

УДК 544.653.1: 546.77-31

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И КОБАЛЬТА

Н.Д. Иванова^{1*}, О.А. Стадник¹, Е.И. Болдырев¹, Т.С. Псарева²,
А.В. Каплун¹, В.В. Евтушок¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
Национальной академии наук Украины*

просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

² *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

Показана возможность электрохимического синтеза композиционных наноразмерных оксидных соединений хрома и молибдена, молибдена и кобальта из водных фторидсодержащих электролитов. Определен состав синтезированных композитов. С помощью термогравиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что композитные соединения содержат воду и гидроксильные группы.

ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении большое внимание уделяется композитным и консолидированным наноматериалам [1, 2]. Они различаются по типу армирующего элемента и матрицы, благодаря чему приобретают свойства, которых нет у исходных компонентов. Только при использовании наноразмерных частиц можно получить нанокомпозиты, свойства которых превосходят свойства композитных материалов, полученных по традиционной технологии [3]. В настоящее время исследуют несколько видов материалов, которые представляют особый интерес для электрохимии: консолидированные материалы, наночастицы и нанопорошки, наноструктурные полупроводники. Они находят широкое применение в качестве активных материалов и катализаторов в химических источниках тока, топливных элементах.

Мы предлагаем электрохимический метод получения композитных материалов на основе оксидных соединений на катоде при электровосстановлении ионов металлов из водных фторидсодержащих электролитов в одну стадию [4].

Целью работы является получение новых композитных материалов на основе оксидных соединений молибдена и кобальта, хрома и

молибдена, а также исследование состава этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит на основе оксидных соединений молибдена и кобальта получали из растворов, г·л⁻¹: (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 25, CoCO₃ – 0.01–0.02, HF – 5, условия электролиза: температура электролита 18–25 °С, плотность тока 0.25–0.5 А·дм⁻²; композит на основе оксидных соединений (ОС) хрома и молибдена из раствора, содержащего, г·л⁻¹: CrO₃ – 250–300, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 0.01–0.05, HF – 0.2–0.3, условия электролиза: температура электролита составляла 20–25 °С, плотность тока 15–40 А·дм⁻².

Содержание металлов в композитах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре энергий рентгеновского излучения СЕР-1 фирмы «Элватех» с программным обеспечением «ElvaX 2.9.6». Размер частиц образцов синтезированных композитных соединений определяли при помощи энергодисперсионного микроскопа JSM 6490 LV с рентгеновским микроанализатором. Термогравиметрический анализ был выполнен на дериватографе фирмы MOM Q-1500 D с Al₂O₃-эталоном. Навеска составляла 200 мг, скорость нагрева 5 °С·мин⁻¹, температурный

* контактный автор ivanova@ionc.kiev.ua
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

интервал 18–500 °С. Чувствительность гальванометров ДТГ – 1/10, ДТА – 1/3. ИК-спектроскопическое исследование ОС молибдена, хрома и кобальта выполняли на фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 в области 500–4000 см⁻¹. Оптимизацию процесса получения исследуемых композитных материалов проводили при помощи исследования трехмерной зависимости – привеса продукта (Q , г·А⁻¹·ч⁻¹) от плотности тока (j , А·дм⁻²) и концентрации соосаждаемого металла в электролите (C , г·л⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе электролиза из всех электролитов были получены плотные осадки глубокого черного цвета. Необходимо отметить хорошую адгезию (сцепление) покрытия с основой во всех случаях.

Согласно полученной трехмерной зависимости (рис. 1, а, б), максимальный привес продукта можно получить из электролита состава, г·л⁻¹: (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 25, HF – 5, CoCO₃ – 0.015 (а) и CrO₃ – 300, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O – 0.01, HF – 0.2; (б) на стальной или никелевой подложке для соответствующего композитного материала.

При помощи трансмиссионного микроскопа было показано, что синтезированные композитные материалы являются наноразмерными – размер частиц составляет 20–50 нм (рис. 2).

Содержание металлов в композитах, определенное рентгенофлуоресцентным анализом, следующее: для композита на основе ОС молибдена и кобальта Мо – 64.3–72.3 %, Со – 0.3–3.5 %; для композита на основе оксидных соединений хрома и молибдена Cr – 60.2–87.6 %, Мо – 0.55–4.8 % в зависимости от условий синтеза.

О наличии воды и гидроксильных групп в составе исследуемых композитных соединений свидетельствуют данные термогравиметрического анализа (рис. 3). Общее количество воды и гидроксильных групп оценивали, исходя из потери массы в температурном интервале 18–500 °С. Все образцы полученных композитов являются оводненными, как и составляющие их ОС хрома, молибдена, кобальта [4].

На дериватограмме композитного материала на основе ОС молибдена и кобальта

(рис. 3, а) наблюдается эндоэффект в интервале 80–270 °С, что может быть связано с потерей кристаллизационной и физически сорбированной воды [5]. Потеря массы составляет 16 %. В интервале 270–450 °С наблюдается два экзоэффекта с максимумами при 349 и 420 °С с потерей массы 1.4 %. Наблюдаемые экзоэффекты, по-видимому, связаны с преобразованием его кристаллической структуры.

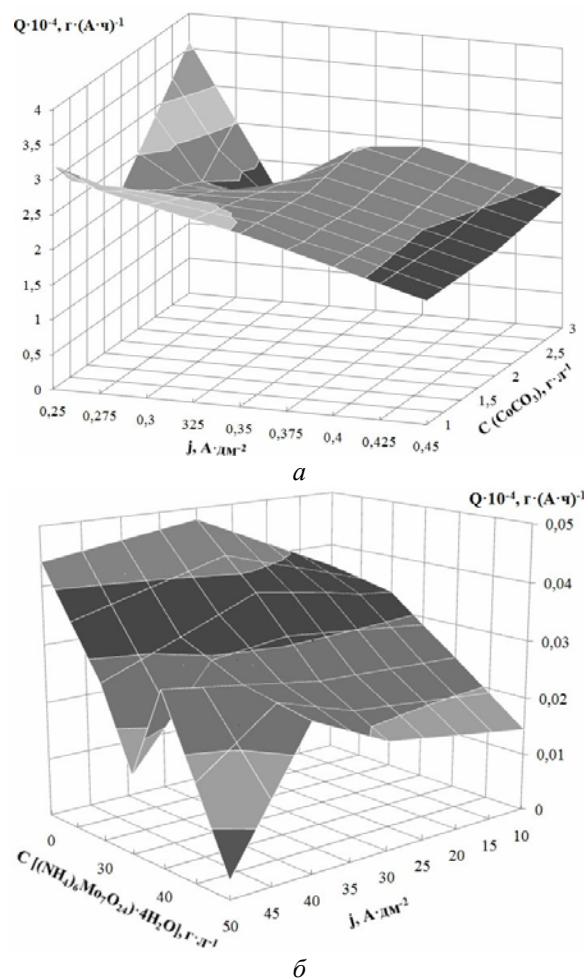


Рис. 1. Зависимость привеса продукта от плотности тока и концентрации соосаждаемого металла в электролите для композитных материалов на основе оксидов молибдена и кобальта (а), хрома и молибдена (б)

Термограмма композитного материала на основе ОС хрома и молибдена представлена на рис. 3, б. Эндоэффект в интервале 90–210 °С соответствует потере кристаллизационной воды. Уменьшение массы образца составляет 6.3 %. При 150–250 °С на термограмме наблюдается экзоэффект, сопровождающийся потерей массы образца 1.5 %. Его

можно объяснить саморазогревом образца вследствие отщепления молекул воды, как и при получении оксида хрома (III) из гидрата [6]. В работе [7] экспериментально было показано, что в основе явления лежит уменьшение поверхности нестехиометрического ОС хрома при превращении его аморфной формы в кристаллическую. Удаление гидроксильных групп (в виде воды) происходит при более высоких температурах – 330–350 °С, и незначительный эндоэффект соответствует этому процессу. Потеря массы составляет 3.8 %. Экзоэффекты в интервале 400–500 °С отвечают структурным преобразованиям исследуемого материала [7].

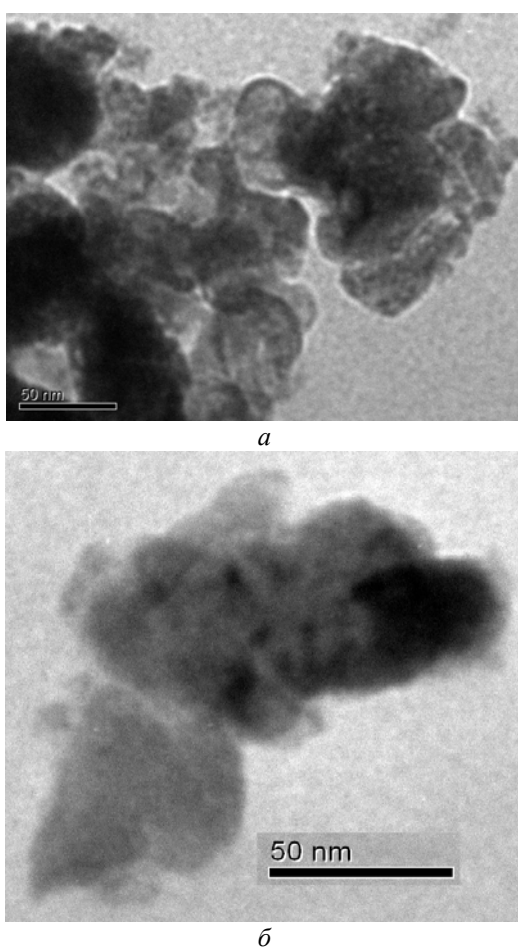


Рис. 2. Микрофотографии композитных материалов на основе оксидных соединений: молибдена и кобальта (а), хрома и молибдена (б)

Данные ИК-спектроскопии (рис. 4) согласуются с результатами термогравиметрии. Анализ ИК-спектров исследуемых образцов показал наличие молекул воды и гидроксильных групп. Широкая полоса поглощения в области 3700–2900 cm^{-1} для композита на основе ОС

молибдена и кобальта (рис. 4, а) и 3570–3040 cm^{-1} для композитного соединения на основе ОС хрома и молибдена (рис. 4, б) соответствует валентным колебаниям связей О–Н, а полосы при 1630 и 1645 cm^{-1} – деформационным колебаниям молекул воды [8]. О наличии гидроксильных групп можно судить по полосе поглощения деформационных колебаний в области 1200–1000 cm^{-1} [9]. В ИК-спектрах исследуемых композитных соединений эта полоса наблюдается при 1050 и 1030 cm^{-1} для каждого из образцов соответственно. В случае композита на основе ОС хрома и молибдена присутствие свободных гидроксильных групп подтверждает узкая полоса при 3640 cm^{-1} [8]. В низкочастотной области полученных спектров проявляются полосы, характерные для связи металл–кислород, при 880–500 cm^{-1} [10, 11].

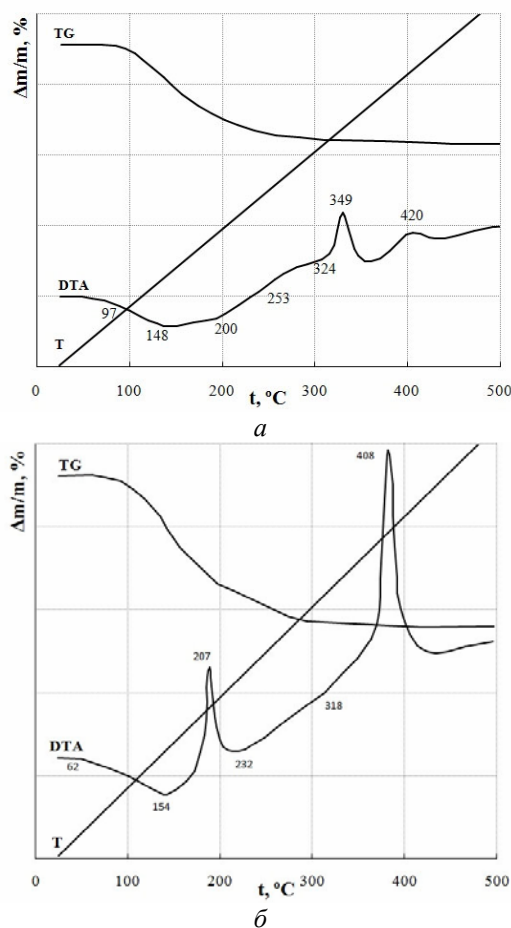


Рис. 3. Дериватограммы композитных материалов на основе оксидов молибдена и кобальта (а), хрома и молибдена (б)

Присутствие в составе соединений гидроксильных групп способствует стабилизации редокс-систем типа $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{n+1}$ и

свидетельствует о наличии ионной составляющей проводимости соединения [12]. Такие оводненные оксидные композитные соединения являются перспективными катодными материалами в различных энергопреобразующих устройствах – химических источниках тока (как в первичных, так и в аккумуляторах), а также в качестве катализаторов в топливных элементах.

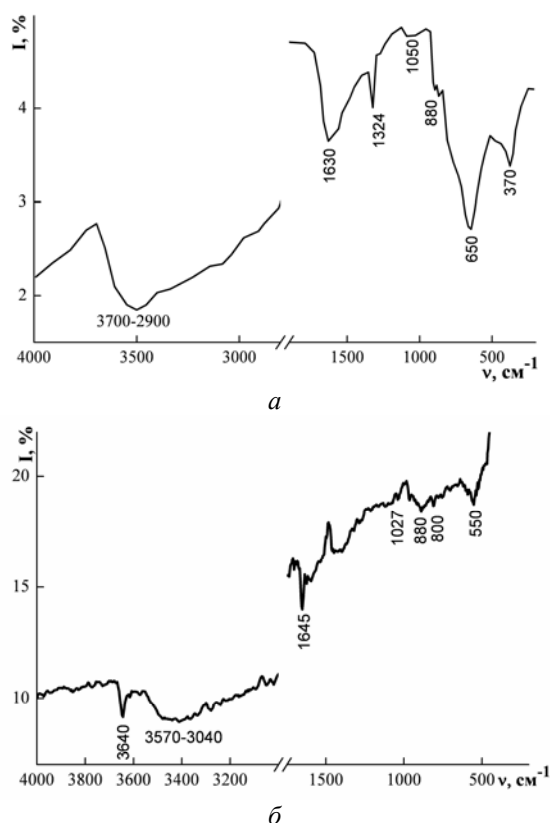


Рис. 4. ИК-спектры композитных материалов на основе оксидных соединений молибдена и кобальта (а), хрома и молибдена (б)

ВЫВОДЫ

Получены новые композиционные материалы на основе оксидных соединений молибдена и кобальта, хрома и молибдена из водных фторидсодержащих электролитов, определены оптимальные условия их синтеза.

Композитные соединения могут быть получены как в виде порошков, так и в виде прочно сцепленных с основой покрытий глубокого черного цвета. Размер частиц синтезированных композитных соединений колеблется в пределах 20–50 нм.

Установлено, что композит на основе ОС молибдена и кобальта содержит Мо – 64.3–

72.3 %, Со – 0.3–3.5 %; композит на основе оксидных соединений хрома и молибдена содержит Cr – 60.2–87.6 %, Мо – 0.55–4.8 % в зависимости от условий их синтеза. Методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии показано, что исследуемые композитные материалы являются оводненными оксидно-гидроксидными соединениями, в которых содержится вода и гидроксильные группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – Москва: Академия, 2005. – 192 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – Москва: Издво МГУ, 2003. – 185 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Москва: Физматлит, 2005. – 440 с.
4. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Стадник О.А. и др. Электрохимический синтез наноструктурных оксидов Cr, Mo, Co и их свойства // Доп. НАН України. – 2009. – № 2. – С. 131–134.
5. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – Москва: Наука, 1964. – 232 с.
6. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Мир, 1966. – 836 с.
7. Иванова Н.Д., Алфинцев Г.А. Состав и структура черного хрома // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 3. – С. 332–336.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 535 с.
9. Плетнев Р. Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Р. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. – Москва: Наука, 1986. – 156 с.
10. Nygyst R. A., Kagel O. Infrared spectra of inorganic compounds. – New York – London: Academic Press, 1971. – 495 p.
11. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. – Новосибирск: Наука, 1981. – 143 с.
12. Brenet J.P. Electrochemical behaviour of metallic oxides // J. Power Sources. – 1979. – V. 4, N 2. – P. 183–188.

Поступила 02.02.2012, принята 26.03.2012

Нові композитні матеріали на основі оксидних сполук хрому, молибдену і кобальту

Н.Д. Іванова, О.О. Стадник, Є.І. Болдирєв, Т.С. Псарьова, О.В. Каплун, В.В. Евтушок

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, ivanova@ionc.kiev.ua
Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

Показана можливість електрохімічного синтезу композиційних нанорозмірних оксидних сполук хрому і молибдену, молибдену і кобальту з водних фторидвмісних розчинів. Визначено склад синтезованих композитів. За допомогою термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії встановлено, що композитні сполуки містять воду та гідроксильні групи.

New composite materials based on oxide compounds of chromium, molybdenum, and cobalt

N.D. Ivanova, O.A. Stadnik, Ye.I. Boldyrev, T.S. Psareva, A.V. Kaplun, V.V. Yevtushok

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Akademician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, ivanova@ionc.kiev.ua
Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

A possibility for electrochemical synthesis of composite nanosized chromium and molybdenum, molybdenum and cobalt oxide compounds from aqueous fluoride solutions has been shown. The composition of the synthesized materials has been determined. By thermogravimetry and IR spectroscopy it has been found that composite materials contain water and hydroxyl groups.