

УДК 541.135.5

ВЛАСЕНКО Н. Є., ПОТАСКАЛОВ В. А., ТАРАСЕНКО Н. В.
Київський національний технічний університет України КПІ
ПЛАВАН В. П.

Київський національний університет технологій та дизайну

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНИХ СПОЛУК КОБАЛЬТУ

***Мета.** Ця робота присвячена вивченню складу і структури порошкоподібних сполук кобальту з метою визначення можливості їх застосування для літєвих ХДС.*

***Методика.** Були синтезовані оксидні сполуки кобальту електрохімічним способом з розчину фторвмісного електроліту.*

***Результати.** Методами хімічного, рентгенівського і термогравіметричного аналізу визначили, що кобальт, що утворюється в результаті неповного відновлення, являє собою оксидно-гідроксидні сполуки цього металу із сильно невпорядкованою структурою.*

***Наукова новизна.** Вивчені властивості порошкоподібних сполук кобальту, осаджених електрохімічним методом із фторовмісних електролітів.*

***Практична значимість** Ці сполуки можуть знайти застосування в якості каталізаторів, катодних матеріалів в ХДС, тонкошарових літєвих акумуляторах та ін.*

***Ключові слова:** сполуки кобальту, електрохімічний синтез, катодні матеріали, хімічні джерела струму, термогравіметричний аналіз.*

Вступ. Окисні сполуки широко використовуються як катодні матеріали в джерелах струму та електрохімічних генераторах [1, 2]. Використання тонкоплівкових катодів для батарей зазвичай призводить до більш високих ємностей; тонкоплівкові електроди також використовуються у виробництві літєвих хімічних джерел струму (ХДС). Тонкоплівкові акумулятори застосовуються для мобільних телефонів, в електронних ланцюгах, інтегральних схемах, чутливих елементах, моніторах і для медицини [3]. Основними катодними матеріалами в акумуляторах є літійовані оксиди кобальту, нікелю та марганцю або комбінація на їх основі. На даний час, незважаючи на свою високу вартість LiCoO_2 відрізняється перевагою при використанні в Li -йонних акумуляторах. Причинами цього є досить високі значення теоретичних питомих значень ємностей і енергії, висока номінальна напруга, хороша здатність до циклування [4]. Використання оксидів d металів (Cr, Co, Ni, Mn) для катодних матеріалів відомо [5], але цікавим було вивчити властивості їх осадів.

Постановка завдання. При електровідновленні іонів кобальту з фторовмісних електролітів можливо або повне, або часткове відновлення за певних умов. Ці електроліти використані нами для електрохімічного синтезу оксидних сполук кобальту. Ця робота присвячена вивченню складу і структури, отриманих на катоді порошкоподібних сполук кобальту, з метою визначення ефективності їх застосування для літєвих ХДС.

Методи досліджень. Для синтезу зразків використовувалися концентровані розчини $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (чда) та HF марки (хч). Склад і структуру кобальтовмістних осадів вивчали за допомогою хімічного, рентгенівського і термогравіметричного методів аналізу.

Рентгенівський аналіз проводили на установці ДРОН-2 в Cu -випромінюванні, термогравіметричний – на дериватографі "Оріон". Зразки нагрівали на повітрі до $500\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкістю 5 гр/хв . Досліджували залежність швидкості осадження і складу продуктів відновлення кобальту від концентрації фтор-іона в електроліті при різних густинах струму (від 10 до 25 А/дм^2).

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, Ni -фільтр), підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що дозволило проводити зйомку дифрактограм у чисельному виді з інтервалом 0.02° ; час експонування кожної точки – 6 секунд. Відхилення від заданого кута при повороті детекторної системи в автоматичному режимі не перевищувало 0.01° . В якості зовнішніх стандартів використовували SiO_2 (стандарт 2Θ) і Al_2O_3 (стандарт інтенсивності). При розшифруванні фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Каталітичну активність оксиду кобальту в реакції розкладу пероксиду водню визначали у вигляді константи швидкості цієї реакції газометричним методом [6]. Для зразка 1 вона становить $1,92\text{ E} - 0,5$ моль/с.

Результати та обговорення. В результаті дослідження встановлено, що швидкість осадження продуктів електровідновлення кобальту визначається концентрацією фтор-іона (табл.). Швидкість осадження тим вище, чим більше концентрація фтор-іона в електроліті. У цих умовах швидкість реакції утворення продуктів неповного відновлення вище швидкості реакції розряду до металу нульової валентності. Це підтверджується даними залежності кількості кобальту в осаді від концентрації фтор-іона в електроліті (табл.). Більш низьким концентраціям фтор-іона в електроліті відповідає найменша кількість кобальту в осаді.

Аналіз дериватограм для всіх зразків показав, що спад маси при нагріванні відбувається стадійно – у два етапи (рис. 1). Перша стадія – температурний інтервал в межах $80\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ – видалення адсорбованої води:



друга стадія – виділення гідроксильної групи:



Максимальний спад ваги спостерігається в інтервалі температур 300-350 °С, що пов'язано з остаточним видаленням гідроксильних груп і початком розкладання оксидно-гідроксидних сполук. Екзоефекти на дериватограмі при 400-500 ° С є наслідком переходу аморфної фази у кристалічну. Цей процес супроводжується збільшенням маси зразка.

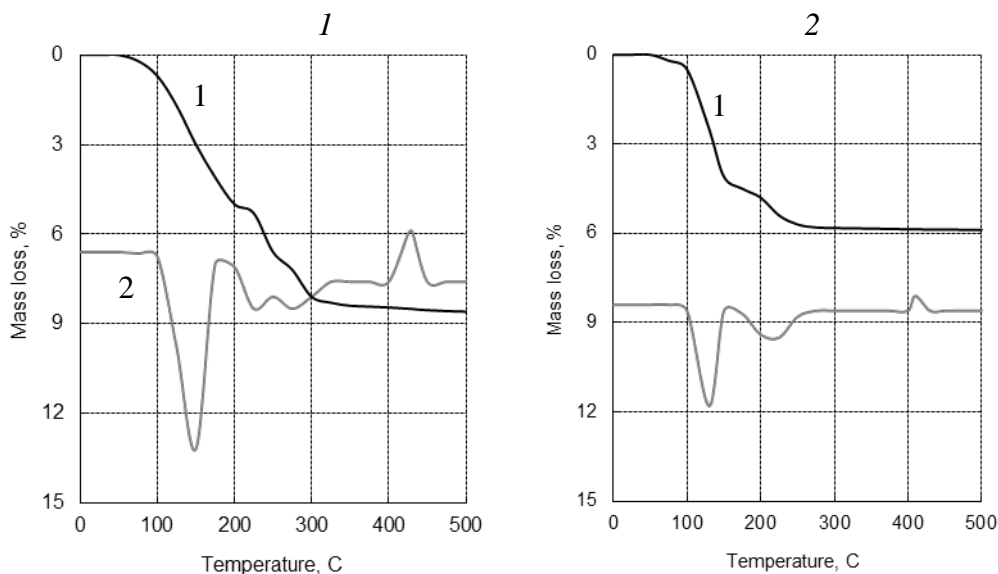


Рис. 1. Дериватограма (TG(1) та DTA(2)) для зразків 1 та 2.

Рентгенофазовий аналіз дозволив ідентифікувати лише одну фазу – оксиду кобальту. Враховуючи зміщення дифракційних максимумів (міжплощинні відстані менше, ніж для CoO), можна зробити висновок про значну розподільність структури сполук.

Дослідження механізму і кінетики досліджуваного процесу здійснювалося за допомогою електрохімічного методу – циклічної вольтамперометрії (рис. 2). З аналізу отриманих ЦВА можна припустити, що катодні і анодні процеси розряду-іонізації можливо буде пояснити в рамках біфункціональної електрохімічної системи. Наявність такої системи припускає стадійну механізм окислення-відновлення іонів металів.

Отже, в результаті неповного відновлення кобальту утворюється оксидно-гідроксидна сполука кобальту з сильно неупорядкованою структурою. Ці сполуки можуть знайти застосування в якості каталізаторів, катодних матеріалів в ХДС, тонкошарових літійових акумуляторах та ін.

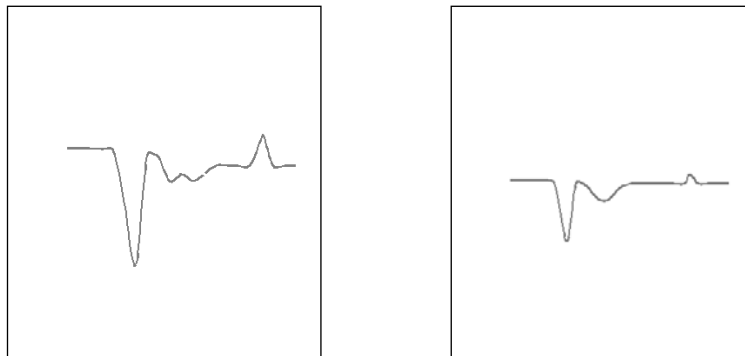


Рис. 2. Результати циклічної вольтамперометрії для зразків 1 і 2

Таблиця

Склад сполук кобальту

Зразок	Концентрація фтор-іона СНF в електроліті, г/л*	Вміст в сполуках кобальту, %			
		загальна кількість Me	ОН^- групи	Вода	Оксиген
1	10	76,4	4,1	4,0	12,8
2	8	71,4	4,5	4,4	17,9
3	6	68,6	5,9	5,1	19,2
4	4	62,5	6,3	5,6	20,4

*Примітка: концентрація сполук кобальту в електроліті для всіх зразків становила 50 г/л.

Висновки. Були синтезовані оксидні сполуки кобальту електрохімічним способом з розчину фторвмісного електроліту. Методами хімічного, рентгенівського і термогравіметричного аналізу визначили, що кобальт, що утвориться в результаті неповного відновлення, являє собою оксидно-гідроксидні сполуки цього металу із сильно неупорядкованою структурою. Ці сполуки можуть знайти застосування в якості каталізаторів, катодних матеріалів в ХДС, тонкошарових літєвих акумуляторів та ін.

Список використаних джерел

1. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells / Igor V. Barsukov, Christopher S. Johnson, Joseph E. Doninger, Vyacheslav Z. Barsukov // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. – Vol. 229. – 2006. – 523 p.
2. Nazri Gholam-Abbas. Lithium Batteries: Science and Technology / Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia. – New York: Springer, 2003. – 707 p.
3. Нижниковский Е.А. Миниатюрные химические источники тока системы Li/MoO_3 и неразрушающие методы контроля их качества / Е.А. Нижниковский // Электрохимия. – 1998. – Т. 3. – Вып. 7. – С. 722–726.
4. Патент на изобретение № 2199798. Способ синтеза активного катодного материала / Патрушева Т.Н., Сухова Г.И., Чудинов Е.А., Флейтлих И.Ю., Холькин А.И. Опубликовано: 27.02.2003.

5. Власенко Н.Е. Электрохимическое получение наноструктурных оксидных соединений металлов./ Н.Е. Власенко, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, О.А. Стадник // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології (збірник наукових праць) – 2005. – Т2. – выпуск 4. – С. 56-61.

6. Практикум по физической химии: учебное пособие / Под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Изд-во «Лань», 2004. – 256 с.

ЕЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

ВЛАСЕНКО Н. Е., ПОТАСКАЛОВ В. А., ТАРАСЕНКО Н. В.

Киевский национальный технический университет Украины КПИ

ПЛАВАН В. П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Эта работа посвящена изучению состава и структуры порошкообразных соединений кобальта с целью определения возможности их применения для литиевых ХИТ.

Методика. Были синтезированы оксидные соединения кобальта электрохимическим способом из раствора фторсодержащего электролита.

Результаты. Методами химического, рентгеновского и термогравиметрического анализа определили, что кобальт, который образуется в результате неполного восстановления, представляет собой оксидно-гидроксидные соединения этого металла с сильно неупорядоченной структурой.

Научная новизна. Изучены свойства порошкообразных соединений кобальта, осажденных электрохимическим методом из фторсодержащих электролитов.

Практическая значимость. Эти соединения могут найти применение в качестве катализаторов, катодных материалов в ХИТ, тонкослойных литиевых аккумуляторах и др.

Ключевые слова: соединения кобальта, электрохимический синтез, катодные материалы, химические источники тока, термогравиметрический анализ.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COBALT OXIDE COMPOUNDS

VLASSENKO N.E., POTASKALOV V.A., TARASENKO N.V.

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

PLAVAN V.P.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. This work is devoted to studying of powdered cobalt compounds composition and structure, to determine their applicability for lithium electrochemical cells.

Methodology. Cobalt oxide compound have been electrochemically synthesized from a fluorine-containing electrolyte solution.

Findings. By the chemical, X-ray and thermogravimetric analysis methods have been determined that cobalt, which formed from incomplete recovery, represented the oxide-hydroxide compound of this metal with a high disordered structure.

Originality. The properties of the cobalt powders compounds, electrochemically precipitated from fluorinated electrolytes have been studied.

Practical value. These compounds can be used as a catalysts, as well as cathode materials electrochemical cells, thin lithium batteries etc.

Keywords: cobalt compounds, electrochemical synthesis, cathode materials, electrochemical cells, thermogravimetric analysis.