

EDN: HLC DJI

УДК 544.01

Some Electrochemical Reactivity Features of a Series of Synthetic Valleriites and Valleriite-Based Ni-containing Composite. Part I: Materials Synthesis and Characterization

Maxim N. Likhatski^{a*}, Roman V. Borisov^{a, b},
Maxim Yu. Flerko^a, Anastasiya D. Ivaneeva^a, Denis V. Karpov^{a, b},
Evgeny V. Tomashevich^a, Anton A. Karacharov^a, Anatoly M. Zhizhaev^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS*

^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 21.06.2024, received in revised form 04.07.2024, accepted 30.07.2024

Abstract. The present paper is the first part of a work aimed at the preparation and characterization of phase and chemical composition of synthetic valleriite, a mixed-layer sulfide-hydroxide mineral, which structure consists of alternating two-dimensional (2D) layers, sharing the common formula of $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2]_x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}_y)(\text{OH})_2]$, where $x = 1.24\text{--}2.25$ и $y = 0.00\text{--}0.26$, with their following electrochemical examination. An influence of Ni doping, which gives rise to a doped or composite material, as function of its quantity was investigated. The hydrothermal synthesis products were examined using X-ray diffraction-based phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron (XPS) and Auger-spectroscopy (AES) techniques. Using XPS, both a deficit of Fe within material's sulfide layers, and Fe(3+)-OH concentration within hydroxide sheets was established to decrease in Al modified samples. A discernible valleriite surface layers enrichment with Fe(3+)-OH hydroxide species was found to arise from Ni(II) salt injection, with Ni presenting within analyzed surface layer as Ni(2+)-OH species. The last fact may render the materials under study potentially (electro)catalytically active in oxygen evolution reaction.

Keywords: synthetic valleriites; Ni-doped valleriite; x-ray photoelectron spectroscopy; scanning electron microscopy; cyclic voltammetry; electrochemistry of valleriites.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lixmax@icct.ru

Acknowledgment. The research was supported by the Russian Science Foundation, project 22–13–00321, excluding the part regarding to SEM examination, which was supported by the Ministry of Higher Education of Russian Federation, project FWES-2021–0014. Facilities of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» were employed in the work.

Citation: Likhatski M. N., Borisov R. V., Flerko M. Yu., Ivaneeva A. D., Karpov D. V., Tomashevich E. V., Karacharov A. A., Zhizhaev A. M. Some electrochemical reactivity features of a series of synthetic valleriites and valleriite-based Ni-containing composite. Part I: materials synthesis and characterization. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(3), 383–394. EDN: HLC DJI



Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть 1: получение, состав и структура материалов

М. Н. Лихацкий^а, Р. В. Борисов^{а, б},
М. Ю. Флерко^а, А. Д. Иванеева^а, Д. В. Карпов^{а, б},
Е. В. Томашевич^а, А. А. Карачаров^а, А. М. Жижаев^а
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Настоящая статья является первой частью работы, направленной на получение, характеризацию фазового и химического состава синтетического валлериита, смешанослойного сульфидно-гидроксидного минерала, состоящего из чередующихся двумерных (2D) слоев с общей формулой $[(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_2] \cdot x[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}_y)(\text{OH})_2]$, где $x = 1,24\text{--}2,25$ и $y = 0,00\text{--}0,26$ с последующим изучением его электрохимического поведения. Рассмотрено влияние добавок никеля, в зависимости от количества которых протекает либо легирование валлериита, либо образование Ni-содержащего композита на основе валлериита. Продукты гидротермального синтеза охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с электронным микрозондовым картированием, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и Ожэ-электронной (ОЭС) спектроскопией. С помощью РФЭС показано, что дефицит железа (3+) в сульфидных слоях и концентрация формы $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ в гидроксидной подрешетке уменьшаются в образцах, модифицированных алюминием. Найдено, что введение в синтез солей Ni(II) приводит к заметному обогащению поверхностных слоев валлериитов гидроксидной формой $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$, а никель присутствует в форме $\text{Ni}^{2+}\text{-OH}$, что может указывать на (электро) каталитическую активность материалов, например, в реакции окисления воды.

Ключевые слова: синтетические валлерииты; Ni-легированный валлериит; рентгеновская

фотоэлектронная спектроскопия; растровая электронная микроскопия; циклическая вольтамперометрия; электрохимия валлериитов.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00321, за исключением части, касающейся исследований методом СЭМ, которая была профинансирована в рамках проекта базового финансирования № FWES-2021–0014. В работе использовали оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Лихацкий М. Н., Борисов Р. В., Флерко М. Ю., Иванеева А. Д., Карпов Д. В., Томашевич Е. В., Карачаров А. А., Жижаев А. М. Особенности электрохимического поведения синтетических валлериитов, модифицированных никелем. Часть I: получение, состав и структура материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(3). С. 383–394. EDN: HLCDDI

Введение

Двумерные (2D) материалы привлекают широкую аудиторию благодаря большой удельной поверхности [1–9], повышенной, в сравнении с объемными аналогами, каталитической активностью, включая фото- [3, 4] и электрокатализ [5–7], а также за счет ряда необычных физических свойств [8, 9]. Отдельный класс материалов, основанных на 2D-структурах, составляют смешаннослойные соединения, сформированные различающимися по химической природе 2D-слоями, самоорганизующимися в процессе синтеза за счет взаимодействия разноименно заряженных чередующихся двумерных слоев, а не посредством ван-дер-Ваальсовых сил, типичных для других слоистых соединений [10]. В частности, валлериит, открытый более 150 лет назад [11], является родоначальником и природным прототипом двумерных сульфидно-гидроксидных смешаннослойных материалов с составом, который описывается согласно Мюке и др. [12] стехиометрической формулой $(\text{Fe}, \text{Cu})_2\text{S}_{2-x}[(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+})_y(\text{OH})_2]$, где $x = 1,24–2,25$ и $y = 0,00–0,26$. Ранее в автоклавных условиях синтезирован ряд валлериитов [10, 13], включая материалы, легированные 3d- и 4f-элементами [13]. В относительно мягких гидротермальных условиях нашей группе в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск, Россия) удалось получить ряд легированных и модифицированных алюминием образцов валлериита высокой фазовой чистоты [13]. Обнаружено их необычное термическое поведение, обусловленное слоистой и одновременно несоразмерной структурой [14], продемонстрированы *необычные* оптические, магнитные и электронные свойства [13], показана фотокаталитическая активность в реакции восстановления индиго карминового красителя цитратом тринатрия [15]. В частности, было показано, что нарушение теплопроводности в направлении, коллинеарном оси c элементарной ячейки материала, связанное, по-видимому, с несоответствием фононных мод сульфидной и гидроксидной подрешеток [14], влечет за собой заметное увеличение температуры химической дегидратации бруситных слоев в инертной атмосфере и вместе с тем вызывает снижение температуры окисления сульфидных слоев, в сравнении с фазовым халькопиритом, в окисляющей газовой смеси [14]. Исследования электрохимического поведения валлериита в разных средах, в т.ч. направленные на изучение влияния легирующих добавок, например 3d-металлов, нам не известны. Понимание реакционной способности валлериитов представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, учитывая особенности, связанные со слоистым строением, так и с точки зрения потенциальных применений смешаннослойных соединений. В частности, нам

представляется, что гидроксидные 2D-слои могут обладать экранирующим действием в реакциях анодного окисления сульфидной составляющей, увеличивая стабильность последней, что может быть полезно в производстве анодных материалов для химических источников тока, биомедицине и т.д.; результаты исследования поведения валлериита в условиях катодной или анодной поляризации могут представлять интерес для разработки технологий прекондиционирования пульпы для флотационного обогащения валлериит-содержащих руд, которые, как известно, относятся к категории труднообогатимых и практически не перерабатываются [16]. Целью всей работы было изучение ключевых особенностей электрохимического поведения ряда синтетических валлериитов, модифицированных алюминием и/или легированных никелем, методом циклической вольтамперометрии, в сравнении с поведением халькопирита. Первая часть включает в себя характеристику особенностей фазового и химического состава, а также структуры материалов, которые влияют на термодинамические и кинетические аспекты электрохимических реакций материалов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Автоклавный синтез валлериитов проводили с использованием коммерческих реактивов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 25 % водный раствор NH_4OH . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.»

Для приготовления растворов и промывки образцов использовали деионизованную воду с сопротивлением не ниже 18 МОм·м (Milli-Q, MilliPore).

Методика синтеза валлериита. Подробное описание методики гидротермального синтеза фазовочистых валлериитов можно найти в нашей работе [13]. Навески солей $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении 1:1 растворяли в минимальном объеме деионизованной воды, и раствор переносили во фторопластовый вкладыш автоклава, куда далее прибавляли свежеприготовленный насыщенный раствор сульфида натрия, в результате чего формировался осадок черного цвета, типичного для многих сульфидов металлов. Для получения композитного Ni-содержащего материала на основе валлериита дополнительно к раствору солей железа и магния прибавляли при перемешивании $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Одновременно в отдельном химическом стакане прибавлением 25 %-го раствора NH_4OH к растворам солей магния и алюминия получали осадок соответствующих гидроксидов, конечное значение pH составляло 10–11; осадок переносили во фторопластовый вкладыш с ранее упомянутой смесью сульфидов железа и меди. После вытеснения растворенных газов аргоном вкладыш помещали в автоклав из нержавеющей стали [17], который герметизировали, и нагревали автоклав при 160 °C при перемешивании в течение 50 часов. По окончании гидротермальной обработки автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученный осадок черного цвета отделяли от жидкой фазы на центрифуге (CR 4000, Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Очистка осадка от растворенных примесей осуществлялась в 5 циклах диспергирования-центрифугирования-декантации.

После сушки осадков при температуре 30 °C на атмосфере в течение 3 суток вещества перетирали в агатовой ступке и использовали для выполнения измерений. Мольные соотношения элементов в образцах, заданные в начале синтеза, сведены в табл. 1, за исключением серы, молярная концентрация которой в 7,5-кратном избытке относительно стехиометрического соотношения в минерале для поддержания восстановительной среды.

Таблица 1. Начальные молярные соотношения элементов, за исключением кислорода и водорода, использованных в синтезах смешаннослойных материалов

Table 1. Initial precursor molar ratios used in mixed-layer material synthesis, excluding oxygen and hydrogen

Образец	Fe	Cu	Mg	Al	Ni
А	2.0	2.0	2.0	0.0	0.0
Б	2.0	2.0	2.0	0.5	0.0
В	2.0	2.0	2.0	0.0	0.2
Г	2.0	2.0	2.0	0.5	0.2
Д	2.0	2.0	2.0	0.5	0.25

Методики исследования. Фотоэлектронные спектры были получены с помощью спектрометра SPECS (Германия), укомплектованного энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD-9, с использованием монохроматизированного излучения K_{α} -линии (1486,6 эВ) рентгеновской трубки с Al анодом, при мощности 180 Вт и напряжении на трубке 12,5 кВ. Угол сбора фотоэлектронов был 90° , энергию пропускания анализатора устанавливали на уровне 10 эВ для узких сканов и 20 эВ для обзорных спектров. Давление в аналитической камере около 10^{-9} мБар. Для поправки на электростатическую подзарядку использовали максимум спектра углеводородных загрязнений C 1s с энергией связи (ЭС) 284,7 эВ. Спектры S 2p, Fe2p, Cu2p, Ni2p, O1s, Mg2s после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали компонентами Гаусс-Лоренцевской формы. Спектры Fe 2p аппроксимировали тремя наборами мультиплетных линий (четыре узких линии и одна более широкая, отвечающая сателлиту встряски) для катионов Fe^{3+} , связанных с гидроксид- и сульфид-анионами; учитывались также возможные вклады Fe^{2+} [18]. Полосу S $2p_{3/2,1/2}$ аппроксимировали после вычитания фона по Ширли дублетными линиями с использованием функции Войта со спин-орбитальным расщеплением 1.19 эВ и отношением площадей 0.5. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности из базы данных программного пакета CasaXPS.

Рентгеновские дифрактограммы получены от высушенных на воздухе порошков на приборе PANalytical X'Pert Pro, с использованием излучения K_{α} -линии меди. Подгонка дифрактограмм по Ле Бэйлу [19] выполнялась с использованием ПО TOPAS 3. Кристаллографическая информация о релевантных фазах заимствовалась из открытой БД «Crystallography Open Database» [20].

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы и соответствующие подгоночные кривые по Ле Бэйлу, из которых следует, что доминирующей фазой во всех образцах является фаза валлериита; примеси, представленные фазами брусита и халькопирита, вносят незначительный вклад в фазовый состав. Отметим, что в пределах чувствительности методики РФА не удается обнаружить присутствие фаз сульфидов и/или (окси)гидроксидов никеля. Обнаружено значи-

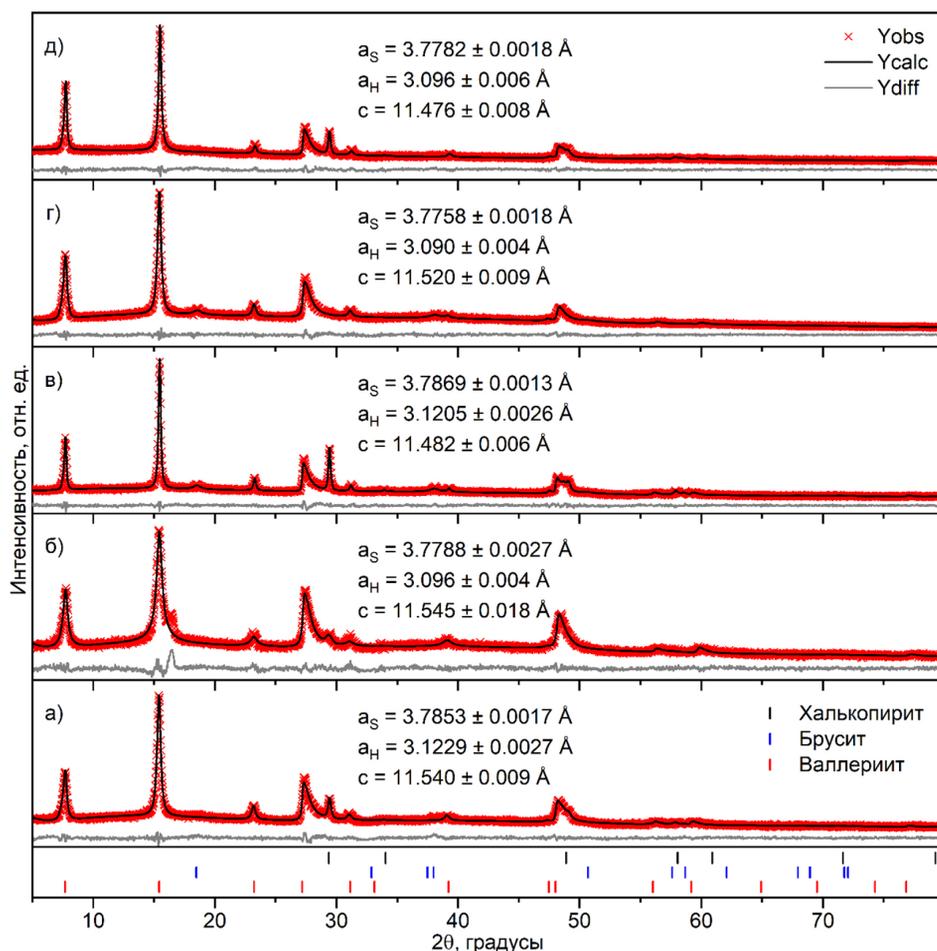


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы с наложенными подгончными кривыми и штрих-диаграммами для серии образцов валлериита. Буквенные обозначения дифрактограмм соответствуют маркировке образцов из табл. 1

Fig. 1. XRD patterns, corresponding fits and line diagrams for a series of valleriite samples. Letter designations correspond to sample markings in table 1

мое, за пределами коридора ошибки, увеличение параметра a элементарной ячейки гидроксидной подрешетки в образцах, синтезированных без введения соли алюминия в состав реагентов (ср. легенды на рис. 1а, в и рис. 1б, г, д) в сравнении с Al-модифицированными валлериитами, что, с учетом установленного ранее вхождения Fe^{3+} в гидроксидные слои валлериитов, не содержащих Al, связано с большим ионным радиусом Fe^{3+} в октаэдрической координации (0,645 Å) по сравнению с таковым иона Al^{3+} (0,535 Å) [21]. Влияние легирования никелем на параметры сульфидной и гидроксидной подрешеток незначительно. Однако введение последнего коррелирует с уменьшением параметра c , общего для элементарных ячеек обеих подрешеток и повышением кристалличности, что проявляется сужением пиков валлериита на дифрактограммах. Можно предположить, что влияние добавок никеля на параметр c является опосредованным, ведь ионный радиус Ni^{2+} равен 0,55 Å в тетраэдрической координации, что меньше, чем для Cu^+ (0,6 Å), и больше, чем для Fe^{3+} (0,49 Å).

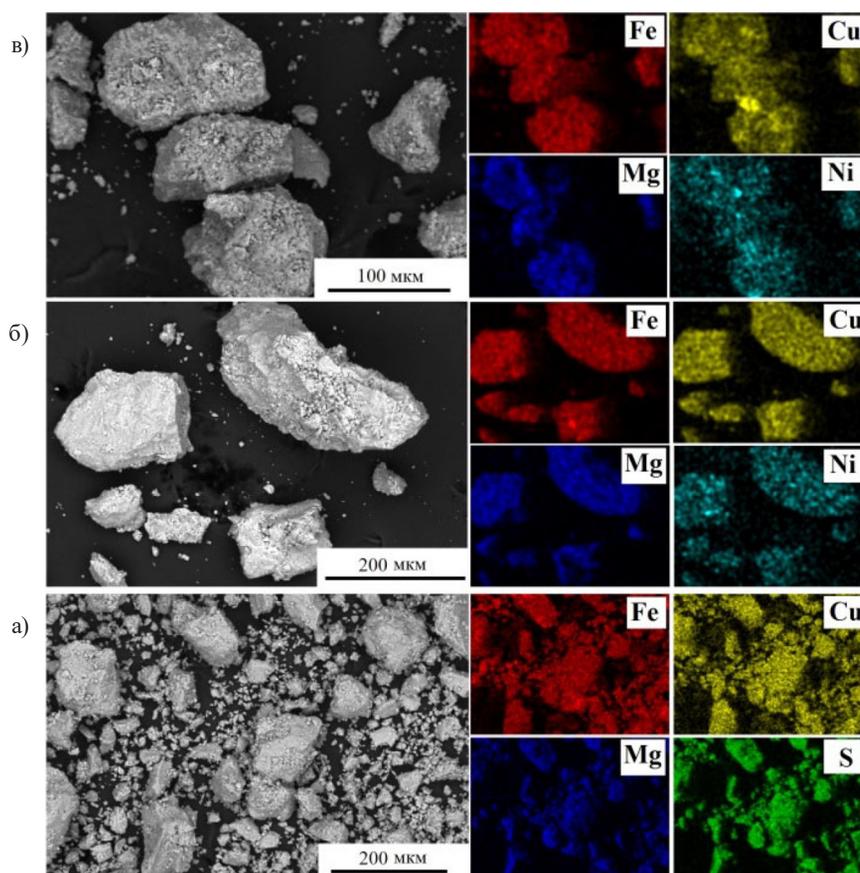


Рис. 2. Изображения СЭМ с соответствующими картами распределения элементов для образца Б (а), Г (б) и Д (в). На вставке рис. в показаны светлые относительно фона пластинки гидроксида никеля (II)

Fig. 2. SEM images accompanied with corresponding elemental maps for sample Б (а), Г (б) and Д (в). Inset of fig. в shows Ni (II) hydroxide platelets which are lighter than the background

Как видно из изображений СЭМ, полученных на образце А (рис. 2а) и карт распределения элементов (рис. 2б), элементы, входящие в формульную единицу валлериита, распределены по массивам вещества равномерно, что согласуется с данными РФА. Гомогенность химического состава в масштабе, очевидном из рис. 2б, наблюдается также в случае образца Г. В составе образца Д (см. врезку на рис. 2в и карту Ni), напротив, присутствует примесная фаза, обогащенная никелем, но не содержащая в составе Fe, Cu. В последнем случае хлопья Ni-содержащей фазы сильно ассоциированы с валлериитом, т.е. речь идет о формировании композитного материала (см. врезку на рис. 2в). Природа Ni-содержащей фазы, не обнаруженной методом РФА, но видимой на СЭМ-изображениях, обсуждается далее на основе РФЭ-спектров.

На рис. 3 приведены типичные РФЭ-спектры серии валлериитов. Из представленных на рис. 3(а) обзорных сканов видно, что в составе материалов присутствуют все введенные в прекурсорную смесь элементы (за исключением водорода, который не обнаруживается данным методом), а соотношения металлов, в первую очередь Fe/Cu, заметно меняются при варьировании начального состава. Так, если в образцах, приготовленных без соли Ni в реакционной смеси, данное отношение $\approx 1:1$, то у легированных образцов оно выше и в случае образца Д

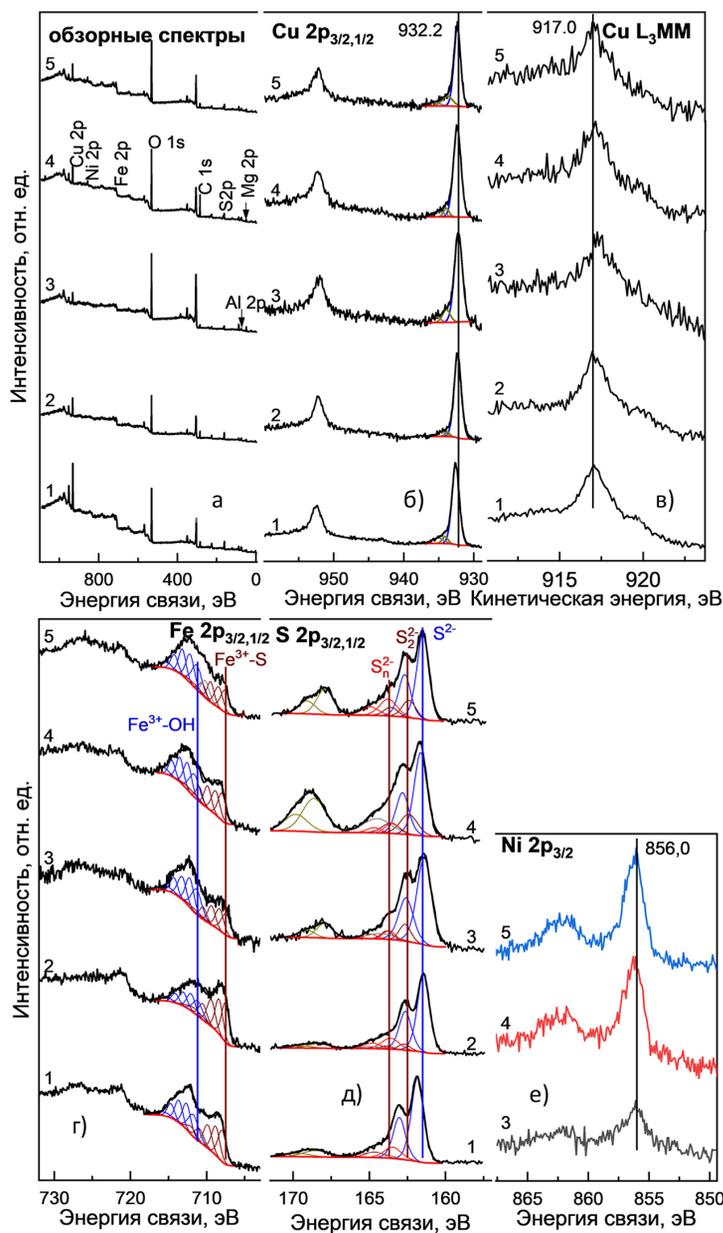


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры серии валлериитов, в т.ч. обзорные сканы (а), линии $\text{Cu } 2p_{3/2,1/2}$ (б), $\text{Cu } L_3\text{MM}$ (в), $\text{Fe } 2p_{3/2,1/2}$ (г), $\text{S } 2p_{3/2,1/2}$ (д) и $\text{Ni } 2p_{3/2,1/2}$ (е). Обозначения спектров соответствуют строкам табл. 1: 1 – А, 2 – Б, 3 – В, 4 – Г, 5 – Д

Fig. 3. X-ray photoelectron spectra acquired from a series of valleriite samples, including wide scans (a), $\text{Cu } 2p_{3/2,1/2}$ (б), $\text{Cu } L_3\text{MM}$ (в), $\text{Fe } 2p_{3/2,1/2}$ (г), $\text{S } 2p_{3/2,1/2}$ (д) и $\text{Ni } 2p_{3/2,1/2}$ (е) bands. Spectra designations correspond to the strokes of Table 1: 1 – А, 2 – Б, 3 – В, 4 – Г, 5 – Д

имеет значение >2 . После введения Ni также отмечается уменьшение концентрации серы. Соотношение Mg/Al в образцах, модифицированных алюминием, консервативно. Концентрация никеля в анализируемом слое пропорциональна количеству введенной соли и составляет порядка десятых долей процента.

Положение максимума наиболее интенсивной компоненты линии $\text{Cu}2p_{3/2}$ (рис. 3б), который варьирует в диапазоне 932,2–932,6 эВ, определяется различными зарядами слоев [13, 22], и соответствует связи $\text{Cu}^+\text{-S}$; вклад окисленных форм меди $\text{Cu}^+\text{-O}$ при повышенных относительно основной компоненты ЭС не превышает 20 %_{ат.}, тогда как формы Cu^{2+} не обнаруживаются, в частности, линия сателлита в диапазоне ЭС 942–946 эВ малоинтенсивна либо отсутствует. Доминирующий вклад связей $\text{Cu}^+\text{-S}$ подтверждается положением максимума Ожэ-линии CuL_3MM при 917,0 эВ и формой спектра, похожей на халькопирит [23] (рис. 3в).

Спектры $\text{Fe}2p_{3/2}$ (рис. 3з) аппроксимировали, руководствуясь данными работы Grosvenor с сотр. [18], наборами двух квинтетов с максимумами с наименьшей ЭС, 707,5–708,0 эВ и 711,0–712,0 эВ, соответствующих формам $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$. В дополнение к ранее установленному [13] увеличению вклада гидроксидного железа в образцах, немодифицированных алюминием, обнаруживается значительный рост поверхностной формы $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ при введении в систему никеля, гидроксидная поверхностная форма железа (III) в образцах В-Д становится доминирующей. Кроме того, анализируя данные табл. 2 и 3, можно заключить, что присутствие в составе гидроксидных слоев алюминия подавляет не только замещение части Mg^{2+} в октаэдрических позициях на Fe^{3+} , но и снижает дефицит железа в сульфидных слоях, что может оказывать значительное влияние на стабильность последних в анодных процессах.

Доминирующей в спектрах S 2р (рис. 3д) является $2p_{3/2}$ -компонента с ЭС 161,4–161,8 эВ, соответствующая моносulfидной сере. В образцах, легированных никелем, вклад примесных

Таблица 2. Поверхностный химический состав образцов валлериита, полученный анализом спектров РФЭС

Table 2. Surface chemical composition of valleriite samples derived from XPS spectra

Образец	Атомные концентрации элементов, % _{ат.}						
	Fe	Cu	Mg	Al	S	O	Ni
А	6,3	6,8	15,3	-	21,6	50,0	-
Б	4,0	3,5	11,3	7,0	21,0	53,2	-
В	1,9	1,3	35,8	-	8,7	52,1	0,2
Г	2,9	2,5	14,2	4,0	19,6	56,3	0,5
Д	3,5	1,5	19,5	5,6	17,2	52,3	0,5

Таблица 3. Распределение форм железа в валлериитах

Table 3. Fe speciation in valleriite samples.

Образец	Химические формы, % _{ат.}	
	$\text{Fe}(3+)\text{-S}$	$\text{Fe}(3+)\text{-OH}$
А	53,2	46,8
Б	66,2	33,8
В	43,0	57,0
Г	47,8	52,2
Д	43,4	56,7

соединений S-O намного увеличен (рис. 3д). В качестве минорных компонент присутствуют вклады от дисульфидной ($\approx 162,5$ эВ) и полисульфидной ($\approx 163,5$ эВ) серы. Отметим, что направление и величина сдвига спектров серы коррелируют со сдвигами начальной компоненты спектра $Fe2p_{3/2}$ и основной компоненты $Cu2p_{3/2}$, что указывает на электростатическую природу сдвига за счет разного заряда слоев.

Согласно положению основного максимума в спектре 2р-линии Ni (рис. 3е) при 856,0 эВ, с учетом наиболее интенсивного сателлитного пика при 862,3 эВ и формы спектра можно утверждать, что основной формой никеля на поверхности является Ni^{2+} -ОН [24]. Полагаем, что присутствие $Ni(OH)_2$ в качестве автономной фазы, по крайней мере в случае небольших добавок соли Ni ($[Ni]_0/[Fe]_0 \leq 0,1$), маловероятно. Напротив, образец, приготовленный при начальном молярном отношении $[Ni]_0/[Fe]_0 = 1,25$, содержит фазу $Ni(OH)_2$, образующую, как видно из изображений СЭМ (рис. 2в), композит с валлериитом, хотя и не идентифицируется по химическому сдвигу линии Ni $2p_{3/2}$.

Заключение

В относительно мягких автоклавных условиях наряду с синтетическими валлериитами, включая образцы, модифицированные алюминием, получены легированные никелем валлерииты и Ni-содержащие композиты на их основе. С помощью РФА установлено, что при умеренных количествах введенной в реакционную массу соли никеля (II) ($[Fe]:[Ni] \leq 10:1$) формируются монофазные продукты с незначительными примесями халькопирита и брусита. При дальнейшем увеличении начальной концентрации Ni(II) формируется композит, состоящий из фазы валлериита с включениями оксигидроксида никеля. Введение в синтез алюминия позволяет изменять распределение форм железа между сульфидным и гидроксидным слоем; дефицит последнего в реакционноспособных сульфидных слоях может иметь важные последствия для кинетики анодных процессов коррозии валлериита и влиять на скорость выщелачивания металлов. Добавки никеля существенно повышают вклад формы Fe^{3+} -ОН в гидроксидных слоях валлериита, при этом никель на поверхности присутствует в форме Ni^{2+} -ОН, что указывает на потенциальную (электро)каталитическую активность композита, например, в процессе электровыделения кислорода из воды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM*. 2023. Vol. 75, P. 614–630.
- [2] Derakhshi M., Daemi S., Shahini P., Habibzadeh A., Mostafavi E., Ashkarran A.A. Two-Dimensional Nanomaterials beyond Graphene for Biomedical Applications. *J. Funct. Biomater*. 2022. Vol. 13, P. 27.
- [3] Monga D., Sharma S., Shetti N.P., Basu S., Reddy K.R., Aminabhavi T.M. Advances in transition metal dichalcogenide-based two-dimensional nanomaterials. *Mater. Today Chem*. 2021. Vol. 19, P. 100399.

[4] Yang R., Fan Y., Zhang Y., Mei L., Zhu R., Qin J., Hu J., Chen Z., Ng Y.H., Voiry D., et al. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis. *Ang. Chem.Int. Ed.* 2023. Vol. 62, P. e202218016 (1–29).

[5] Meng X., Han J., Lu L., Qiu G., Wang Z.L., Sun C. Fe²⁺-doped layered double (Ni, Fe) hydroxides as efficient electrocatalysts for water splitting and self-powered electrochemical systems. *Small.* 2019. Vol. 15, P. 1902551.

[6] Zhu Q., Qu Y., Liu D., Ng K.W., Pan H. Two-dimensional layered materials: high-efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl Nano Mater.* 2020. Vol. 3(7), P. 6270–6296.

[7] Zhang D., Mou H., Lu F., Song C., & Wang D. A novel strategy for 2D/2D NiS/graphene heterostructures as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2019. Vol. 254, P. 471–478.

[8] Xia Y., Gao W., Gao C. A Review on Graphene-Based Electromagnetic Functional Materials: Electromagnetic Wave Shielding and Absorption. *Adv. Funct. Mater.* 2022. Vol. 32, P. 2204591.

[9] Moon S., Kim J., Park J., Im S., Kim J., Hwang I., Kim J.K. Hexagonal Boron Nitride for Next-Generation Photonics and Electronics. *Adv. Mater.* 2023. Vol. 35, P. 2204161.

[10] Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review. *Materials*, 2023. Vol. 16(19), P. 6381.

[11] Blomstrand C. W. On some new Swedish minerals and the composition of pyrrhotite. *Öfversigt Af Kongl. Vetensk. Akad. Forh.* 1870. 27, P. 19–27.

[12] Mücke A. Review on Mackinawite and Valleriite: Formulae, Localities, Associations and Intergrowths of the Minerals, Mode of Formation and Optical Features in Reflected Light. *J. Earth Sci. Clim. Change* 2017. Vol. 8, P. 11.

[13] Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu–Fe sulfide and Mg-based hydroxide. *J. Mater. Chem. A* 2022. Vol. 10, P. 9621–9634.

[14] Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Y., Ivaneeva A.D., Karpov D.V., Tomashevich Y.V., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Mazurova E.V., Mikhlin Y.L. Specificity of thermal stability and reactivity of two-dimensional layered Cu-Fe sulfide-Mg-based hydroxide compounds (valleriites). *ACS Omega.* 2023. Vol. 8(39), P. 36109–36117.

[15] Karacharov A.A., Likhatski M.N., Borisov R.V., Tomashevich Y.V. Vorobyev S.A., Zharkov S.M. Modification of Synthetic Valleriite Surface with Gold Nanoparticles: The Roles of Specific Adsorption and Zeta Potential. *Colloid Journal.* 2024. Vol. 86(1), P. 40–51.

[16] Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I. Gurevich Y.L. The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. Vol. 16, P. 300–311.

[17] Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лихацкий М.Н., Жижаев А.М., Кирик С.Д. Гидротермальный синтез наноразмерных частиц ir и ir-pd на углеродных нанотрубках *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2022. Т. 71(6), С. 1164–1172. [Borisov R.V., Belousov O.V., Likhatski M.N., Zhizhaev A.M., Kirik S.D. Hydrothermal synthesis of Ir and Ir–Pd nanoparticles on carbon nanotubes. *Russian Chemical Bulletin.* 2022. Vol. 71(6), P. 1164–1172. (In Rus.)]

[18] Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surf. Interface Anal.* 2004. Vol. 36, P. 1564–1574.

[19] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L. Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction *Mat. Res. Bull.* 1988. Vol. 23, P. 447–452.

[20] Vaitkus A., Merkys A., Sander T., Quirós M., Thiessen P.A., Bolton E.E., Gražulis S. A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. *Journal of Cheminformatics.* 2023. Vol. 15 (123). P. 1–15.

[21] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32, P. 751–767.

[22] Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Zharkov S.M., Tarasov A.S. Facile synthesis and selected characteristics of two-dimensional material composed of iron sulfide and magnesium-based hydroxide layers (tochilinite). *New Journal of Chemistry.* 2023. Vol. 47(25), P. 11869–11881.

[23] Goh S.W., Buckley A.N., Lamb R.N., Rosenberg R.A., Moran D. The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2006. Vol. 70(9), P. 2210–2228.

[24] Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.S.C., McIntyre S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science.* 2006. Vol. 600, P. 1771–1779.