

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОЛЬВОТЕРМОЛИЗА α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ @SDS В СРЕДЕ n-ОКТАНОЛА

© 2018 г. Е. В. Пикурова^{1*}, С. В. Сайкова¹, Г. Л. Пашков ,

М. В. Пантелеева¹, Ю. Л. Михлин¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия, 660036 Красноярск, ул. Академгородок, 50/24

Сибирский федеральный университет,

Россия, 660041 Красноярск, пр-т Свободный, 79

*E-mail: vitaelen@gmail.com

Проведено исследование сольвотермического разложения гибридного органо-неорганического материала на основе α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ и додецилсульфата натрия в среде n-октанола при 190°C и атмосферном давлении. Установлено, что процесс протекает в две стадии: на первой образуется безводный CoCO_3 , который далее подвергается топохимическому разложению до Co_3O_4 . Продукты состоят из частиц ромбической формы размером около 250 нм.

Ключевые слова: сольвотермолиз, анионит, кобальт, n-октанол, нанореактор

Одной из основных задач современной химической технологии является получение материалов, содержащих частицы заданных размера и формы, характеризующихся химической и фазовой однородностью, а также высокой воспроизводимостью структурно-чувствительных свойств. В настоящее время предложены различные подходы к синтезу частиц оксидов металлов различной морфологии: сферической, трубчатой, кубической, игольчатой и др. [1–3], включающие золь-гель-метод [4], спрей-пиролиз [5], гидротермальное [1] или термическое разложение прекурсоров различной природы [6]. Сольвотермический синтез, т.е. термодеструкция в органической среде, имеет ряд преимуществ, заключающихся в получении дисперсных фаз со строго определенными структурными, размерными и морфологическими характеристиками за счет варьирования условий синтеза (природы растворителя, концентрационных и температурных режимов проведения процесса и т.д.) [7]. Дополнительные возможности по управлению свойствами получаемой оксидной фазы открываются в случае проведения сольвотермического синтеза с использованием в качестве прекурсоров слоистых гидроксидов переходных металлов. Эти соединения обладают гидроталькитоподобной структурой и состоят из нестехиометрических гидроксидных слоев, избыточный положительный заряд которых компенсируется внедрением анионов (NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- и др.) и молекул воды в межслоевое пространство [8]. Межслоевые анионы могут

легко обмениваться на другие анионы или молекулы, что позволяет увеличить расстояние между слоями гидроксида и создать условия для синтеза нанофазы, т.е. такой гибридный материал можно рассматривать как нанореактор [9]. Посредством его сольвотермолиза при относительно невысоких температурах (200–500°C), можно получить в одну стадию дисперсные металлические или оксидные частицы. Недавно нами [10] был описан сольвотермический синтез наночастиц металлического Co и Co_3O_4 при 400°C и 1 атм, а в работе [11], при использовании данного прекурсора в среде бутанола-1 при 200°C и повышенном давлении получены частицы Co_3O_4 .

В данной работе проведено исследование процесса сольвотермического разложения гибридного органо-неорганического материала (α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ @8B8) на основе α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ и додецилсульфата натрия (SDS) в среде n-октанола при 190°C и атмосферном давлении с целью синтеза частиц Co_3O_4 , однородных по составу и форме. Co_3O_4 является важным магнитным полупроводниковым материалом r-типа, может использоваться в качестве анода литий-ионных батарей, как электрохромный материал, газовый сенсор, в устройствах хранения данных и т.д. [1–4].

Известно, что гидроксид кобальта (II) кристаллизуется в виде двух полиморфных модификаций: α - и β - $\text{Co}(\text{OH})_2$. Наибольший интерес для синтеза наноразмерного Co_3O_4 представляет α - $\text{Co}(\text{OH})_2$,

который относится к слоистым материалам и имеет турбостратную структуру с межслоевым расстоянием около 8 Å [8, 9]. Данная модификация метастабильна, поэтому ее трудно получить традиционными способами — осаждением щелочью или аммиаком, однако нами разработан метод анионообменного синтеза этого материала, в котором в качестве осадителя используется анионообменная смола АВ-17-8 в ОН-форме [12, 13]. Как показали наши исследования [12, 13], использование анионита позволяет получать гидроксид в мягких условиях без создания сильнощелочной среды, способствующей окислению кобальта(II) до кобальта(III). Кроме того, продукт не загрязняется примесными катионами, содержащимися в реагенте-осадителе (NaOH, KOH), или анионами из раствора исходной соли. Также вследствие постоянства реакционных условий и осуществления процесса в стационарном режиме обеспечивается однородность продукта по составу и морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли реагенты марки "х.ч." и "ч.д.а." без дополнительной очистки.

Синтез прекурсора. Навеску анионита АВ-17-8 в ОН-форме массой 11 г приводили в контакт с 50 мл смешанных в соотношении 1:1 0.25 М растворов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{SO}_4$ при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 ч на шейкере (200 встряхиваний в мин). Фазы разделяли, пропуская их последовательно через сито с диаметром отверстий 0.25 мм (для отделения анионита) и фильтр «синяя лента» (для отделения осадка). Полученный розовый осадок высушивали при 110°C.

Сольвотермолиз прекурсора. 1 г прекурсора помещали в термостойкую колбу на 250 мл, добавляли к нему заданный объем «-октанола и нагревали с обратным холодильником при 190°C в течение определенного времени. Далее осадок отделяли центрифугированием, промывали этиловым спиртом и высушивали при 110°C.

Рентгенофазовый анализ образцов (X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical, CuK_α -излучение, длина волны 1.540598 Å) проводили методом порошков на монокристалле кремния в интервале углов $0^\circ < 2\theta < 80^\circ$, время накопления импульсов 2 с. Идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных Объединенного комитета по стандартам в порошковой дифракции Joint Committee on Powder Diffraction Standards-The International Centre for Diffraction Data [JCPDS-ICDD Database].

Для исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии (Vector 22 фирмы Bruker) образцы

прессовали в виде дисков со спектрально чистым КВГ. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале 450–4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Комплексный термический анализ осадков проводили с помощью синхронного термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия), совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos (NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образца. Использовали платина/платино-родиевый держатель (TG-DSC сенсор типа S) с Al203-тиглями с проколотыми крышками. Образец подвергали нагреванию от температуры 40 до 1200°C со скоростью 10 град/мин в динамической атмосфере воздуха (скорость потока газа 30 мл/мин).

Для исследования продуктов в просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 к исследуемому образцу добавляли изопропиловый спирт, каплю суспензии наносили на тонкую углеродную пленку, полученную путем вакуумного напыления (универсальный вакуумный пост JEE-420) на кристалл хлорида натрия. После отделения от кристалла с помощью водяной бани пленку с образцом переносили на медную сетку диаметром 3 мм и высушивали при комнатной температуре.

Спектры тонкой структуры рентгеновского края поглощения (XANES) CoZ_{1-x} -края и ОХ-края были записаны на оборудовании Российско-Германского канала центра синхротронного излучения BESSY-II (Helmholtz Zentrum Berlin, Германия) в режиме измерения полного фототока (TEY) при комнатной температуре с шагом сканирования 0.05 эВ. Вакуум в аналитической камере был не хуже 10^{-8} Па, диаметр рентгеновского пучка 0.2 мм. Пропускание монохроматора учитывали, нормируя измеренные спектры на спектр (полный фототок) золотой фольги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено [9], что при синтезе $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ в присутствии додецилсульфата натрия межслоевое расстояние продукта увеличивается с 8 до 39 Å, что наряду с результатами ИК-спектроскопии (наличие в спектре полос поглощения в области 2853–2955 cm^{-1} , характерных для валентных колебаний C—H-групп в алкильной цепи аниона додецилсульфата) доказывает внедрение органической молекулы в структуру гидроксида. В соответствии с данными элементного и дифференциального термического анализа,

Влияние условий сольвотермического синтеза на состав полученных продуктов

№	Состав прекурсора	V среды, мл	Время, ч	Состав продукта
1	$Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$	60	10	O_3CO_3
2	$Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$	120	10	Co_3O_4 , аморф. фаза
3	$Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$	120	15	Co_3O_4
4	$Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$	200	20	Co_3O_4
5	$Co(OH)_{1.74}(CO_3)_{0.13}H_2O$	120	15	$CoO(OH)$, $\alpha-Co(OH)_2$, аморф. фаза

состав прекурсора можно выразить формулой $Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$.

Полученный прекурсор подвергали сольвотермическому разложению в среде н-октанола (τ : ж = 60–200) в течение заданного времени при 190 °C на воздухе при атмосферном давлении. Условия сольвотермолиза и состав полученных продуктов приведены в таблице. Для сравнения провели эксперимент, в котором использовали немодифицированный $\alpha-Co(OH)_2$ (таблица, обр. 5). В соответствии с данными РФА, сольвотермолиз данного образца, осуществленный в течение 15 ч, был неэффективен: на рентгенограмме присутствуют линии $\alpha-Co(OH)_2$ (JCPDS 2-925), $CoO(OH)$ (JCPDS 7-169), также значительно содержание аморфной составляющей, относящейся к исходному прекурзору. По данным его термического анализа (рис. 1а), проведенного в атмосфере аргона, деструкция образца (удаление химически связанной воды и карбонат-ионов) начинается при температуре более 240°C, а максимум разложения приходится на 320°C. В среде н-октанола деструкция начинается при более низкой

температуре — 190°C: сначала происходит удаление кристаллизационной воды и кристаллизация исходного аморфного $\alpha-Co(OH)_2$, затем удаление межслоевой воды, сопровождаемое окислением кобальта(II). Однако данные процессы протекают лишь частично. Увеличение межслоевого расстояния в исходном гидроксиде в результате внедрения крупного додецилсульфат-аниона облегчает протекание терморазложения $Co(OH)_{1.36}(CO_3)_{0.08}(C_{12}H_{25}SO_4)_{0.24}$ в органической фазе по сравнению с нагреванием в атмосфере аргона (рис. 1б), процесс идет до конца, причем состав образующихся продуктов определяется его условиями, а именно объемом н-октанола и продолжительностью сольвотермолиза.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов 1–5. Рентгенограмма образца 1, полученного при использовании 60 мл н-октанола и 10 ч процесса, соответствует фазе безводного O_3CO_3 (JCPDS 11-0692). В случае образца 2, т.е. при увеличении продолжительности термолиза и объема среды, наблюдаемые на рентгенограмме пики относятся к шпинели Co_3O_4 ,

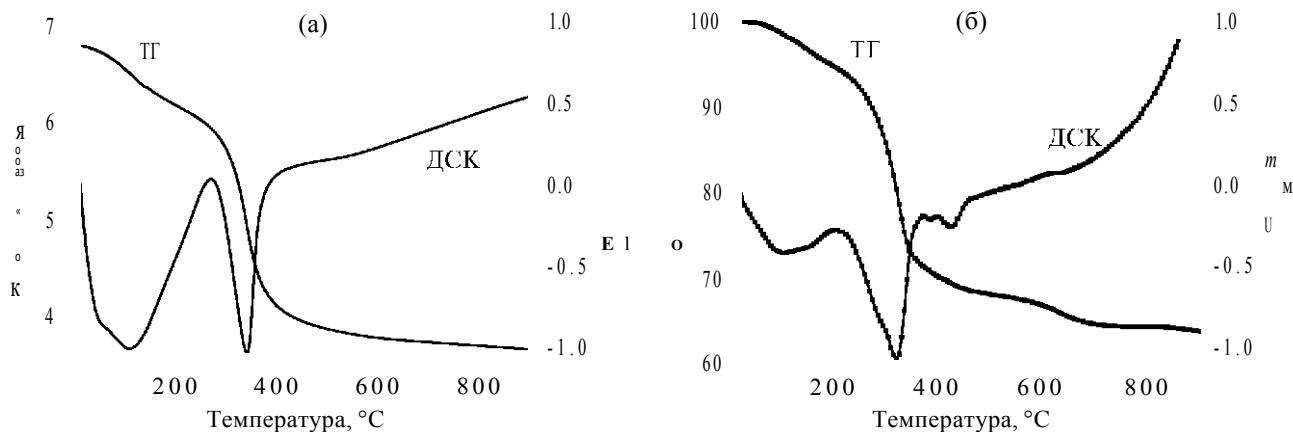


Рис. 1. Термограмма $\alpha-Co(OH)_2$ (а) и $\alpha-Co(OH)_2@SDS$ (б).

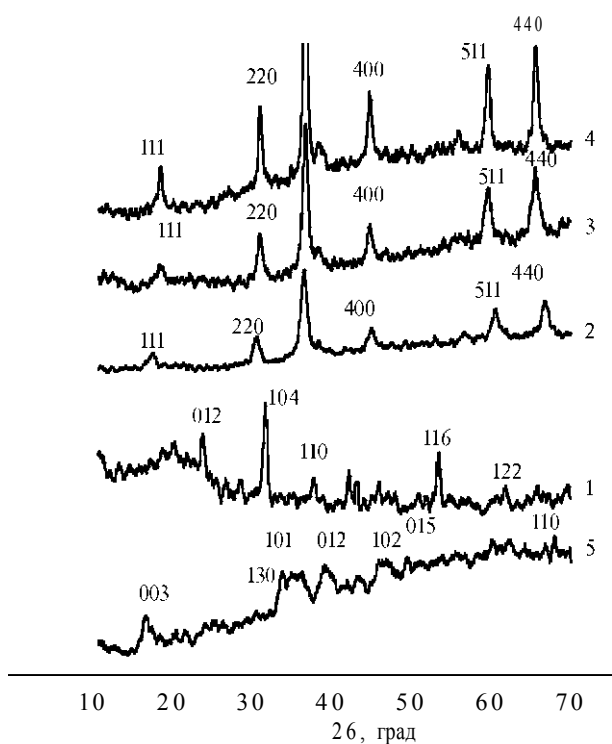


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов сольвотермолиза образцов 1-5.

(JCPDS 42-1467), дальнейшее повышение времени и количества «-октанола (образец 3) не приводит к изменению состава продукта (таблица).

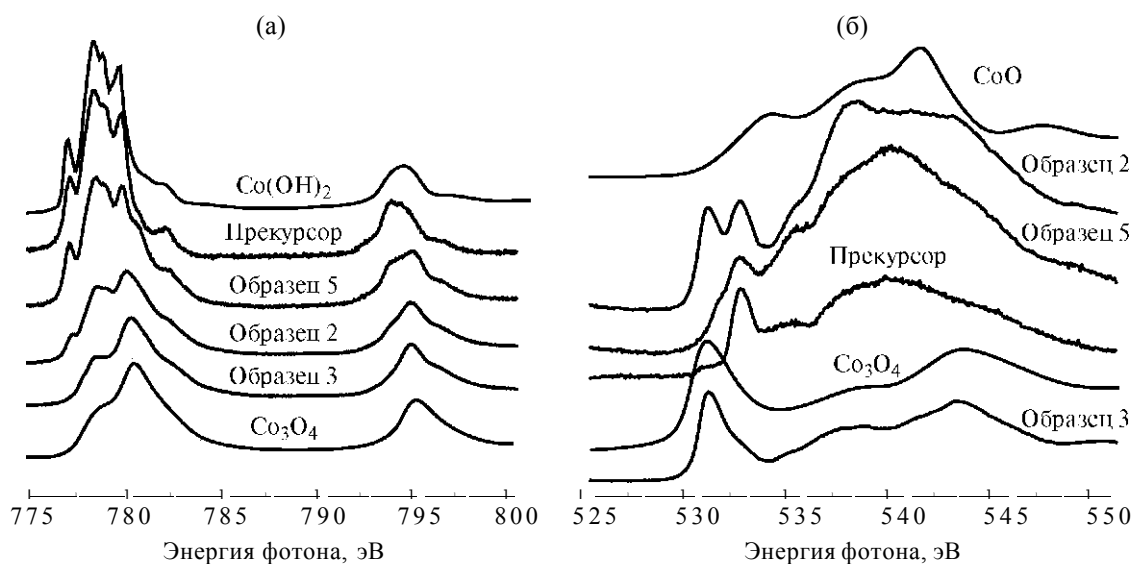


Рис. 3. Экспериментальные XANES-спектры $CoL_{2,3}$ -края (а) и ОК-края (б) образцов 2, 3, 5 (таблица) и прекурсора, а также спектры $Co(OH)_2$, CoO и Co_3O_4 [14, 15].

Поскольку образуется большое количество аморфных фаз, которые не идентифицируются рентгенофазовым анализом, продукты были охарактеризованы методом ближней тонкой структуры рентгеновского края поглощения. На рис. 3 приведены XANES-спектры $CoL_{2,3}$ -края и ОК-края прекурсора ($CoSO_4 \cdot 6H_2O$) и продуктов сольвотермического синтеза (образцы 2, 3 и 5), а также для сравнения спектры образцов $Co(OH)_2$, CoO и Co_3O_4 из [14, 15].

В спектре $Co(OH)_2$ основной пик имеет мультиплетную структуру (максимумы при 778.5, 779 и ~780 эВ, плечо при 777 эВ), обусловленную расщеплением состояния $2p^3d$ кристаллическим полем и гибридизацией с состоянием, обозначающим электронную дырку на лиганде — атоме кислорода). Образование последнего является следствием переноса заряда, оно также ответственно за сателлит при энергии 782 эВ. Спектры прекурсора, образца 5 и $Co(OH)_2$ практически одинаковы, что подтверждает вывод о неэффективности сольвотермолиза гидроксида кобальта, не модифицированного додецилсульфатом натрия.

XANES-спектры $CoL_{2,3}$ -края образцов 2 и 3 (рис. 3а) имеют основной максимум поглощения при 780.4 эВ и плечо около 778.5 эВ, которые наблюдаются также в спектре чистого Co_3O_4 [14]. Однако спектр образца 2, полученного в течение 10 ч сольвотермолиза, немного отличается: в нем присутствует дополнительный пик при 777 эВ, наблюдаемый в спектрах прекурсора и $Co(OH)_2$, что говорит о незавершенности процесса.

ОК-спектр Co_3O_4 [15] (рис. 3б) состоит из интенсивного предкраевого пика при энергии 531 эВ

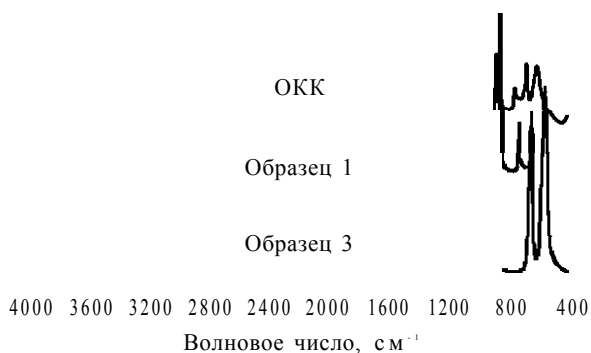


Рис. 4. ИК-спектры основного карбоната кобальта (ОКК, ГОСТ 5407-78) и образцов 1, 3.

и двух широких максимумов поглощения в интервале энергий 536—539 и 540—544 эВ. Эти особенности наблюдаются в экспериментальном спектре образца 3, подтверждая образование кобальтовой шпинели. В то же время ОХ-спектр образца 2 состоит из двух предкраевых пиков в области 530—535 эВ, один из которых наблюдается в спектре кобальтовой шпинели, а другой — в спектре прекурсора, что еще раз подтверждает неполное превращение образца в Co_3O_4 .

На рис. 4 приведены ИК-спектры основного карбоната кобальта (ГОСТ 5407-78) и продуктов сольвотермолиза (образцы 1, 3), на которых отсутствуют полосы поглощения (п.п.) при 2853—2955 cm^{-1} , что свидетельствует о полном разложении додецилсульфат-ионов. В целом анализ спектров подтверждает данные РФА и XANES. Интенсивные полосы поглощения при 663 и 570 cm^{-1} в спектре образца 3 (рис. 4) соответствуют связям $\text{O}(\text{II})-\text{O}$ и $\text{O}^{\wedge}\text{O}-\text{O}$ в Co_3O_4 [16]. Однако наблюдается небольшая полоса поглощения при 3385 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний ОН-групп в исходном гидроксиде кобальта(II). Возможно, это соответствует остаточному гидроксиду кобальта (не более 1 мас. %), представленному в РФА аморфной частью.

Спектры образца 1 и основного карбоната кобальта имеют общие п.п. при 850 и 1450 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} , но отличаются максимумом при 3500 cm^{-1} , относящимся к валентным колебаниям ОН-групп, т.е. при сольвотермолизе с использованием 60 мл «-октанола образуется безводный карбонат кобальта. На основании литературных данных [17, 18] мы можем предположить, что дегидратация прекурсора, представляющего собой основной карбонат, происходит в результате взаимодействия молекул «-октанола с ОН-группами прекурсора. При этом

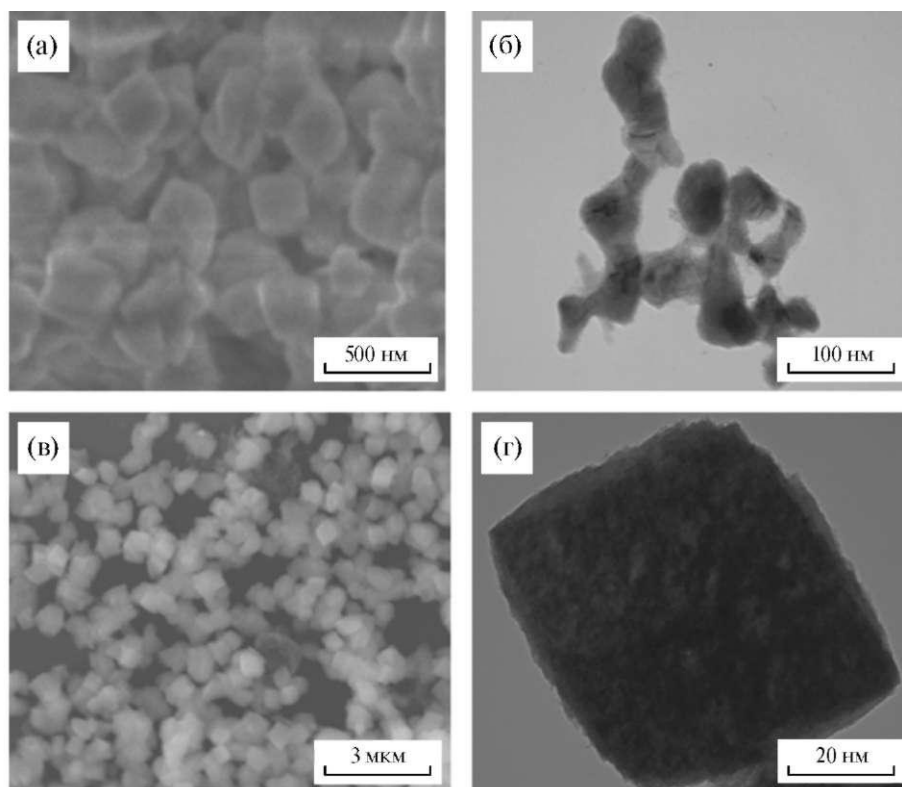


Рис. 5. Микрофотографии (а, в – СЭМ, б, г – ПЭМ) продуктов сольвотермолиза: CoCO_3 (а, б) и Co_3O_4 (в, г).

на первой стадии образуется алкоксид, который затем превращается в альдегид с выделением молекулы воды. Для выяснения точного механизма этого взаимодействия требуется дополнительное исследование.

В соответствии с полученными результатами, при увеличении количества *n*-октанола и времени процесса формируется другой продукт — Co_3O_4 . По нашему мнению, он может образовываться из Co_3O_3 в ходе его термического разложения: $6\text{CoCO}_3 + \text{O}_2 - 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 6\text{CO}_2$. Подобный механизм предлагался в [19]. Растворимость кислорода в *n*-октанолe сравнительно высока и составляет 18.4 мл на 100 мл *n*-октанола [20]. Данное предположение подтверждается и результатами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 5): образцы Co_3O_3 и Co_3O_4 схожи по морфологии и состоят из частиц ромбической формы размером 250 нм, т.е. при топомическом разложении Co_3O_3 сохраняется матрица исходного соединения. Можно предположить, что они состоят из более мелких кристаллитов, которые можно обнаружить с помощью ПЭМ (рис. 5б, 5г). Следует отметить, что полученные частицы однородны как по морфологии, так и по размерам.

В ходе исследования сольвотермического разложения гибридного материала $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2/\text{SDS}$ в среде *n*-октанола при 190°C при атмосферном давлении установлено, что процесс протекает в две стадии, на первой из которых образуется безводный Co_3O_3 , который далее подвергается топомическому разложению до Co_3O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lester E., Aksomaityte G., Li J. et al. // *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2012. V. 58. № 1. P. 3. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2011.10.008
- Zhuo L., Ge J., Cao L., Tang B. // *Cryst. Growth Des.* 2009. V. 9. № 1. P. 1. DOI: 10.1021/cg070482r
- Jamil S, Jing X, Wang J. et al // *Mat. Res. Bull.* 2013. V 48. № 11. P. 4513. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.07.059
- Baydi M., Poillerat G., Rehspringer J. et al. // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 109. № 2. P. 281. DOI: 10.1006/jssc.1994.1105
- Shinde V.R., Mahadik S.B., Gujar TP, Lokhande C.D. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. № 20. P. 7487. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.09.004
- Zaporozhets M.A., Varanov D.A., Kataeva N.A. // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 4. С. 570 [Zaporozhets M.A., Baranov D.A., Kataeva N.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 4. P. 517].
- Yuanchun Q., Yanbao Z., Zhishen W. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 110. № 2-3. P. 457. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.03.001
- Hu Z.-A, Xie Y.-L., Wang Y.-X. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 28. P. 12502. DOI: 10.1021/jp8106809
- Линок Е.В., Паиков Г.Л., Сайкова С.В. и др. // *Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. № 11. С. 45.
- Сайкова С.В., Паиков Г.Л., Пантелеева М.В. и др. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии.* 2012. Т. 5. № 5. С. 579.
- Nethravathi C., Sen S., Ravishankar N. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 23. P. 11468. DOI: 10.1021/jp050725v
- Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Паиков Г.Л., Николаева Р.В. // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 11. С. 1823.
- Паиков Г.Л., Николаева Р.В., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2001. Т. 9. № 1. С. 57.
- Morales F, Groot F.M.F., Glatzel P. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 41. P. 16201. DOI: 10.1021/jp0403846
- Braidy N., Behal S., Adronov A., Botton G.A. // *Micron.* 2008. V. 39. № 6. P. 717. DOI: 10.1016/j.micron.2007.10.017.
- Tanga C.-W., Wangb C.-B., Chien S.-H. // *Thermochim. Acta.* 2008. V. 473. № 1-2. P. 68. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.015
- Колобова Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2016. 142 с.
- Shimizu K., Sugino K., Sawabe K., Satsuma A. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. P. 2341. DOI: 10.1002/chem.200802222
- Li H, Duan X, Ma J, Zheng W // *Cryst. Res. Technol.* 2012. V. 47. № 1. P. 25. DOI: 10.1002/crat.201100290
- Battino R., Rettich T.R., Tominaga T. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1983. V. 12. № 2. P. 163. DOI: 10.1063/1.555680