

УДК 544.032.4+ 544.015

DOI: 10.15372/KhUR20160217

## Влияние условий термического разложения азида кобальта в порах углеродной матрицы на фазовый состав продуктов

А. Н. ВОРОПАЙ<sup>1,2</sup>, Н. М. ФЕДОРОВА<sup>2</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1,2</sup>, В. М. ПУГАЧЕВ<sup>2</sup>, В. Г. ДОДОНОВ<sup>2</sup>, Ю. В. СУРОВИКИН<sup>3</sup>, А. В. ИВАНОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: aleksvorop@mail.ru

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: zaharov@kemsu.ru

<sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: suruv@mail.ru

### Аннотация

Рассмотрено влияние характера разложения частиц азиды кобальта, осажденных в порах углеродной матрицы, на фазовый состав и дисперсные характеристики продуктов. В качестве матрицы использован пористый углеродный материал типа “Сибунит” марки ТУ-145 (диаметр пор 10–15 нм). Исследования выполнены методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного и комплексометрического анализа и термогравиметрии. Установлено, что при медленном разложении наночастиц азиды кобальта образуется преимущественно фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , а при взрывном конечный продукт содержит фазы металла и  $\text{CoO}$ .

**Ключевые слова:** кобальт, оксиды кобальта, азид кобальта, пористый углерод, наноструктурированные композиты

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой теоретической удельной емкости (3560 Ф/г) [1] и стабильности при циклировании [2] оксид кобальта (II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  считается перспективным материалом для создания электродов гибридных ионисторов. Однако наиболее распространенный способ синтеза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  представляет собой сложный многоступенчатый процесс, который включает получение на промежуточном этапе гидроксида кобальта, его последующее окисление при высоких температурах (примерно 400 °С) до образования требуемого продукта [3–5]. Для повышения электропроводности формирование мезопористых оксидов осуществляют на поверхности электропроводящих

подложек, например углеродных нанотрубок [6]. Разработка альтернативных, несложных способов получения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в виде наноразмерных частиц на поверхности электропроводящих подложек (матриц) остается актуальной задачей. Интерес представляет рассмотрение схем синтеза с использованием иных (не гидроксидных) прекурсоров, снижающих температуру (т. е. энергоемкость процесса) трансформации их до целевого продукта, и других электропроводящих матриц.

В настоящей работе представлен простой способ получения оксида кобальта (II, III) при термическом разложении азиды кобальта в порах углеродной матрицы (типа “Сибунит” [7, 8]), обеспечивающей контроль размера получаемых частиц, хороший доступ их по-

верхности для электролита [9], а также увеличивающей электронную проводимость сформированных таким образом композитов.

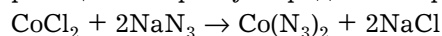
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaN}_3$  квалификации “ч. д. а.” и углеродная матрица “Сибунит” ТУ-145 ( $V_{\text{пор}} = 0.33 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\mu} = 0.04 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_{\text{уд}} = 106 \text{ м}^2/\text{г}$  по методу БЭТ).

Рентгенодифракционные и рентгенофлуоресцентные (РФЛА) измерения проводили в железном излучении ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.9373 \text{ \AA}$ ) на рентгеновском дифрактометре “Дифрей 401” со встроенным энергодисперсионным детектором АМРТЕК. Термогравиметрический анализ (ДТА) выполнен с использованием дериватографа STA 449 F3 Jupiter в атмосфере смеси аргон – кислород (5/3 объемных долей). Спектры малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) получены на приборе КРМ-1 (железное излучение) в интервале углов  $2\theta = 0.05\text{--}6^\circ$  ( $0.002\text{--}0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Для приготовления композитного материала матрица “Сибунит” ТУ-145 функционализована (выдержана в концентрированном аммиаке в течение 2 ч), промыта дистиллированной водой и высушена до постоянной

массы в вакуумном сушильном шкафу при  $60^\circ\text{C}$ . Азид кобальта получали по обменной реакции в порах углеродной матрицы:



С этой целью матрицу сначала по капельно пропитывали раствором хлорида кобальта и высушивали на воздухе при  $60^\circ\text{C}$  до постоянной массы (в течение 1 ч), затем добавляли раствор азид натрия. Полученный композитный материал сушили при  $60^\circ\text{C}$  в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы в течение 5 ч, затем отмывали дистиллированной водой от хлорида натрия и снова сушили при  $80^\circ\text{C}$  в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы (8 ч). Расчетное массовое содержание азид кобальта в матрице составляет 20 %.

Терморазложение азид кобальта в матрице проводилось при скорости нагрева 2 и 50 К/мин. Первый режим обеспечивал медленное разложение, во втором случае при достижении температуры  $190\text{--}200^\circ\text{C}$  происходила вспышка.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам ДТА азид кобальта (кривая ДСК, рис. 1), полученного в порах углеродной матрицы, термораспад про-

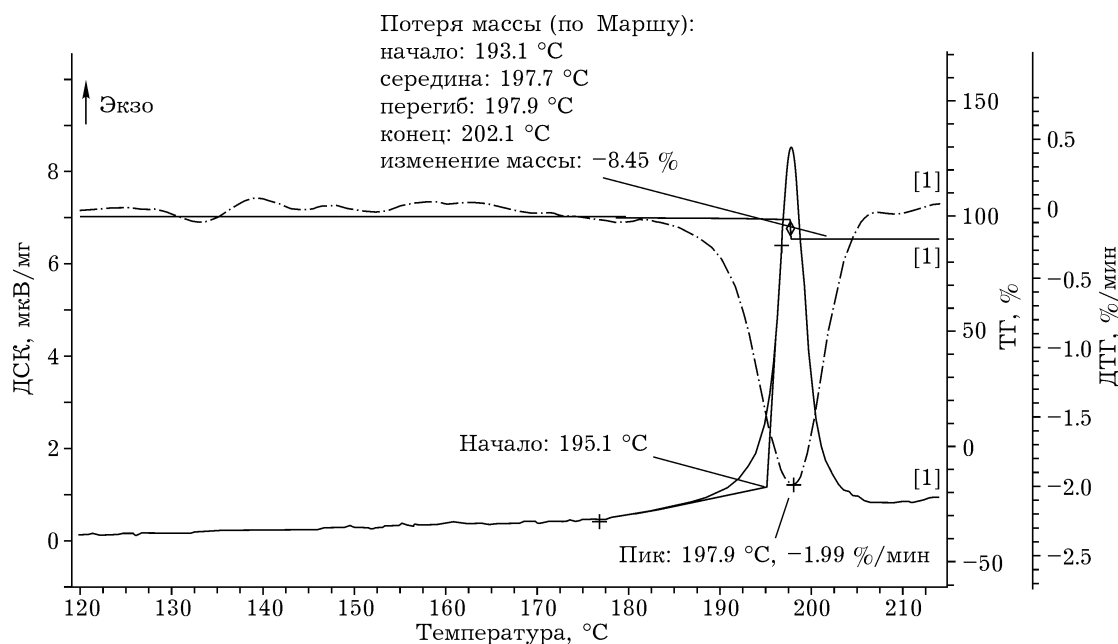


Рис. 1. Дериватограмма, демонстрирующая медленное разложение азид кобальта в атмосфере, богатой кислородом (32 об. %). Скорость нагрева  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Начальная концентрация азид кобальта 20 мас. %.

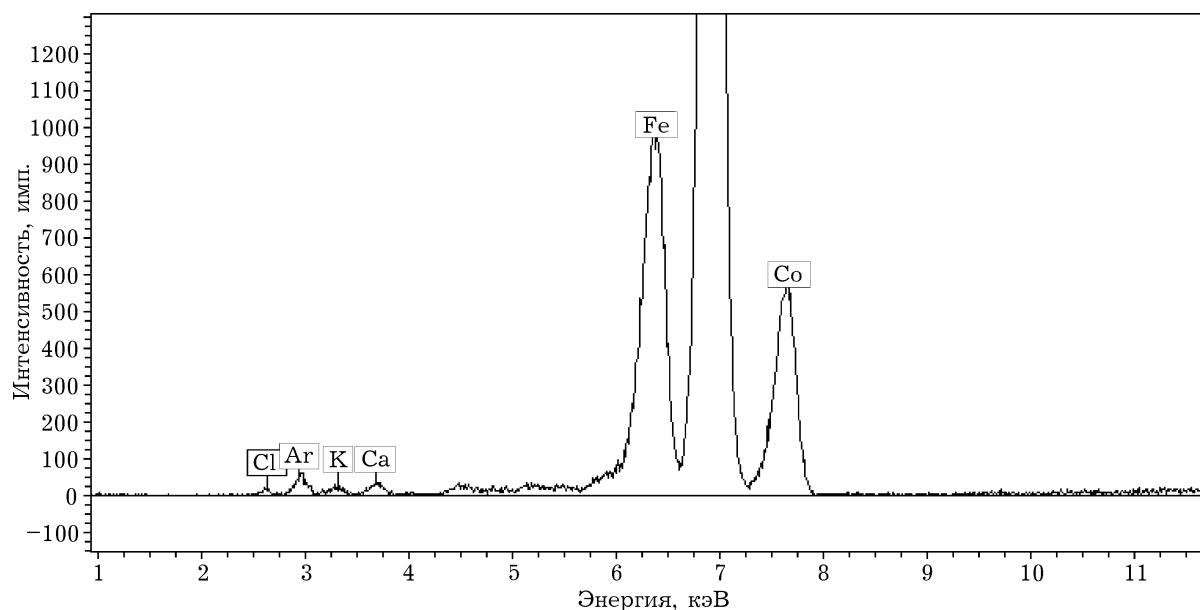


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры азидно-углеродного композита.

текает при 190–200 °С и сопровождается интенсивным выделением тепла. Потеря массы составляет 8.45 %, что практически совпадает с расчетным значением 8.51 % при образовании  $\text{Co}_3\text{O}_4$  из  $\text{Co}(\text{N}_3)_2$ , если учесть, что реальное содержание азидов кобальта, определенное комплексонометрически, составляло  $(19.4 \pm 0.2)$  мас. %. Близость этой величины к расчетным данным (20 %) свидетельствует о количественном протекании реакции синтеза и о незначительном вымывании азидов кобальта при отмывке хлорида натрия.

Практическое отсутствие хлорида натрия и хлорида кобальта подтверждается также данными РФЛА образцов (рис. 2), на которых фиксируется лишь следовое содержание хлора. В выбранном для усиления слабых линий масштабе основная  $\alpha$ -линия кобальта (6.9 кэВ) зашкаливает, отмечается лишь более слабая  $\beta$ -линия. Таким образом, результаты РФЛА свидетельствуют о практически полном удалении хлорида натрия при промывке и о присутствии кобальта не в хлоридной, а именно в азидной форме. Соответственно, на дифрактограмме приготовленного композита (рис. 3, кривая 2) присутствуют основные линии азидов кобальта (42.5, 49.2, 74.8, 76.8 и 82.2°).

Формирование азидов в порах способствует их частичной закупорке и сохранению в

них большей части воды, что проявляется в уменьшении интенсивности спектра МУР (рис. 4, а). Это предположение подтверждается результатами двух дополнительных экспериментов: измерениями чистой матрицы (см. рис. 4, а, кривая 4), специально увлажненной (кривая 1) и затем высушенной при комнатной температуре до возвращения во “внешне порошкообразное состояние”: в течение 1 ч и 24 ч. Установлено, что после кратковременной сушки при комнатной температуре интенсивность рассеяния оказывается низкой (см. рис. 4, а, кривая 2). Видно, что “восстановление” интенсивности начинается со стороны наименьших углов рассеяния: сначала вода уходит из пор наибольших размеров, что вполне логично. Через 24 ч интенсивность сигнала МУР практически восстанавливается (см. рис. 4, а, кривая 3). Также на спектрах МУР композита и матрицы (см. рис. 4, б) не наблюдается образование крупных агломератов. Согласно [10], это косвенно свидетельствует о преимущественно “внутрипоровом” формировании частиц наполнителя, поскольку ограниченность пространства приводит к формированию преимущественно индивидуальных частиц на поверхности. Также видно, что основное изменение сигнала для композита (см. рис. 4, б) по сравне-

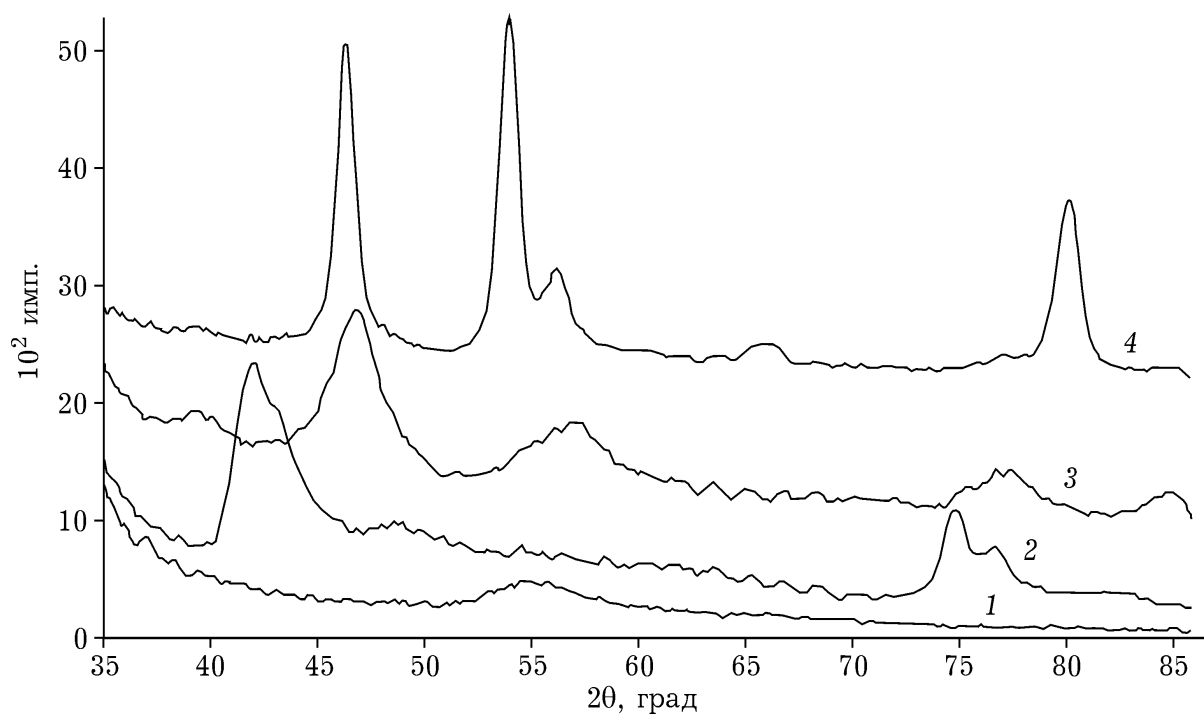


Рис. 3. Дифрактограммы С-матрицы (1), азидно-углеродного композита (2), продуктов медленного (3) и взрывного (4) разложения.

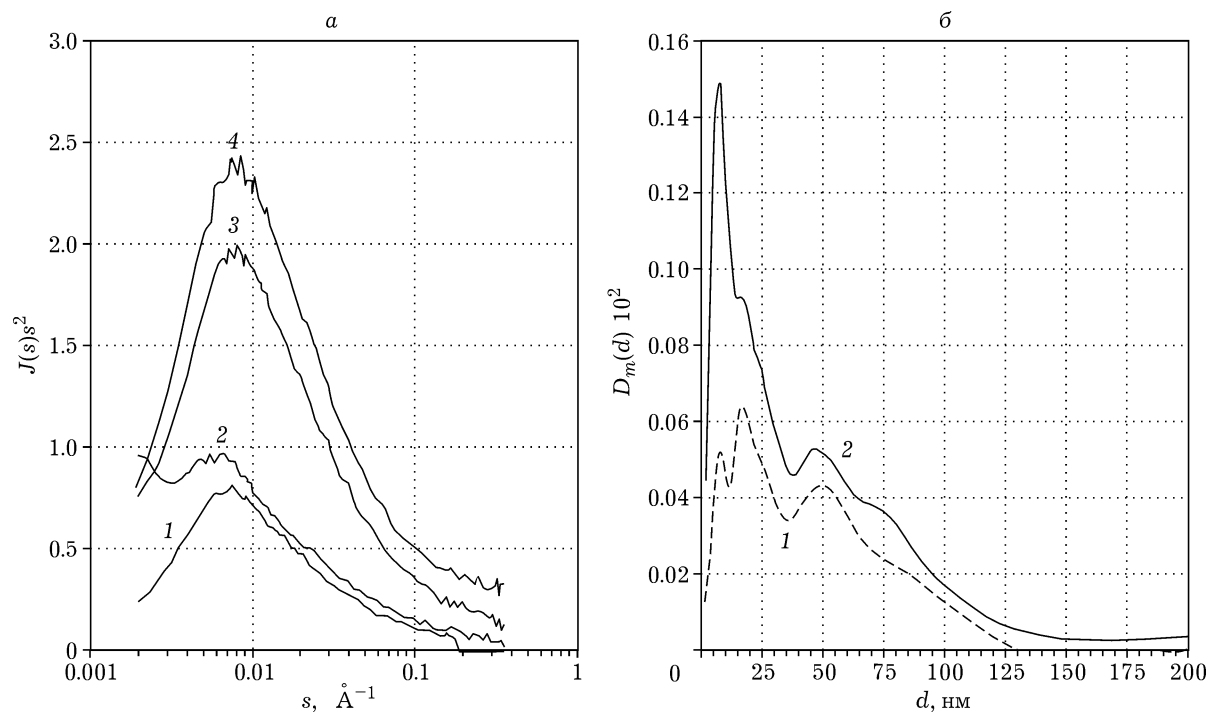


Рис. 4. Экспериментальные спектры МУР (а) (1 – увлажненная матрица ТУ-145, 2 – после сушки в течение 1 ч, 3 – после сушки в течение 1 сут, 4 – исходная матрица ТУ-145) и массовые функции распределения неоднородностей по размерам (б) (1 – композит при медленном разложении азида кобальта, 2 – исходная матрица ТУ-145).

нию с чистой матрицей наблюдается в области размеров до 10 нм, что соответствует среднему размеру пор (10–15 нм) матрицы.

Данные РФА показывают, что терморазложение азидов кобальта на воздухе сопровождается образованием оксидов. Первичный процесс, согласно [11], – это разложение азидов на дисперсный металл и газообразный азот, далее металл окисляется кислородом воздуха. Дифрактограмма образца, полученного при медленном терморазложении, представлена только основными и очень широкими линиями высокодисперсного оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (см. рис. 4, кривая 3): 36.6, 46.8, 57.2, 77.0, 85.3°. Размеры кристаллитов, определенные по уширению рефлексов (метод Шеррера), составляют 4–5 нм. Промежуточный металлический продукт, по-видимому, также имеет очень высокую дисперсность, что и способствует полному (на 100 %) окислению его до оксида кобальта (II, III).

При взрывном разложении окисление протекает не полностью и до меньшей степени окисления (II), с образованием оксида  $\text{CoO}$ . Оксид в регистрируемом диапазоне (см. рис. 4, кривая 4) представлен тремя основными линиями (46.4, 54.0 и 80.0°), металл – двумя (56.2 и 66.0°). Размеры кристаллитов оксида составляют 20 нм, металла, судя по сопоставлению профилей, – примерно такие же, по-видимому, чуть меньше. Примечательно, что кобальт получен не в основной своей модификации со структурой типа ГПУ (гексагональная плотнейшая упаковка), а в высокотемпературной ГЦК-фазе (гранцентрированная кубическая). Образованию ГЦК-структуры может способствовать как повышенная температура, так и высокая дисперсность металла, реализующаяся при разложении. Фазовый переход из ГПУ в ГЦК-модификацию протекает в массивном кобальте при температуре примерно 420 °С, однако неясно, может ли эта температура достигаться за счет экзотермического эффекта при разложении и окислении. Известно, что ГЦК-модификация может быть получена в наноразмерном состоянии восстановлением при 80–90 °С из водного солевого раствора, причем содержание ее может достигать 90 % и более [12]. Ввиду высокой скорости разложения тепло рассеивается в меньшей степени, чем при медленном

термораспаде, а температура продуктов разложения выше, хотя и кратковременно. По-видимому, это способствует укрупнению частиц металла и менее полному их окислению.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, азид кобальта, получаемый в порах углеродных матриц по обменной реакции его хлорида с азидом натрия в водной среде, может быть эффективно очищен от хлорида натрия, а затем разложен при относительно медленном нагревании до 200 °С на азот и высокодисперсный металл. Последний, в свою очередь, легко окисляется кислородом воздуха до кобальтовой шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , дисперсность которой составляет 4–5 нм. Рассмотренный процесс может быть перспективным для получения электродов гибридных ионистров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 2014/64), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор 566ГУ1/2013) и с использованием оборудования ЦКП КемНЦ СО РАН.

Авторы работы выражают благодарность ведущему инженеру ЦКП КемНЦ Л. М. Хицовой за проведение термогравиметрических измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Changzhou Yuan, Long Yang, Linrui Hou, Laifa Shen, Xiaogang Zhang, Xiong Wen (David) Lou // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 7883–7887.
- 2 Guoping Wang, Lei Zhang, JiuJun Zhang // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 797–828.
- 3 Kangwen Qiu, Yang Lu, Jinbing Cheng, Hailong Yan, Xiaoyi Hou, Deyang Zhang, Min Lu, Xianming Liu, Yongsong Luo // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 157. P. 62–68.
- 4 Zhang Y. Q., Li L., Shi S. J., Xiong Q. Q., Zhao X. Y., Wang X. L., Gu C. D., Tu J. P. // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 256. P. 200–205.
- 5 Kangwen Qiu, Hailong Yan, Deyang Zhang, Yang Lu, Jinbing Cheng, Wanqiu Zhao, Chunlei Wang, Yihe Zhang, Xianming Liu, Chuanwei Cheng, Yongsong Luo // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 141. P. 248–254.
- 6 Yan Shan, Lian Gao // *Materials Chem. Phys.* 2007. Vol. 103. P. 206–210.
- 7 Бакланова О. Н., Княжева О. А., Дроздов В. А., Гуляева Т. И., Талзи В. П., Лихолобов В. А., Суrowикин Ю. В., Горбунова О. В. // *Химия тв. топлива.* 2015. Т. 1. С. 23.
- 8 Плаксин Г. В. // *Химия уст. разв.* 2001. Т. 9, № 8. С. 609–620.
- 9 Захаров Ю. А., Воропай А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Самаров А. В., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 163–167.

- 10 Воропай А. Н. Получение наноструктурированных композитов на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных Ni или Ni(OH)<sub>2</sub>, и определение факторов, влияющих на их физико-химические свойства: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2014. 23 с.
- 11 Кригер В. Г., Каленский А. В., Захаров Ю. А., Ципилев В. П. // *Материаловедение*. 2006. Т. 9. С. 14–21.
- 12 Пугачев В. М., Попова А. Н., Зюзюкина Е. Н., Захаров Ю. А. // *Вестн. КемГУ*. 2012. Т. 2. С. 174–180.