

Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, Е. В. Шмаров, О. А. Стадник,
Д. А. Климчук, Н. Н. Щербатюк

Наноструктурный композит на основе оксидных соединений хрома и кобальта: синтез и свойства

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. А. Омельчуком)

Установлена возможность получения электрохимическим методом композита на основе оксидных соединений хрома и кобальта. Определены его состав и свойства: каталитическая активность, общая проводимость и ее составляющие. Композит, как и его составляющие — оксидные соединения хрома и кобальта, является гидратированным. Наличие в составе композита оксидного соединения кобальта приводит к синергетическому эффекту каталитической активности, благодаря чему значительно увеличивается скорость электрохимического процесса в твердой фазе. Это имеет большое значение для электрохимических процессов, которые происходят в химическом источнике тока, где этот композит может служить катодным материалом.

Получение наноструктурных композиционных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки и промышленности. Эти наноматериалы обладают уникальными физическими, электрохимическими и каталитическими свойствами, решают проблемы адгезии к основе. Рассматриваемый вопрос является актуальным и в случае получения тонких пленок оксидных материалов в качестве катодных материалов в химических источниках тока (ХИТ). Предполагая, что наноразмерный композитный материал на основе оксидных соединений хрома и кобальта должен обладать большой электропроводностью и хорошей адгезией к основе по сравнению с индивидуальным оксидным соединением кобальта [1], был разработан электрохимический одностадийный метод получения композитного соединения на основе оксидных соединений хрома и кобальта.

Целью работы является получение нового композитного материала из водных растворов на основе хромовой матрицы и изучение его свойств. Хорошая адгезия покрытия к основе — нержавеющей стали — обеспечивается самой хромовой матрицей, а каталитическая активность композита увеличивается благодаря содержанию каталитически активного оксида кобальта.

Композитное соединение на основе оксидных соединений хрома и кобальта получали в одну стадию электролизом из водных растворов. Состав электролита, г · л⁻¹:

CrO₃ — 300,

HF — 0,2–0,4,

CoCO₃ — 0,01–0,03.

Для того чтобы не вводить в водный электролит посторонних лигандов (кроме F⁻, вводимого в виде фтористоводородной кислоты), использовали углекислую соль кобальта, анион которой удалялся из раствора в виде диоксида углерода. Карбонат кобальта готовили по методике, описанной в [2].

Условия электролиза: температура электролита 18–25 °С, катодная плотность тока 25 А · дм⁻². Материалом катода служила стальная пластина марки 1Х18Н10Т. После элект-

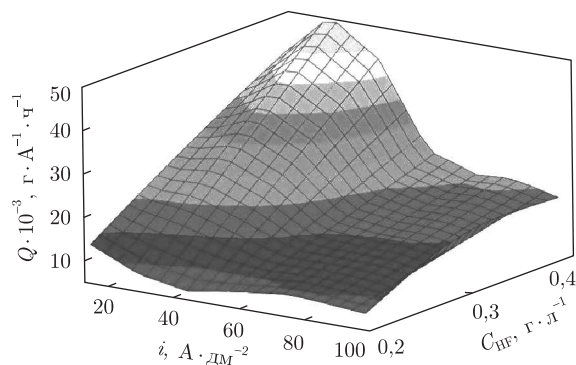


Рис. 1. Оптимизация условий получения композита на основе оксидных соединений хрома и кобальта

ролиза полученный осадок тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и механически отделяли от катода.

Микроскопические исследования композита проводили на трансмиссионном микроскопе JEOL jet-100 cx-ii.

Содержание хрома и кобальта в исследуемом композите определяли атомно-абсорбционным методом. Термогравиметрический анализ был выполнен на оборудовании “МОМ-Будапешт” с Al_2O_3 -эталоном. Навеска составляла 145 мг, скорость нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, температурный интервал 18–600 $^\circ\text{C}$. Чувствительность гальванометров ДТГ — 1/10, ДТА — 1/3.

ИК спектроскопическое исследование оксидных соединений хрома и кобальта выполняли на Фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 в области 500–4000 см^{-1} .

Каталитическую активность исследуемых образцов оценивали по величине скорости процесса разложения пероксида водорода [3]. Величину ионной составляющей проводимости определяли по методике, описанной в статье [4].

Результаты определения оптимальных условий электролиза и состава электролита, обеспечивающие максимальную скорость осаждения исследуемого композита, иллюстрирует рис. 1.

Согласно данным электронной микроскопии, полученный композитный материал является наноструктурным: как видно из микрофотографий, размер частиц равен ~20–50 нм (рис. 2).

Состав индивидуальных оксидных соединений хрома и кобальта, а также композитного соединения на их основе, полученного электрохимическим методом из водных фторидсодержащих электролитов, представлен в табл. 1. По данным атомно-абсорбционного анализа, содержание хрома в композите составляет 60–85%, кобальта — 2,2–6,0% в зависимости от концентрации фторид-иона в электролите. Как показали термогравиметри-

Таблица 1

Соединение	Концентрация лиганда в электролите, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Весовое содержание компонентов в соединении, %				
		Металл		Кислород	OH^-	Вода
		Cr	Co			
Оксидное:						
кобальта	0,05–0,60	—	70,0–73,5	16–19	2–5	6,5–7,0
хрома	0,10–0,40	68–71	—	19–20	5–6	4–5
Композитное	0,10–0,30	60–85	2,2–6,0	4–24	4–6	6–10

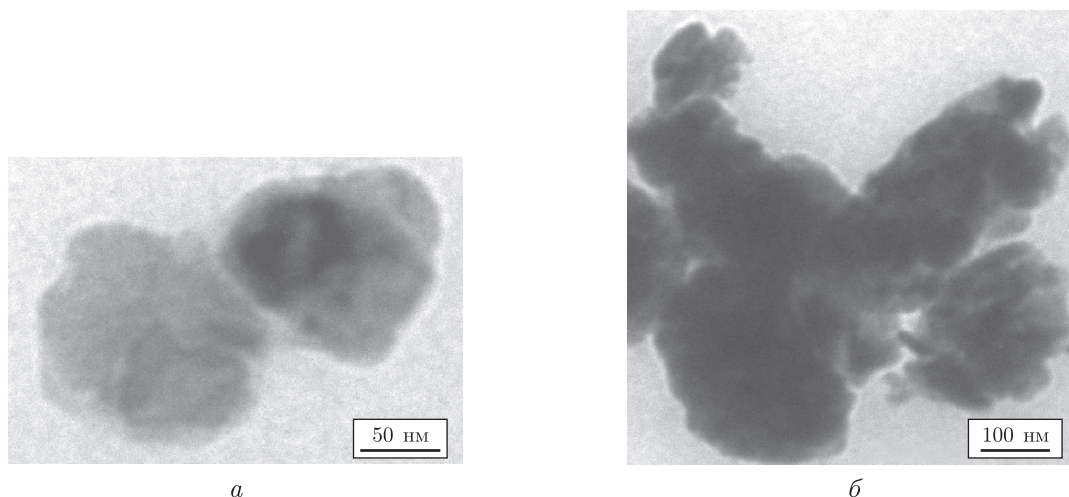


Рис. 2. Микрофотографии композита на основе оксидных соединений хрома и кобальта: *а* — отдельные частицы; *б* — общий вид

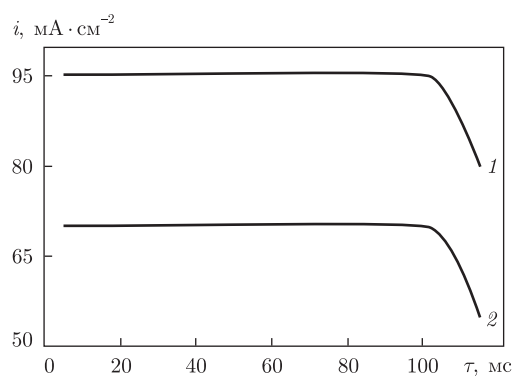


Рис. 3. Разрядная характеристика тонкослойного импульсного ХИТ с различными катодными материалами: *1* — композитный материал; *2* — оксидное соединение хрома

ческие исследования, композит и его индивидуальные оксидные соединения [1] являются оводненными. Общее количество воды и OH^- -групп оценивали, исходя из потери веса в температурном интервале 18–600 °С. На термограмме образца композитного материала (рис. 3) наблюдается три эндоэффекта: *первый* при 100–160 °С связан с потерей воды; *второй* в диапазоне температур 260–310 °С связан с окончательным удалением остатков воды. Дальнейшее нагревание образца приводит к появлению эндоэффекта в температурном интервале 370–400 °С, что можно объяснить полным удалением гидроксидных групп.

Таким образом, общая потеря массы составляет 9%, из которых 3% соответствуют потере воды и 4–6% — OH^- -группам. Последующее увеличение температуры приводит к появлению экзоэффекта при 500 °С и увеличению веса образца. Этот эффект обусловлен окислением исследуемого композитного соединения воздухом и преобразованием его кристаллической структуры. Учитывая незначительное количество оксидных соединений кобальта в составе композита, содержание OH^- -групп определяется хромовой матрицей и практически соответствует данным для индивидуального оксида хрома.

Данные ИК-спектров композитного материала согласуются с результатами термогравиметрии. Их анализ показал наличие молекул воды и гидроксогрупп, имеющих различную природу связи. Широкая интенсивная полоса поглощения в области $3400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ соответствует $\nu_{\text{H}_2(\text{OH})}$ кристаллизационной и химически связанным молекулам воды соответственно. Полосы поглощения при 1600 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям OH^- -групп химически связанных молекул воды. О наличии гидроксидных групп можно судить по полосе поглощения деформационных колебаний ниже 1200 см^{-1} (на наших спектрах эта полоса наблюдается при 1080 см^{-1}). В низкочастотной области колебаний проявляются полосы, характерные для связи металл — кислород при $660\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Наличие гидроксогрупп в составе соединения характеризует степень отклонения состава от стехиометрии, что зависит от концентрации атомных дефектов [5]. На примере составляющих композита — оксидных соединений хрома и кобальта показано, что количественной мерой каталитической активности соединения может служить ионная составляющая проводимости [6], которая зависит от концентрации гидроксидных групп в его составе. Исходя из изложенного выше, можно предположить, что каталитическая активность электрохимически синтезированного композита также определяется наличием OH^- -группы в составе образца.

Табл. 2 демонстрирует величины доли ионной составляющей проводимости и каталитической активности для индивидуальных оксидных соединений кобальта и хрома, их механической смеси, аналогичной по составу электрохимически полученному композиту, и композитного материала. Как видно из данных таблицы, введение в хромовую матрицу небольшого количества оксидных соединений кобальта (2,2–6%) приводит к существенному увеличению каталитической активности композита по сравнению с таковой оксидных соединений хрома и механической смеси индивидуальных оксидов.

Более высокие значения каталитической активности композита (при применении его в качестве катодного материала химического источника тока) приводят к существенному увеличению скорости массопереноса в твердой фазе и скорости протекания электрохимической реакции. Так, на рис. 3 представлены кривые разряда тонкопленочных импульсных ХИТ с катодной массой на основе композита (1) и оксидных соединений хрома (2). Как видно из рисунка, больший ток импульса имеет ХИТ с катодной массой на основе композитного соединения.

Таким образом, нами показана возможность электрохимического синтеза оксидного композита на основе оксидных соединений хрома и кобальта в одну стадию из водных фторидсодержащих растворов. Композит, благодаря матрице на основе оксидных соединений хрома, обладает хорошей адгезией к основе. Наличие оксида кобальта в составе композитного

Таблица 2

Соединение	Ионная составляющая проводимости $\sigma_{\text{и}}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{\text{и}}$, %	Каталитическая активность соединения, $\text{К} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$
Оксидное:			
кобальта	$(2,75\text{--}8,70) \cdot 10^{-2}$	9,3	0,90–1,50
хрома	$(5,7\text{--}8,7) \cdot 10^{-1}$	11,0	0,12–0,80
Механическая смесь оксидов	$(0,8\text{--}1,4) \cdot 10^{-3}$	11,5	0,15–0,86
Композитное	$(4,8\text{--}5,2) \cdot 10^{-3}$	14,5	0,34–1,30

соединения приводит к синергетическому эффекту каталитической активности композитного материала, благодаря чему существенно увеличивается скорость электрохимической реакции в твердой фазе.

1. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Власенко Н. Е., Стадник О. А. Электрохимическое получение наноструктурных оксидных соединений металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Зб. наук. праць. – 2005. – 2, № 4. – С. 1185–1189.
2. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. – Москва: Химия, 1974. – 173 с.
3. Маршев П. М. Практикум по физической и коллоидной химии. – Москва: Высш. шк., 1967. – 122 с.
4. Zelutska B., Ogorelek Z. Electrical condition and self-diffusion in cuprous selenide at high temperature // J. Phys. and Chem. Solids. – 1966. – 127, No 8. – P. 957–960.
5. Somorjai G. A. Modern surface science and surface technologies: an introduction // Chem. Rev. – 1996. – 96, No 4. – P. 1223–1235.
6. Иванова Н. Д., Филатов К. В., Городынский А. В. и др. Ионная проводимость и каталитическая активность соединений // Доп. НАН України. – 1992. – № 11. – С. 136–139.

*Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт ботаники им. М. Г. Холодного
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 26.10.2011

**Н. Д. Иванова, Є. І. Болдырев, Є. В. Шмаров, О. О. Стадник,
Д. О. Климчук, М. М. Щербатюк**

Наноструктурний композит на основі оксидних сполук хрому та кобальту: синтез і властивості

Встановлено можливість отримання електрохімічним методом композита на основі оксидних сполук хрому та кобальту. Визначено його склад і властивості: каталітична активність, загальна провідність та її складові. Композит, як і його складові – оксидні сполуки хрому та кобальту, – є гідратованим. Наявність у складі композита оксидної сполуки кобальту призводить до синергетичного ефекту каталітичної активності, завдяки чому значно збільшується швидкість електрохімічного процесу в твердій фазі. Це має велике значення для електрохімічних процесів, що відбуваються в хімічному джерелі струму, в якому композит може слугувати катодним матеріалом.

**N. D. Ivanova, Ye. I. Boldyrev, Ye. V. Shmarov, O. A. Stadnik,
D. A. Klimchuk, N. N. Shcherbatyuk**

Nanostructural composite on the basis of oxide compounds of chromium and cobalt: synthesis and properties

The possibility of obtaining the composite based on oxide compounds of chromium and cobalt with the help of the electrochemical method is established. Its composition and properties such as the catalytic activity, the total conductivity, and its components are defined. The composite, as well as its components (oxide compounds of chromium and cobalt), are hydrated. The presence of the cobalt compound oxide in the composite leads to the synergetic effect of catalytic activity, thus significantly increasing the speed of electrochemical processes that occur in chemical power sources, in which the composite may be used as a cathode material.