickel electrode using the vertical elevator technique. The study of the electrochemical properties of such electrodes showed that they are active electrocatalysts in oxygen evolution reaction during water electrolysis in alkaline medium and they are characterized, for example, by the overpotential value of 280 mV and Tafel slope of 69.1 mV/Dec.

Keywords: microcapsules, nanomaterials, electrocatalysts, water electrolysis