

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

К.В. Смирнова, А.А. Извекова, Д.А. Шутов, А.Н. Иванов, А.С. Манукян, В.В. Рыбкин

Кристина Валерьевна Смирнова (ORCID 0000-0001-8360-2346), Анна Алексеевна Извекова (ORCID 0000-0001-6965-3382), Дмитрий Александрович Шутов (ORCID 0000-0002-4662-4631), Александр Николаевич Иванов (ORCID 0000-0002-5207-7582), Анна Славиковна Манукян (ORCID 0000-0003-3944-3282), Владимир Владимирович Рыбкин (ORCID 0000-0001-7295-7803)*

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: rybkin@isuct.ru*

В работе представлены результаты по синтезу никельсодержащих частиц из растворов нитрата никеля под действием тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. Воздействие разряда на раствор приводит к образованию коллоидной взвеси в анодной части ячейки с дальнейшим образованием агломератов и выпадением в осадок на дно ячейки. Состав и структура поверхности получаемых порошков изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, анализа Брунауэра–Эммета–Теллера, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и термогравиметрического анализа. По результатам динамического рассеяния света частицы в растворе имеют два характерных размера порядка 73,5 нм и 1,2 мкм. Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе, показали, получаемые порошки имеют хорошо развитую зернистую структуру. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал наличие ярко выраженных рефлексов, которые свидетельствуют о кристалличности структуры синтезированного порошка. Расшифровка показала, что это гидроксид никеля β -типа. Элементарный состав поверхности, полученный с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, показал наличие азота в образце. Следовательно, порошки имеют сложный состав и представляют собой смесь гидроксида и гидроксонитрата с соотношением $0,8 \text{ Ni(OH)}_2 : 0,2 \text{ Ni(OH)NO}_3$. Термогравиметрический анализ подтверждает данные, полученные с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Высокотемпературная обработка полученных порошков приводит к образованию оксида никеля β -типа. Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера по адсорбционной ветви в интервале относительных давлений 0,05–0,20, общий объем пор (V_n) и распределение пор по размерам – по десорбционной ветви в интервале 0,40–0,99.

Ключевые слова: газовый разряд, жидкий анод, нитрат никеля, порошок, анализ

PRECIPITATION OF NICKEL-CONTAINING PARTICLES FROM NICKEL NITRATE SOLUTIONS UNDER THE ACTION OF A DIRECT CURRENT GLOW DISCHARGE

K.V. Smirnova, A.A. Izvekova, D.A. Shutov, A.N. Ivanov, A.S. Manukyan, V.V. Rybkin

Kristina V. Smirnova (ORCID 0000-0001-8360-2346), Anna A. Izvekova (ORCID 0000-0001-6965-3382), Dmitry A. Shutov (ORCID 0000-0002-4662-4631) Alexander N. Ivanov (ORCID 0000-0002-5207-7582), Anna S. Manukyan (ORCID 0000-0003-3944-3282), Vladimir V. Rybkin (ORCID 0000-0001-7295-7803)*

Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: rybkin@isuct.ru*

In this paper we present the results on the synthesis of nickel-containing particles from solutions of nickel nitrate under the action of a DC glow discharge at atmospheric pressure in air. The interaction of the plasma with the solution leads to the formation of a colloidal suspension in the anode part of the cell, followed by the formation of agglomerates and precipitation to the bottom of the cell. The composition and surface structure of the resulting powders were studied using scanning electron microscopy, Brunauer–Emmett–Teller analysis, X-ray diffraction analysis, X-ray energy-dispersive spectroscopy, and thermogravimetric analysis. According to the results of dynamic light scattering, particles in solution have two characteristic sizes of the order of 73.5 nm and 1.2 μm. Images obtained on a scanning electron microscope showed that the resulting powders have a well-developed granular structure. X-ray phase analysis of the obtained samples showed the presence of clearly defined reflections, which indicate the crystallinity of the structure of the synthesized powder. Decoding showed that it is β-type nickel hydroxide. The elemental composition of the surface obtained using X-ray energy-dispersive spectroscopy showed the presence of nitrogen in the sample. Therefore, the powders have a complex composition and are a mixture of hydroxide and hydroxonitrate with a ratio of 0.8 Ni(OH)₂ : 0.2 Ni(OH)NO₃. Thermogravimetric analysis confirms the data obtained using X-ray energy dispersive spectroscopy. High-temperature treatment of the obtained powders leads to the formation of β-type nickel oxide. The specific surface area (Ssp) was calculated using the Brunauer–Emmett–Teller method from the adsorption branch in the range of relative pressures of 0.05–0.20; the total pore volume (Vp) and pore size distribution were calculated from the desorption branch in the range of 0.40–0.99.

Key words: gas discharge, liquid anode, nickel nitrate, powder, analysis

Для цитирования:

Смирнова К.В., Извекова А.А., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Плазменно-растворный синтез никельсодержащих порошков под действием тлеющего разряда постоянного тока. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 112–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6743.

For citation:

Smirnova K.V., Izvekova A.A., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Precipitation of nickel-containing particles from nickel nitrate solutions under the action of a direct current glow discharge. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 112–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6743.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные частицы оксида никеля обладают рядом уникальных свойств. Это позволяет использовать его в производстве солнечных батарей [1], сенсоров для контроля содержания сероводорода и метана в атмосфере [2, 3], а также биосенсоров ацетилхолина [4] и глюкозы [5], электрохромных устройств [6], керметных электродов для высокотемпературных электрохимических устройств [7], анодов для Li-ионных батарей [8], суперконденсаторов [9], магнитных наноматериалов [10, 11], катализаторов нефтехимии (в процессах обессеривания, дехлорирования, синтезе Фишера-Тропша, в частности, для получения спиртов, парового риформинга метана) [12–16], адсорбентов тяжелых металлов [17], в процессе электрохимического разложения воды [18], для получения антиферромагнитных покрытий и полупроводниковых слоев р-типа [19].

На данный момент для получения оксида никеля используют ряд классических методов, та-

ких как золь-гель метод [20], синтез с помощью поверхностно-активных веществ [21], термическое разложение [22], синтез с помощью полимерной матрицы [23] и пиролиз с распылением [24]. Большинство из этих методов синтеза NiO являются многоступенчатыми, дорогостоящими и требуют больших энергозатрат и сложного оборудования.

Перспективным альтернативным методом получения оксидных порошков, в частности, никеля, является плазмохимический метод [25, 26]. Данный метод продемонстрировал свою надежность в получении цинк- [27], кадмий- [28], медь- [29], железо- [30, 31] и марганецсодержащих [32] частиц.

В этой статье мы описываем простой метод получения дисперсных никельсодержащих частиц из растворов нитрата никеля под действием тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе. Свойства полученных частиц охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, рентгенов-

ской энергодисперсионной спектроскопии, динамического рассеяния света и Брунауэра–Эммета–Теллера анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления растворов использовали кристаллогидраты нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 50 ммоль/л и дистиллированную воду. Плазменно-растворная ячейка представляет собой H-образную электрохимическую ячейку с электродами, вынесенными в газовую фазу. Подробнее с методикой эксперимента и видом ячейки можно ознакомиться в работе [28]. Ток разряда составлял 40 мА. Время обработки растворов составляло 10 мин. После 10 мин коллоидная взвесь собиралась и центрифугировалась в течении 15 мин на 15000 об/мин. После этого полученный порошок сушился в течении 24 ч при температуре 50 °С для дальнейшего анализа.

Микрофотографии поверхности были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3SBH с приставкой рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭС) Aztec EDS. Рентгеноструктурный анализ (РФА) проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М (CuK α -излучение). Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) выполнялись на приборе STA 449 F1 Jupiter в диапазоне температур (30-900) °С при скорости нагрева 5 °С/мин. Эффективный радиус полученных частиц определяли методом динамического рассеивания света (ДРС) на приборе Photocor Compact-Z (Россия). Изменение водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала (Е) проводили с применением иономера И-160 МИ (ООО «Измерительная техника»), где в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Значения Е приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Удельную поверхность исследуемых порошков определяли с помощью БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) - анализатора: анализатор удельной поверхности и пористости динамического типа; станция термотренировки образцов «Sorbi».

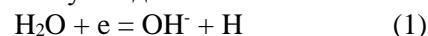
Исследования получаемых частиц условно можно разделить на три этапа. Первый, исследования в жидкой фазе сразу после плазменной обработки (ДРС, кинетика изменения pH). Второй, после центрифугирования и сушки (СЭМ, РФА, ТГА, БЭТ). Последний этап исследования проводили после высокотемпературной обработки порошков,

которую проводили при температуре 600 °С в течении 1 ч на воздухе, и включает в себя те же методы исследования, что и на втором этапе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие газового разряда на изумрудно-зеленый водный раствор нитрата никеля приводит к образованию плотной светло-зеленой суспензии на глубину около 1-1,5 см от границы раздела плазма-раствор. Со временем суспензия начинает распространяться вглубь раствора, и коллоидные частицы образуют более крупные агломераты, которые начинают выпадать в осадок. Начало образование гидроксидов никеля для концентрации 0,01 моль происходит при pH 7,7. В нашем случае образование осадка начинается при pH \approx 6. На рис. 1 приведена кинетика изменения pH. Следует отметить, что измеряемый pH является усредненным по всему объему раствора, однако, известно, что концентрация сольватированных электронов в тонком приповерхностном слое достигает 1 ммоль/л.

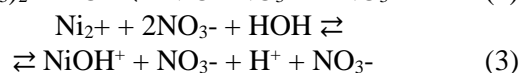
Хорошо известно, что поверхность раствора подвергается активной бомбардировке электронами и отрицательными ионами. При этом в жидком аноде наиболее вероятный процесс – это восстановление молекул воды:



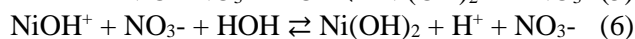
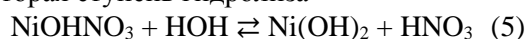
Далее идет образование основных малорастворимых солей никеля 2+ (гидроксонитратов) и возможно образование гидроксида никеля 2+ в результате смещения процессов гидролиза исходной соли.

Соли нитрата никеля хорошо растворимы в воде и подвержены гидролизу. Гидролиз идет по катиону Ni^{2+} с образованием кислой среды.

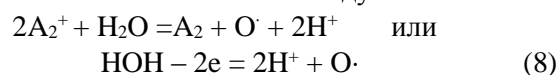
Первая ступень



Вторая ступень гидролиза



В катодной ячейке из плазмы идет активная бомбардировка раствора положительными ионами, ускоренными большим катодным падением потенциала, ионы активно окисляют воду:



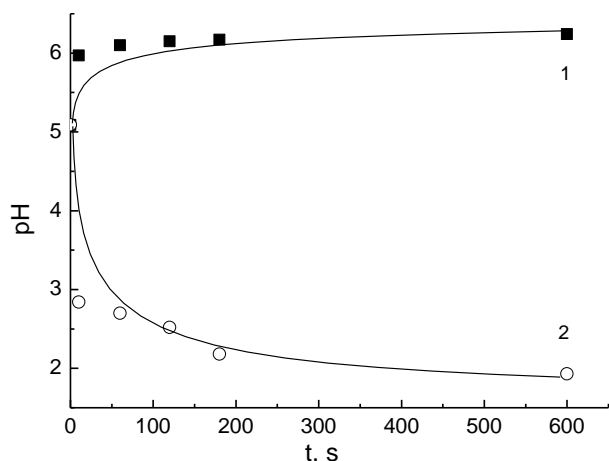


Рис. 1. Изменения pH раствора в 1-жидком аноде и 2- жидком катоде

Fig. 1. Kinetics of solution acidity in A-cell (1) and C-cell (2)

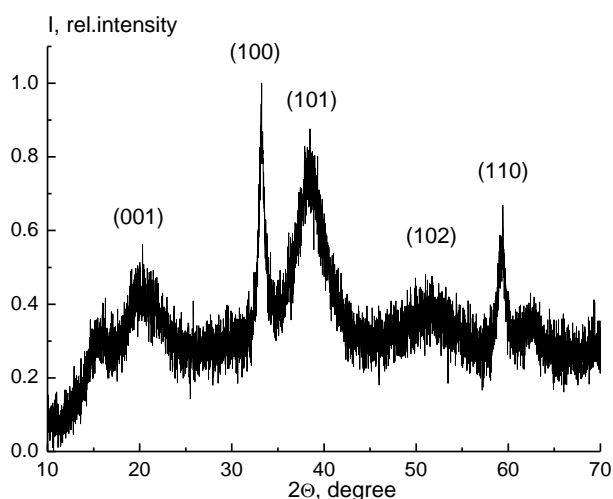


Рис. 2. Рентгенограмма получаемого порошка гидроксида никеля

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the annealed powder. Final product of annealing is crystalline β -Ni(OH)₂

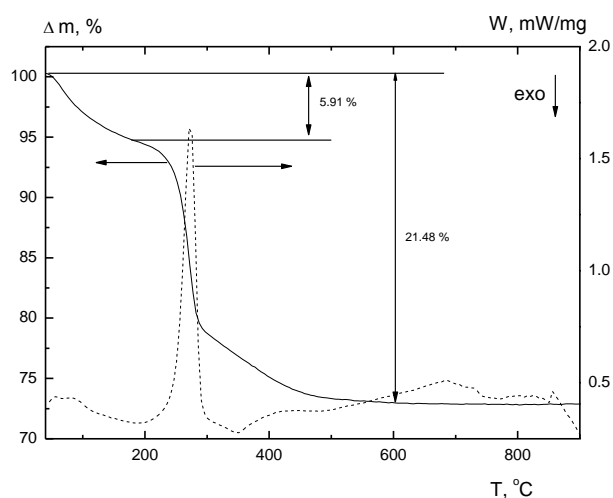


Рис. 3. Термогравиметрические (ТГА) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые

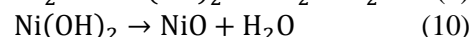
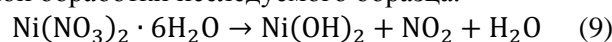
Fig. 3. Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of calcination of powders

Атомарный кислород может вступать в реакцию с водой, образуя пероксид водорода либо молекулярный кислород. Среда закисляется прямо пропорционально току, протекаемому через раствор. Процессы образования нерастворимых соединений никеля в катодной ячейке менее вероятны, так как среда сильно кислая.

На рис. 2 показана дифракционная рентгенограмма порошка в исходном состоянии после сушки перед прокаливанием. Рентгеноструктурный анализ показал, что порошок идентифицируется как типичный гидроксид никеля β -типа (Ni(OH)₂) [33]. Кристаллическая структура β -Ni(OH)₂ является гексагональной и может легко образовывать нано-хлопья или наноллисты [34]. Рентгенограмма показала «пилообразные» рефлексы, все вершины широкие. Уширение дифракционных пиков рентгенограммы может быть связано с уменьшением размеров зерен или микроструктурными искажениями [35]. Эти «пилообразные» рефлексы типичны для турбостратных фаз, которые упорядочены в двух измерениях, но их слои ориентировочно неупорядочены [36].

Результаты термогравиметрического анализа полученного Ni-содержащего образца показаны на рис. 3. Потеря веса, происходит в 2 этапа, первая стадия наблюдается при температуре около 231 °C с небольшой потерей веса (5,91%), что скорее всего связано с высвобождением адсорбированной воды с поверхности образца или разложением гидроксонитрата никеля. Основная потеря веса приходится в интервале температур от 300 до 900 °C и составляет 21,48%, что вероятно происходит при переходе гидроксида никеля в оксид. При температуре более 400 °C Ni-содержащий образец относительно стабилен.

Основываясь на химическом составе, напишем возможную схему реакции во время термической обработки исследуемого образца.



Элементарный состав поверхности, полученный с помощью ЭДС анализа полученных порошков до термической обработки, показал наличие азота в образце. При этом элементное соотношение Ni:O:N = 1:2,41:0,21, что соответствует элементному составу 0,8 Ni(OH)₂ 0,2 Ni(OH)NO₃.

Данные РФА (рис. 4) и ЭДС подтверждают, что полученные порошки после высокотемпературной обработки становятся оксидами никеля β -NiO [37].

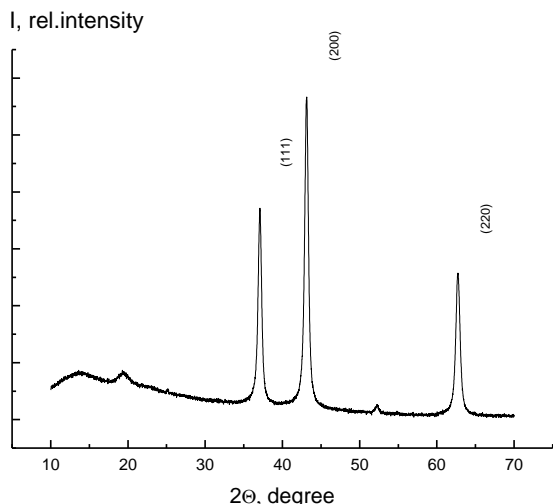
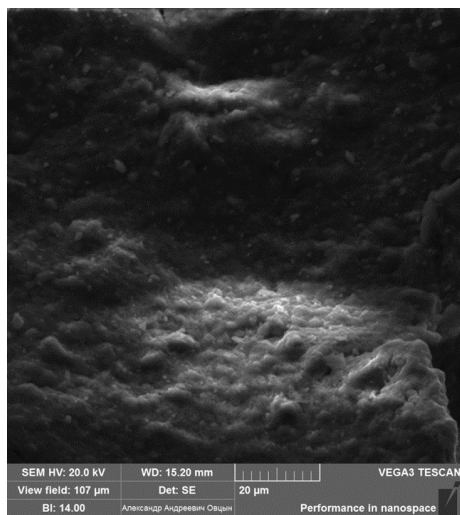
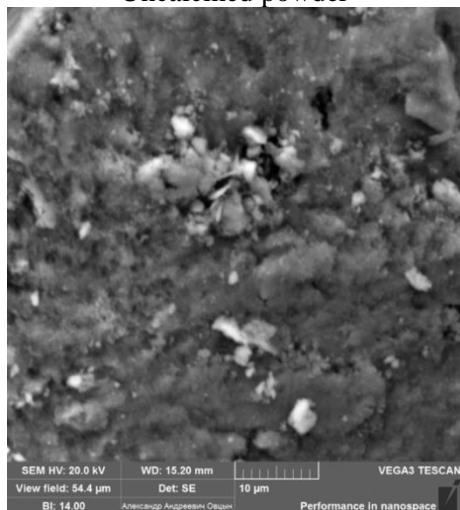


Рис. 4. Рентгенограмма порошка оксида никеля.
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the annealed nickel oxide



Uncalcined powder



Calcined powder

Рис. 5 - СЭМ-изображения поверхности осадка до и после термической обработки: а – непрокаленный порошок, б – прокаленный порошок

Fig. 5. SEM images of calcined and uncalcined powders: а - uncalcined powder, б - calcined powder

На микрофотографиях отчетливо видно хорошо развитую поверхность порошка (рис. 5). Определить точный размер отдельных частиц не представляется возможным, поэтому для точного распределения частиц по размеру мы использовали ДРС. Исследование частиц в растворе методом динамического рассеяния света показало, что синтезированные плазменно-растворным методом частицы имеют два характерных размера 73,5 нм и 1,2 мкм.

На представленном рисунке (рис. 6) показано распределение пор по размерам. Широкое распределение пор по размерам может свидетельствовать об агрегации частиц. Величину удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по адсорбционной ветви в интервале относительных давлений 0,05-0,20, общий объем пор (V_n) и распределение пор по размерам – по десорбционной ветви в интервале 0,40-0,99.

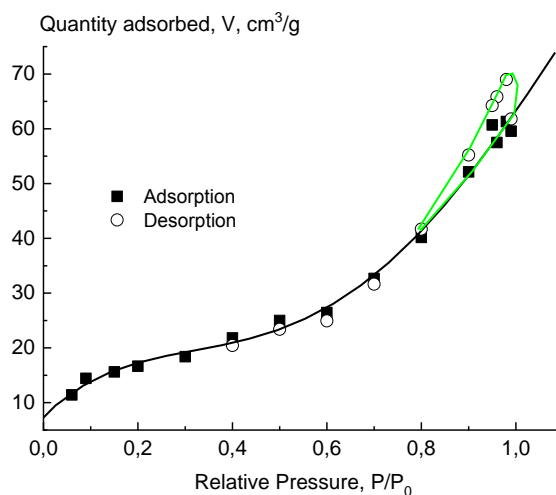


Рис. 6. Изотерма адсорбции-десорбции: V – объем адсорбированного газа на грамм образца (мл НТД/г), P/P₀ – относительное парциальное давление (1 – адсорбционная ветвь, 2 – десорбционная ветвь)

Fig. 6. Adsorption-desorption isotherm: V is the volume of adsorbed gas per gram of sample (mL NTD/g), P/P₀ is the relative partial pressure (1 is the adsorption branch, 2 is the desorption branch)

ВЫВОДЫ

Показана возможность синтеза Ni-содержащих порошков с использованием плазменно-растворной системы, исследован состав и морфология синтезированных материалов, показано, что синтезированные порошки обладают химически сложным составом, не являются чистыми оксидами или гидроксидами металлов. Образование нерастворимых гидроксосоединений никеля связано с тем, что

действие разряда приводит к образованию сольватированных электронов в анодной части. После высокотемпературной обработки полученные порошки становятся кристаллическим оксидом никеля.

К.В. Смирнова благодарит за финансовую поддержку грант Президента Российской Федерации (МК-2607.2022.1.2) и РФФ грант № 22-22-00372 (rscf.ru/project/22-22-00372/).

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

K.V. Smirnova thanks for the financial support the grant of the Russian Federation President (MK-2607.2022.1.2) and grant Russian Science Foundation № 22-22-00372 (rscf.ru/project/22-22-00372/).

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **He J., Lindström H., Hagfeldt A., Lindquist S.E.** Dye-sensitized nanostructured p-type nickel oxide film as a photocathode for a solar cell. *J. Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. N 42. P. 8940-8943. DOI: 10.1021/jp991681r.
2. **Hotovy I., Huran J., Spiess L.** Preparation of nickel oxide thin films for gas sensors applications. *Sens. Actuators B Chem.* 1999. V. 57. N 1-3. P. 147-152. DOI: 10.1016/S0042-207X(00)00182-2.
3. **Tao D., Wei F.** New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm. *Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 3226-3228. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.06.015.
4. **Shibli S.M.A., Beenakumari K.S., Suma N.D.** Nano nickel oxide/nickel incorporated nickel composite coating for sensing and estimation of acetylcholine. *Biosens. Bioelectron.* 2006. V. 22. N 5. P. 633-638. DOI: 10.1016/j.bios.2006.01.020.
5. **Mu Y., Jia D., He Y., Miao Y., Wu H.-L.** Nano nickel oxide modified non- enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential. *Biosens. Bioelectron.* 2011. V. 26. N 6. P. 2948-2952. DOI: 10.1016/j.bios.2010.11.042.
6. **Jiao Z., Wu M., Qin Z., Xu H.** The electrochromic characteristics of sol-gel- prepared NiO thin film. *Nanotechnology.* 2003. V. 14. N 4. P. 458-461. DOI: 10.1088/0957-4484/14/4/310.
7. **Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A.** Transition metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and stabilization. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 276. P. 826-849. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.063.
8. **Mai Y.J., Shi S.J., Zhang D., Lu Y., Gu C.D., Tu J.P.** NiO-graphene hybrid as an anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources.* 2012. V. 204. P. 155-161. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.038.
9. **Sun X., Wang G., Hwang J.Y., Lian J.** Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials. *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 41. P. 16581-16588. DOI: 10.1039/C1JM12734A.
10. **Ichiyanagi Y., Wakabayashi N., Yamazaki J., Yamada S., Kimishima Y., Komatsu E., Tajima H.** Magnetic properties of NiO nanoparticles. *Phys. B: Condens. Matter.* 2003. V. 329. P. 862-863. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)02578-4.
11. **Kalaie M.R., A.A. Youzbashi, M.A. Meshkot, Hosseini-Nasab F.** Preparation and characterization of superparamagnetic nickel oxide particles by chemical route. *Appl. Nanosci.* 2016. V. 6. N 6. P. 789-795. DOI: 10.1007/s13204-015-0498-3.
12. **Carnes C.L., Klabunde K.J.** The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003. V. 194. N 1-2. P. 227-236. DOI: 10.1016/S1381-1169(02)00525-3.
13. **Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R., Clearfield A.** Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: structure-activity correlation. *J. Catal.* 2006. V. 242. N 2. P. 319-331. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.06.014.
14. **Nitta Y., Sekine F., Sasaki J., Imanaka T., Teranishi S.** Conversion dependence of enantioselective hydrogenation of methyl acetoacetate with modified Ni-SiO₂ catalyst. *J. Catal.* 1983. V. 79. N 1. P. 211-214. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90305-6.
15. **Fan Q., Liu Y., Zheng Y., Yan W.** Preparation of Ni/SiO₂ catalyst in ionic liquids for hydrogenation. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2008. V. 2. N 1. P. 63-68. DOI: 10.1007/s11705-008-0013-4.
16. **Matsumura Y., Nakamori T.** Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 258. N 1. P. 107-114. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.08.009.
17. **Mahmoud A.M., Ibrahim F.A., Shaban S.A.** Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egypt. J. Pet.* 2015. V. 24. N 1. P. 27-35. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.02.003.
18. **Fominykh K., Feckl J.M., Sicklinger J., Döblinger M., Böcklein S., Ziegler J., Peter L., Rathousky J., Scheidt E.-W., Bein T., Fattakhova-Rohlfing D.** Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. N 21. P. 3123-3129. DOI: 10.1002/adfm.201303600.
19. **Nail B.A., Fields J.M., Zhao J., Wang J., Greaney M.J., Brutchey R.L., Osterloh F.E.** Nickel Oxide Particles Catalyze Photochemical Hydrogen Evolution from Water-Nanoscaling Promotes P-Type Character and Minority Carrier Extraction. *ACS Nano.* 2015. V. 9. N 5. P. 5135-5142. DOI: 10.1021/acsnano.5b00435.
20. **Liu K.C., Anderson M.A.** Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 124. DOI: 10.1149/1.1836396.
21. **Wang Y.D., Ma C.L., Sun X.D., Li H.D.** Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. *Inorg. Chem. Commun.* 2002. V. 5. P. 751. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00546-4.

22. **Xiang L., Deng X.Y., Jin Y.** Experimental study on synthesis of NiO nano-particles. *Scripta Mater.* 2002. V. 47. P. 219. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00108-2.
23. **Deki S., Yanagimoto H., Hiraoka S.** NH₂-Terminated Poly(ethylene oxide) Containing Nanosized NiO Particles: Synthesis, Characterization, and Structural Considerations. *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 4916. DOI: 10.1021/cm021754a.
24. **Liu S.F., Wu C.Y., Han X.Z.** Preparation of nanoscale nio powders by polymer-network gel process. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2003. V. 19. P. 624.
25. **Saito G., Akiyama T.** Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid. *J. Nanomater.* 2015. Art. ID 123696. DOI: 10.1155/2015/123696.
26. **Bruggeman P.J., Frontiera R.R., Kortshagen U.R., Kushner M.J., Linic S., Schatz G.C., Andaraarachchi H., Exarhos S., Jones L.O., Mueller C.M., Rich C.C., Xu C., Yue Y., Zhang Y.** Plasma-driven solution electrolysis. *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 200902. DOI: 10.1063/5.0044261.
27. **Shutov D., Rybkin V., Ivanov A., Smirnova K.** Synthesis of zinc oxide powders in plasma–solution systems. *High Energy Chem.* 2017. V. 51. N 1. P. 65-69. DOI: 10.1134/S0018143917010118.
28. **Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Rybkin V.V., Ivanov A.N.** Synthesis of CdO Ultradisperse Powders Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Contact With Solution and the Investigation of Intermediate Products *Plasma Chem. Plasma Process.* 2018. V. 38. N 1. P. 107-121. DOI: 10.1007/s11090-017-9856-0.
29. **Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.** Factors Governing the Formation of Oxygen-Containing Copper Powders in a Plasma-Solution System. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2021. P. 1-12. DOI: 10.1007/s11090-021-10208-0.
30. **Смирнова К.В., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В.** Плазма-растворный синтез оксида железа (III). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 83-88.
Smirnova K.V., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Plasma-solution synthesis of iron (III) oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 7. P. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6409.
31. **Shutov D.A., Ivanov A.N., Rakovskaya A.V., Smirnova, K. V. Manukyan A.S., Rybkin V.V.** Synthesis of oxygen-containing iron powders and water purification from iron ions by glow discharge of atmospheric pressure in contact with the solution. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2020. V. 53(44). P. 445202. DOI: 10.1088/1361-6463/aba4d7.
32. **Шутов Д.А., Сунгурова А.В., Смирнова К.В., Манукян А.С., Рыбкин В.В.** Окислительно-восстановительные процессы с участием ионов марганца, инициируемые тлеющим разрядом, в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 24-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5802.
Shutov D.A., Sungurova A.V., Smirnova K.V., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Oxidative-reducing processes with participation of manganese ions initiated by electric discharge in aqueous solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 28-34. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5802.
33. **Qu Y., Zhou W., Miao X., Li Y., Jiang L., Pan K., Tian G., Ren Z., Wang G., Fu H.** A New Layered Photocathode with Porous NiO Nanosheets: An Effective Candidate for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Asian J.* 2013. V. 8. N 12. P. 3085 – 3090. DOI: 10.1002/asia.201300707.
34. **Hall D.S., Lockwood D.J., Poirier S., Bock C., MacDougall B.R.** Raman and infrared spectroscopy of α and β phases of thin nickel hydroxide films electrochemically formed on nickel. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 25. P. 6771-6784. DOI: 10.1021/jp303546r.
35. **Fu G., Hu Z., Xie L., Jin X., Xie Y., Wang Y., Zhang Z., Yang Y., Wu H.** Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. P. 1052-1062.
36. **Cullity B.D., Stock S.R.** Elements of X-Ray Diffraction. New Jersey: Prentice Hall. 2001. 664 p.
37. **Leineweber A., Jacobs H., Hull S.** Ordering of Nitrogen in Nickel Nitride Ni₃N Determined by Neutron Diffraction. *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 5818-5822. DOI: 10.1021/ic0104860.

Поступила в редакцию 30.06.2022

Принята к опубликованию 03.10.2022

Received 30.06.2022

Accepted 03.10.2022