

УДК 669.053.4-034.2:661.183.123.2

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В СИСТЕМЕ
«РАСТВОР СОЛИ КОБАЛЬТА(II) - АНИОНИТ АВ-17-8 В ОН-ФОРМЕ»**

С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Р.Б. Николаева*

Определение состава образцов гидроксида кобальта (II), полученных осаждением из растворов различных солей кобальта с применением сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме, и исследование их структуры (рентгенографический анализ и ИК-спектроскопия) показало, что при указанном способе синтеза образуется мелкодисперсный продукт α -модификации, практически не содержащий посторонних катионов (в том числе и $Co(III)$) и анионов исходной соли кобальта.

В последнее время отмечается значительный интерес к исследованию гидроксидов переходных металлов, в особенности никеля и кобальта, в силу особой привлекательности этих веществ как перспективных материалов при изготовлении химических источников тока, катализаторов, магнитных соединений [1, 2]. И если гидроксид никеля, который широко применяется в щелочных аккумуляторах, исследован достаточно хорошо, то изучению гидроксида кобальта (II), в частности условий его синтеза, уделялось значительно меньше внимания. Однако в немногочисленных работах, посвящённых этому предмету, отмечается, что состав и структура гидроксида кобальта (II) очень зависят от условий осуществления синтеза, в особенности от концентрации ОН-анионов в процессе осаждения [3].

Как известно, гидроксид кобальта (II) (как и гидроксиды других переходных металлов) имеет слоистую структуру, состоящую из двухзарядных катионов металла, находящиеся в октаэдрическом окружении шести кислородных атомов гидроксильных групп - так называемую бруситоподобную структуру [4]. Существующие α - и β -модификации гидроксидов отличаются расстоянием между этими слоями. В случае α -модификации это расстояние значительно ($\sim 8\text{Å}$), и в этом промежутке располагаются (в зависимости от условий синтеза) анионы примеси или молекулы воды, что позволяет записывать структуру α -формы гидроксида металла как $\alpha\text{-M(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. β -форма отличается небольшим межплоскостным расстоянием ($4,6\text{Å}$), препятствующим проникновению между слоями анионов или молекул воды.

В случае осаждения кобальта щёлочью или аммиаком при $\text{pH} > 10$ образуется $\beta\text{-Co(OH)}_2$, а при $\text{pH} < 10$ получается мелкодисперсный слабокристаллизованный осадок основной соли кобальта, которая, как показали данные РГА, имеет такое же большое межплоскостное расстояние, как $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ [3].

Ранее [5] нами сообщалось об осаждении гидроксида кобальта (II) с помощью анионита в ОН-форме из раствора соли кобальта. Причём было качественно установлено, что продукт практически не содержит анионов исходной соли, хотя pH осаждения было достаточно низким (6,5-7,5). Представляется интересным установить, какая модификация гидроксида кобальта(II) формируется при синтезе с помощью анионита. Это интересно и с практической стороны, т.к. слабокристаллизованная α -модификация Co(OH)_2 является химически более реакционноспособной, в частности обладает повышенной каталитической активностью [6].

Цель настоящей работы - исследование состава и строения продукта, осаждаемого из раствора соли кобальта с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

В работе использовали сильноосновный анионит АВ-17-8 в ОН-форме, а также растворы хлорида, нитрата и сульфата кобальта. Анионит переводили в ОН-форму, заливая 7 раз 2М раствором NaOH при $\text{ж:т}=3$ и выдерживая

Таблица

Химический состав полученных осадков

№ образца	Исходная соль	Содержание элементов, % (мас.)						
		Co(II)	Co(III)	Na	S	N	Cl	C
1	$\text{Co(NO}_3)_2$	54.1	отс.	отс.	-	0.05	-	2.42
2	CoSO_4	49.3	отс.	отс.	<0.001	-	-	2.36
3	CoCl_2	52.6	отс.	отс.	-	-	0.07	2.54
4*	CoCl_2	42.2	15.3	0.50	-	-	0.22	3.50

* Осадок получен по традиционной методике [7] осаждением раствором NaOH.

* © С.В. Сайкова, Р.Б. Николаева, Красноярский государственный университет; М.В. Пантелеева, Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, 2003.

по 1 часу (последняя обработка – 1 сут.). Затем промывали сорбент водой до pH=6-7, высушивали при 60°C и определяли его СОЕ по 0,1М НСl.

Анионообменное осаждение $\text{Co}(\text{OH})_2$ осуществляли по следующей методике: к 0,25М раствору хлорида кобальта(II) ($V=10$ мл) добавляли тройной молярный избыток анионита (по OH-группам). Процесс проводили при $20(\pm 2^\circ\text{C})$ в течение 1 сут. После чего фазы разделяли, пропуская их последовательно через сито с диаметром отверстий 0,5 мм (для отделения анионита) и фильтр «синяя лента» (для отделения осадка).

При осуществлении эксперимента исследовали влияние природы аниона исходной соли кобальта на строение полученного гидроксида, осуществляя синтез из сульфатных, хлоридных или нитратных растворов кобальта. Для сравнения из этих же растворов осаждали $\text{Co}(\text{OH})_2$ раствором гидроксида натрия (0,5 моль/л) по традиционной методике [7].

При определении химического состава полученных продуктов содержание кобальта (II) устанавливали комплексометрически, а также по данным термогравиметрии, кобальта (III) - йодометрически, натрия – атомно-абсорбционной спектроскопией, анионов: сульфата – гравиметрически, хлорида - аргентометрически, нитрата – фотоколориметрически [8]. Количество карбонат - ионов определяли с помощью экспресс-анализатора на углерод АН-7529 (точность определения – 0.05% (мас)). Полученные результаты представлены в таблице.

Термический анализ образцов гидроксида кобальта проводили с использованием дериватографа системы Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдей, средняя скорость изменения температуры – 5 град./мин.

Структуру синтезированных образцов гидроксида кобальта(II) идентифицировали, используя рентгенографический анализ (дифрактометр ДРОН-3, Cu-K $_{\alpha}$ -излучение) и метод ИК-спектроскопии. (Регистрацию спектров в

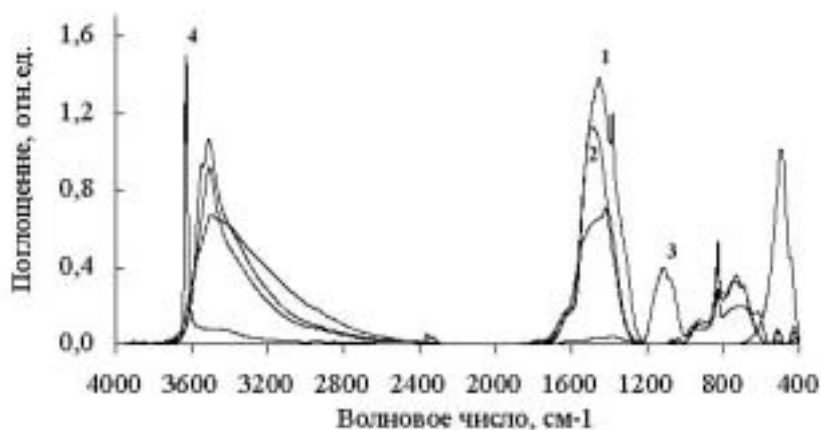


Рис. 1. ИК-спектры осадков гидроксида кобальта, полученных с помощью анионита АВ-17-8 (ОН) из нитратного (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) растворов кобальта (II) и осаданием NaOH из раствора CoCl_2 (4)

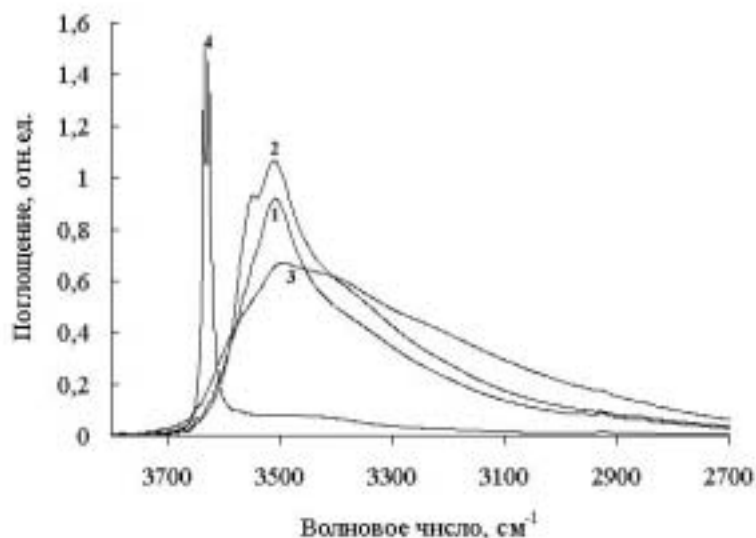


Рис. 2. ИК-спектры области валентных колебаний OH-групп осадков, полученных с помощью анионита АВ-17-8 (ОН) из нитратного (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) растворов кобальта (II) и осаданием NaOH из раствора CoCl_2 (4)

области 4000 – 400 см⁻¹ производили на ИК-Фурье - спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым КВг. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований с разрешением 2 см⁻¹).

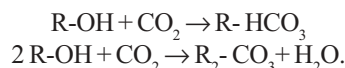
Спектры полученных осадков представлены на рис. 1-2. Поскольку спектры осадков, полученных осаждением щёлочью из разных растворов исходных солей кобальта, очень близки, то на рис. 1-2 приведен только один из них - спектр гидроксида кобальта, осажденного из хлоридного раствора (кривая 4).

Результаты и обсуждение

Как следует из данных элементного анализа (№ 1-3, табл.), осадки гидроксида кобальта(II), синтезированные с использованием анионита, не содержат в пределах ошибки определения примесей Со(III) или так называемого активного кислорода, несмотря на проведение синтеза в присутствии воздуха. Этот факт, на наш взгляд, обусловлен проведением осаждения при низких значениях рН=6,5-7,5 в отличие от традиционного осаждения щёлочью при рН>10, где избежать окисления Со(II) не удастся (№ 4, табл.). Отметим, что отсутствие «активного кислорода» особенно важно в случае использования Со(ОН)₂ для синтеза других соединений кобальта, поскольку в этом случае исключаются побочные окислительно-восстановительные процессы.

Кроме того, осаждение с помощью анионита в отличие от традиционного метода синтеза исключает загрязнение конечного твёрдого продукта катионами реагента - осадителя (натрия в нашем случае), что требует дополнительного многостадийного промывания осадка.

К тому же продукт содержит очень незначительные количества анионов исходной соли кобальта (№ 1-3, табл.). Однако следует отметить, что в полученных осадках присутствуют карбонат анионы, источниками которых, вероятно, являются примеси карбонат-ионов в исходной щёлочи, использовавшейся для перевода анионита в ОН-форму, а также противоионы анионита и углекислый газ воздуха:



Следует учитывать и возможность поглощения углекислого газа воздуха и самими осадками в процессе их отделения и анализа.

Согласно РГА образцы гидроксида кобальта(II), синтезированные с помощью анионита, имеют мелкодисперсную аморфную структуру, тогда как осадок, полученный осаждением NaOH, является кристаллическим, а его решётка соответствует β-Со(ОН)₂. В ИК-спектре последнего в области валентного колебания ОН – групп присутствует очень интенсивный дублет при 3630 и 3620 см⁻¹, а в области низких частот - полоса поглощения при 499 см⁻¹ (рис. 1-2, кривая 4). Следует согласиться с выводами авторов [4, 9], что полоса поглощения 3630 см⁻¹ принадлежит ν_{ОН} гидроксида кобальта(II), имеющего структуру β-Со(ОН)₂ (тип брусита), а 3620 см⁻¹ – колебанию ОН-группы Со(ОН)₃. Наличие Со(III) в составе брусита, полученного по классической схеме синтеза, подтверждают и результаты химического анализа. Полоса поглощения 499 см⁻¹ также характерна для β-Со(ОН)₂; вероятно, это либрационное колебание связи М-О [4].

В случае образцов, полученных из разных солей кобальта (II) с помощью анионита (рис. 1, кривые 1–3), полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН – групп, смещается в область низких частот примерно на 100 см⁻¹ к 3500 см⁻¹, а вместо полосы при 499 см⁻¹ наблюдаются небольшие полосы поглощения при 515 и 428 см⁻¹. Кроме того, все эти полосы размываются, а их интенсивности резко снижаются. Судя по литературным данным [10-11], подобные изменения в спектре гидроксидов происходят при уменьшении размеров кристаллитов, в случае разупорядочения структуры, а также при образовании водородных связей ОН-групп с межслоевыми молекулами воды. В нашем случае, вероятно, наличествуют все причины. Неупорядоченность структуры характерна для фазы α-Со(ОН)₂. Она заключается в том, что хотя слои Со(ОН)₂ и расположены параллельно и на одинаковом расстоянии друг от друга как в β-фазе, но порядок внутри них нарушен, т.е. фрагменты СоО₆ дезориентированы [12].

Следует отметить, что интенсивность и полуширина полосы валентного колебания ОН-групп для осадков, полученных с помощью анионита из различных солей кобальта, заметно отличаются (рис.2, кривые 1-3). Вероятно, это можно объяснить различной силой водородной связи в этих образцах.

Сильная полоса поглощения при 1500 см⁻¹, а также полосы при 1065, 831 и 735 см⁻¹ характерны для СО₃-групп [12, 13], которые, как упоминалось выше, содержатся в полученных образцах.

Несмотря на то, что химический анализ показал лишь следовые количества анионов SO₄²⁻ и NO₃⁻ в осадках, из-за высокой чувствительности ИК-спектроскопии по отношению к этим анионам [4], соответствующие полосы в спектрах все же присутствуют: 1385 см⁻¹ и 1042 см⁻¹ – полосы поглощения нитрат-ионов; 1118 см⁻¹, 964 см⁻¹, 697 см⁻¹ и 624 см⁻¹ – полосы поглощения сульфат-ионов [13]. Их анализ позволяет говорить о том, что анионы сохраняют симметрию, характерную для соответствующих ионных соединений, т.е. группа D_{3h} для NO₃⁻-иона и T_d^{*} для SO₄²⁻-иона. Можно предположить, что анионы не связаны ковалентной связью с ионом кобальта, а расположены

* В случае SO₄²⁻- возможно небольшое возмущение симметрии под влиянием Со2+.

между слоями, состоящими из октаэдров CoO_6 . Как отмечается в литературе [14], отсутствие связи между анионами и катионом металла характерно именно для α -модификации гидроксида.

Итак, при синтезе гидроксида кобальта с помощью анионита, несмотря на низкое значение pH в ходе осаждения образуется не основная соль, а гидроксид кобальта (II) α -модификации, практически не содержащий анионов раствора (независимо от природы исходной соли кобальта). С другой стороны, полученный продукт также свободен от катионов натрия и кобальта (III) в отличие от щелочного осаждения по традиционной методике.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Химический анализ осадка гидроксида кобальта(II), полученного с использованием анионита в OH-форме, показывает отсутствие в образце «активного кислорода», примесей сопутствующих катионов (натрий, кобальт(III)) и анионов исходных солей кобальта.

2. Рентгенографический анализ осадков Co(OH)_2 , синтезированных с помощью анионита, показал, что они имеют мелкодисперсную неупорядоченную структуру α -модификации Co(OH)_2 , что подтверждают данные ИК-спектроскопии, а при традиционном синтезе путём щелочного осаждения образуется β -модификация.

3. Образцы Co(OH)_2 , полученные с помощью анионита, исходя из различных солей кобальта, очень сходны как по составу, так и по структуре, отличаясь лишь содержанием межслоевой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C.Y. Ni /Al /Co-substituted β -Ni(OH) as electrode materials in the nickel metal hydride cell / C.Y. Wang, S. Zhong, D.H. Bradhurst // Journ. Alloys Comp.- 2002. -V.330–332.- P.802–805.
2. Zhu W.H. A study of the electrochemistry of nickel hydroxide electrodes with various additives / W.H. Zhu, J.J. Ke, H.M. Yu // Journ. Power Sources.-1995.-V.56, №1.- P. 75-79.
3. Faure C. Preparation and characterization of cobalt-substituted a nickel hydroxides stable in KOH medium. Part II. β -Hydroxide with a turbostratic structure/ C. Faure, C. Delmas, P. Willmann // Journ. Power Sources.- 1991. –V.35, №2.-P. 263-277.
4. Xu Z. P. A new approach for design and synthesis of Co^{II} and $\text{Co}^{\text{II,III}}$ hydroxide materials / Xu Z. P., Zeng H.C. // Int. J. Inorg. Mater. - 2000. - V. 2, № 2-3.- P. 187-196.
5. Пашков Г.Л. Анионообменный синтез гидроксида кобальта(II) / Г.Л. Пашков, Р.Б. Николаева, С.В. Сайкова // Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. - Т. 9. - №11. - С.57-60.
6. Schraml-Marth M. Surface Structure of Crystalline and Amorphous Chromia Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide / M. Schraml-Marth, A. Wokaun, A. Baiker // Journ. Catal.- 1992. - V. 138, №2. P. 306-321.
7. Ключников Н.Г. Неорганический синтез / Н.Г. Ключников. - М.: Просвещение, 1988. – 316 с.
8. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев. - СПб.: Крисмас+, 1999. - 106 с.
9. Ohtsuka K. Preparation and properties of cobalt (II) hydroxide (sodium fluoride tetrasilic mica). Intercalation complex and of highly dispersed cobalt on mica / K. Ohtsuka, J. Koga, M. Suda // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1987. - V.60, №12.- P.2843- 2847.
10. Nguyen J.H. Compression and pressure-induced amorphization of Co(OH)_2 characterized by infrared vibrational spectroscopy/ J.H. Nguyen, M.B. Kruger, R. Jeanloz // Physic. Rev. B. - 1994. - V.49, N6. - P.3734-3738.
11. Deabate S. X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electro dialysis / S. Deabate, F. Fourgeout, F. Henn // Journ. Power Sources.-2000.-V.87, №1.- P. 125-136.
12. Kamath P.V. On the Existence of Hydrotalcite-Like Phases in the Absence of Trivalent Cations / P.V. Kamath, G. H. Therese J. Gopalakrishnan // J. Solid State Chem. -1997. -V. 128, №1. - P. 38-41.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото.- М.: Мир, 1966. – 411 с.
14. Faure C. Characterization of a turbostratic β -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution / C. Faure, C. Delmas // Journ. Power Sources.-1991.-V.35, №2.- P. 279-290.

THE INVESTIGATION OF THE PRODUCT SYNTHESIZED AT THE SYSTEM «COBALT(II) SOLUTION - ANION RESIN AV-17-8 IN OH-FORM»

S.V. Saikova, M.V. Panteleva, R.B. Nikolaeva

The composition and structure (by X-ray diffraction (XRD) and IR-spectroscopy) of Co(OH)_2 synthesized from aqueous cobalt solutions with use of strong based anion resin AV-17-8 in OH - form were determined. It is founded that the phase of the product is α - Co(OH)_2 , free from Co(III) or another cations.