



УДК 541.135+138.3

© 2009

Н. Д. Иванова, Е. И. Болдырев, О. А. Стадник, Д. П. Деменко,  
В. Н. Новиченко

### Электрoхимический синтез наноструктурных оксидов хрома, молибдена, кобальта и их свойства

*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Н. Беляковым)*

*Установлено, що оксидні сполуки перехідних металів відтвореного складу можна отримати в процесі електрохімічного відновлення (на катоді) або окиснення (на аноді) з водних розчинів. В основу методу синтезу покладено принцип регулювання співвідношення швидкостей електрохімічних й хімічних реакцій на межі електрод/електроліт. За допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу встановлено, що синтезовані таким чином сполуки є оксидно-гідроксидними, містять у своєму складі кристалізаційну воду, мають розупорядковану кристалічну структуру. Розмір частинок варіює у межах 3–18 нм. Ці сполуки характеризуються змішаною провідністю — іонною й електронною — та високою каталітичною активністю.*

Оксидные системы являются основой многих материалов, применяемых в новой технике — электронике, ядерной, космической, медицинской. Они применяются в качестве катализаторов ряда реакций в жидких и газовых фазах, при электросинтезе, в энергопреобразующих устройствах (химические источники тока, топливные элементы).

Физико-химические свойства оксидных соединений зависят от их состава и наличия структурных дефектов, т. е. нарушений в регулярном расположении атомов в кристаллической решетке. Их образование связано с процессом синтеза, а количество — определяет реакционную способность оксидных соединений, которая возрастает с увеличением количества структурных дефектов [1]. Это является несомненным преимуществом использования таких соединений в твердофазных электрохимических процессах, где реализуемые токи обычно не превышают  $1\text{--}2\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  и даже ниже [2]. В твердой фазе наиболее медленным процессом является диффузия, связанная с массопереносом атомов на расстояния, существенно больших межатомных. Каталитически и электрохимически активные материалы — оксидные соединения с разупорядоченной структурой — можно синтезировать электрохимическим методом. Этот метод позволяет получать соединения воспроизводимого состава в отличие от других методов, таких как криохимический, магнетронный, пиролитический [3], и к тому же уменьшить размеры частиц до наноразмерных [4].

Разработанный нами электрохимический метод синтеза оксидных соединений нестехиометрического состава из водных растворов основан на явлении самоорганизации системы на границе электрод/электролит при электроокислении или электровосстановлении ионов соответствующих металлов из водных растворов [5]. Динамическая многослойная система содержит восстанавливаемые или окисляемые вещества в промежуточных степенях окисления. Степень электровосстановления или окисления определяется в основном концентрацией лиганда в электролите, в данном случае — фтор-иона, с помощью которого можно регулировать соотношение скоростей электрохимической (со стороны электрода) и химической (со стороны электролита) реакций. Оксидные соединения образуются на электроде в условиях, когда скорость электрохимической реакции превышает скорость химической. Контроль состава образующихся соединений осуществляется также параметрами электролиза: плотностью тока, температурой. Главным фактором является величина перенапряжения процесса электровыделения оксидного соединения на электроде. Этим методом получены оксидные соединения в процессе электровосстановления хрома, молибдена, а в процессе электроокисления — оксидные соединения кобальта.

Цель работы — проверка возможности электрохимического синтеза из водных растворов оксидных наноструктурных соединений переходных металлов. Результаты проведенных исследований показали, что изученные оксидные соединения хрома, молибдена и кобальта содержат кристаллизационную воду и гидроксидную группу (табл. 1), которая стабилизирует наличие разновалентных ионов  $Me^{n+1}/Me^n$  в одинаковых кристаллографических позициях и влияет на разупорядоченность структуры соединения [6]. Степень разупорядоченности, наличие структурных дефектов и размер частиц определяют свойства соединений.

Из электрохимии известно, что дисперсные частицы металла (или его соединений), непрерывно образуются в приэлектродной области во время электролиза. Размер этих частиц зависит от его условий. Приэлектродный слой обедняется ионами разряжающегося металла и в дальнейшем электрохимический процесс протекает в области диффузионной кинетики — появляется предельный ток, в результате чего образуются мелкодисперсные осадки или порошки, что определяется плотностью тока и временем электролиза [4]. Первая стадия процесса электросинтеза — образование центров кристаллизации на активных местах поверхности электрода. При свободной электрокристаллизации спонтанный рост мельчайших кристаллических зародышей возможен лишь при достижении критической величины перенапряжения на электроде: чем выше перенапряжение электрокристаллизации, тем быстрее

Таблица 1. Состав и некоторые свойства оксидных соединений, синтезированных электрохимическим методом

Оксид металла	Концентрация лиганда, моль · л <sup>-1</sup>	Общее содержание металла, %	Фазовый состав, % по массе			Размер частиц, нм	Общая проводимость, Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-1</sup>	Доля ионной проводимости, %	$j_{max}$ , мА · см <sup>-2</sup>
			ОН <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	O				
Хром	0,01	70,0	6,0	5,0	19,0	3–6	0,8	11	35
	0,02	73,0	5,0	4,5	17,5				
	0,04	83,0	5,0	4,5	7,5				
Молибден	0,25	56,0	14,0	6,0	21,0	10–18	$2,4 \cdot 10^{-6}$	17	13
	1,25	61,0	12,0	3,0	21,0				
Кобальт	0,40	42,5	8,3	18,2	28,8	5–7	$2,1 \cdot 10^{-6}$	20	32
	0,50	44,7	9,5	15,4	27,9				
	0,80	47,2	12,0	10,5	35,3				

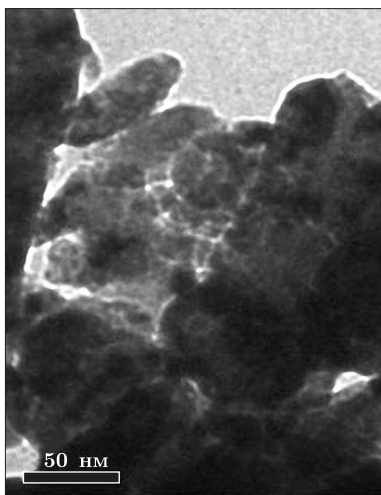


Рис. 1. Микрофотография оксидного соединения хрома, полученного из электролита состава:  $\text{CrO}_3$  — 2,5;  $\text{HF}$  — 0,02 моль · л<sup>-1</sup>

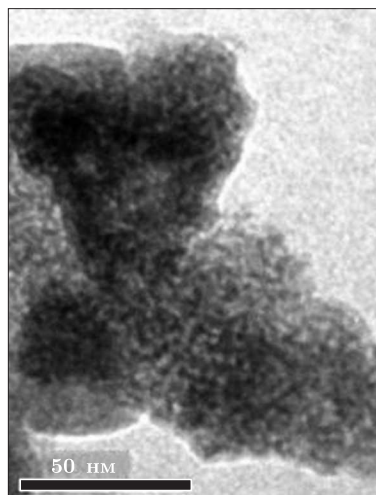
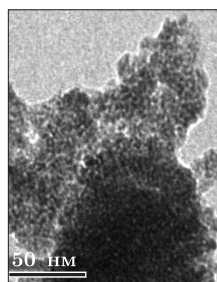
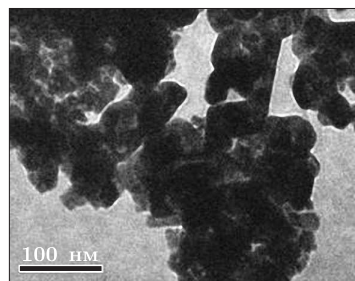


Рис. 2. Микрофотография оксидного соединения молибдена, полученного из электролита состава:  $[\text{Mo}]$  — 0,1;  $\text{HF}$  — 0,25 моль · л<sup>-1</sup>



*а*



*б*

Рис. 3. Микрофотография оксидного соединения кобальта, полученного из электролита состава:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 2,0;  $\text{NH}_4\text{F}$  — 0,5 моль · л<sup>-1</sup> (*а*), он же после отжига при 360 °С (*б*)

происходит образование кристаллических зародышей и формируются более мелкие частицы. Поскольку электрохимический метод сравнительно легко позволяет управлять процессом электрокристаллизации (потенциалом), логично использовать его для получения наноструктурных оксидных соединений тех или иных металлов. Полученные наноструктурные оксидные соединения кобальта, молибдена и хрома характеризуются более высокой электрохимической активностью.

Исследования образцов оксидных соединений хрома, молибдена, кобальта, проведенные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа TEM 1230 (JEOL, Япония) показали, что размер частиц оксидных соединений варьируется в пределах от 3 до 18 нм (см. табл. 1). Из микрофотографий образцов оксидов (рис. 1–3) следует, что частицы представляют собой достаточно крупные агрегаты, состоящие из более мелких индивидуальных частиц. На примере оксида кобальта (см. рис. 3, *б*) показано, что при увеличении температуры до 360 °С размеры индивидуальных частиц увеличиваются от 5–7 до 12–20 нм, т. е. степень агрегации возрастает.

Степень разупорядоченности, наличие структурных дефектов определяют и проводимость соединений: электронную и ионную. Проводимость оксидных соединений является

параметром, ощутимо влияющим на скорость твердофазных электрохимических процессов в водных и апротонных электролитах [7]. О скорости электрохимической реакции можно судить по величине максимальной плотности тока при электровосстановлении твердой фазы (наноструктурный оксид) в макете ХИТ с литиевым анодом. Данные приведены в табл. 1.

Таким образом, разработанный нами электрохимический метод позволяет синтезировать из водных растворов наноструктурные оксидные соединения переходных металлов, характеризующиеся высокой скоростью процессов с их участием. Наличие высокой каталитической активности полученных соединений, смешанной проводимости — ионной и электронной свидетельствует о целесообразности их использования в качестве электродных материалов энергопреобразующих устройств и катализаторов.

1. Зломанов В. П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросов. образов. журн. – 2001. – № 5. – С. 29–35.
2. Лаврус В. С. Батарейки и аккумуляторы. – Москва: Наука и техника, 1997. – 42 с.
3. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 285 с.
4. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Власенко Н. Е., Стадник О. А. Электрохимическое получение наноструктурных оксидных соединений металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. праць. – 2005. – 2, вип. 4. – С. 1185–1189.
5. Иванова Н. Д., Иванов С. В. Бифункциональные электрохимические системы // Успехи химии. – 1993. – 62, № 10. – С. 907–918.
6. Brenet J. P. Electrochemical behavior of metallic oxides // J. Power Sources. – 1979. – 4, No 2. – P. 183.
7. Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия межфазных границ // Вестн. РФФИ. – 2003. – № 4. – С. 35–64.

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

*Поступило в редакцию 24.06.2008*

**N. D. Ivanova, Ye. I. Boldyrev, O. A. Stadnik, D. P. Dyomenko,  
V. N. Novichenko**

### **Electrochemical synthesis of nanostructural Cr, Mo, Co oxides and their properties**

*It is shown that the oxide compounds of transition metals of a reproducible composition can be obtained during the electrochemical reduction (on the cathode) or oxidation (on the anode) from aqueous solutions. The method is based on the phenomenon of self-organization of a system at the electrode/electrolyte interface. With the help of a complex of physico-chemical methods, it has been found that the compounds synthesized on this way are oxide-hydroxide ones, contain crystallization water, and have disordered crystalline structure. The size of particles varies within the limits of 3–18 nm. These compounds are characterized by a mixed conductivity (ionic and electronic) and a high catalytic activity.*