

О составе и структуре $\text{Co}(\text{OH})_2$, осаждённого с помощью анионита АВ-17-8 (ОН)

Пантелеева М.В. (1), Сайкова С.В. (ssai@mail.ru) (2),
Пашков Г.Л.(1), Николаева Р.Б. (2)

(1)Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск,
(2)Красноярский государственный университет

В последнее время отмечается значительный интерес к гидроксидам переходных металлов, в особенности никеля и кобальта, 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 отмечается, что состав и структура гидроксида кобальта(II) очень сильно зависят от условий осуществления синтеза и особенно от pH осаждения продукта. При $\text{pH} > 10$ образуется $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, а при $\text{pH} < 10$ получается мелкодисперсный слабокристаллизованный осадок основной соли кобальта, которая, как показали данные РГА, имеет такое же большое межплоскостное расстояние как $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ [5].

Ранее [6] нами сообщалось об осаждении гидроксида кобальта (II) с помощью анионита в OH-форме из раствора соли кобальта. Причём было качественно установлено, что продукт практически не содержит анионов исходной соли, хотя pH осаждения было достаточно низким (6-7). 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 $\text{Co}(\text{OH})_2$ является химически более реакционноспособной, в частности, обладает повышенной каталитической активностью [7].

Целью настоящей работы являлось исследование состава и структуры гидроксида кобальта (II), осаждаемого из раствора соли кобальта с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме.

Экспериментальная часть

Методики подготовки анионита и эксплуатации, а также условия анионообменного осаждения приведены в работе [6]. При проведении эксперимента исследовали влияние природы аниона исходной соли кобальта на структуру полученного гидроксида, проводя синтез из сульфатных, хлоридных или нитратных растворов кобальта. Для сравнения из этих же растворов проводили осаждение $\text{Co}(\text{OH})_2$ раствором гидроксида натрия (0,5 моль/л) по традиционной методике [8]. При определении химического состава полученных продуктов содержание кобальта (II) устанавливали комплексонометрически, кобальта (III) - йодометрически, натрия – атомно-абсорбционной спектроскопией, анионов: сульфата – гравиметрически, хлорида - аргентометрически, нитрата – фотоколориметрически [9]. Количество карбонат - ионов определяли с помощью экспресс-анализатора на углерод АН-7529 (точность определения – 0.05% (мас)). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Термический анализ образцов гидроксида кобальта проводили с использованием дериватографа системы Ф. Паулик, Й. Паулик, Л. Эрдеи, средняя скорость изменения температуры - $5^{\circ}/\text{мин}$ (некоторые данные приведены в табл. 3).

Структуру синтезированных образцов гидроксида кобальта (II) идентифицировали, используя рентгенографический анализ (дифрактометр ДРОН-3, Cu-K_{α} -излучение) и метод ИК-спектроскопии. (Регистрацию спектров в области 4000 – 400

см⁻¹ производили на ИК-Фурье - спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. 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 (линия – 4). В табл. 2 приведены отношения линий поглощения.

Таблица 1

Химический состав полученных осадков гидроксида кобальта (II)

№ образца	Исходная соль	Содержание элементов, % (мас.)						
		Co(II)	Co(III)	Na	S	N	Cl	C
1	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

Как следует из данных элементного анализа (табл. 1, № 1-3), осадки гидроксида кобальта (II), синтезированные с использованием анионита, не содержат в пределах ошибки определения примесей Co (III) или так называемого "активного кислорода" несмотря на проведение синтеза в присутствии воздуха. Этот факт, на наш взгляд, обусловлен проведением осаждения при низких значениях pH=6-7 в отличие от традиционного осаждения щелочью при pH>10, где избежать окисления Co (II) не удастся (об-

разец 4, табл. 1). Отметим, что отсутствие "активного кислорода" особенно важно в случае использования $\text{Co}(\text{OH})_2$ 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 (табл. 1, № 1-3). Однако следует отметить, что в полученных осадках присутствуют карбонат анионы, источником которых, вероятно, является наличие примеси карбонат-ионов в исходной щёлочи, а также поглощение углекислого газа воздуха в процессе отделения и анализа осадков.

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 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. В ИК-спектре последнего в области валентного колебания OH – групп присутствуют две очень интенсивные острые полосы поглощения при 3630 и 3620 cm^{-1} , а в области высоких частот - полоса поглощения при 499 cm^{-1} (линия 4, рис. 1-2). Следует согласиться с выводами авторов [5, 10-11], что п. п. 3630 cm^{-1} принадлежит ν_{OH} гидроксида кобальта (II), имеющего структуру $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (тип брусита), а п. п. 3620 cm^{-1} – колебанию OH -группы $\text{Co}(\text{OH})_3$. Наличие $\text{Co}(\text{III})$ в составе брусита, полученного по классической схеме синтеза, подтверждают и результаты химического анализа. П. п.

* Осадок получен по традиционной методике [4] осаждением раствором NaOH .

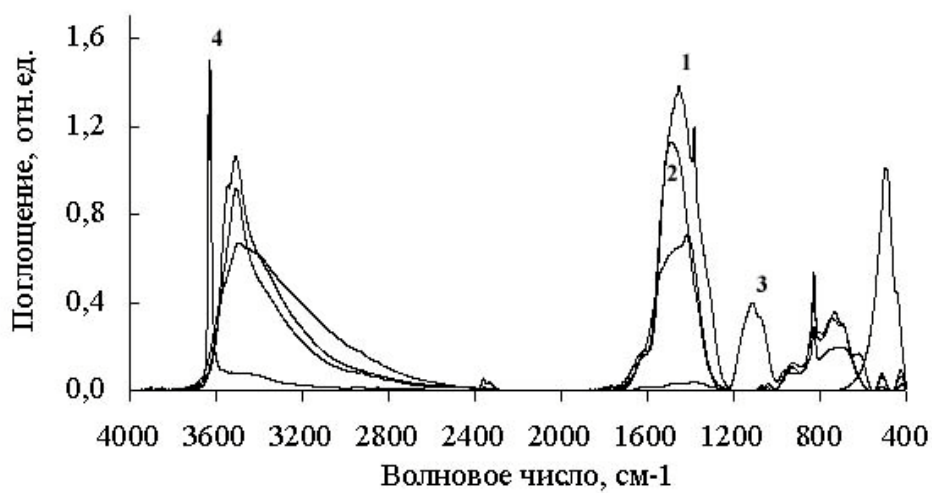


Рис. 1. ИК-спектры осадков гидроксида кобальта, полученных с помощью анионита АВ-17-8 (ОН) из нитратного (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) растворов кобальта (II) и осаждением NaOH из раствора CoCl_2 (4).

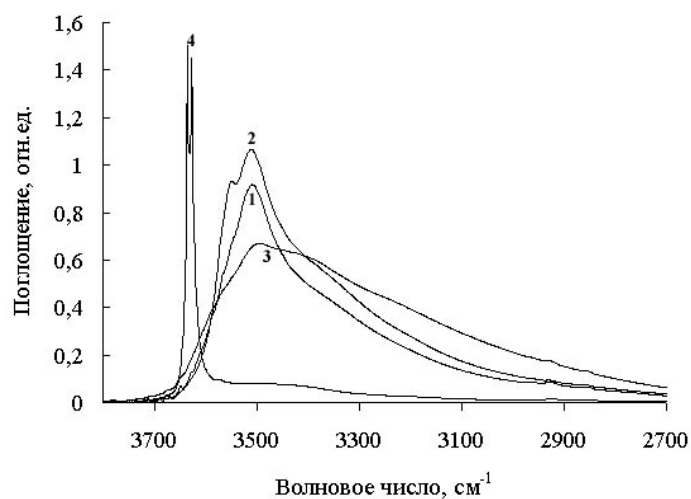


Рис. 2. ИК-спектры области валентных колебаний ОН-групп осадков, полученных с помощью анионита АВ-17-8 (ОН) из нитратного (1), хлоридного (2) и сульфатного (3) растворов кобальта (II) и осаждением NaOH из раствора CoCl_2 (4).

Таблица 2

Линии поглощения в ИК-спектрах образцов $\text{Co}(\text{OH})_2$

№ образца*	Частота линии, cm^{-1}	Характеристика полосы поглощения	Отнесение полосы [16, 18, 20]
1	1385	сильная	ν_3 иона NO_3^-
	1042	очень слабая	ν_1 иона NO_3^-
1 - 3	3493	средн. асим. широкая	валентное колебание ОН-группы
	1600	слабая широкая	ν_2 свободной H_2O
	1500	средн. асим. широкая	ν_3 иона CO_3^{2-}
	1065	очень слабая	ν_1 иона CO_3^{2-}
	831	средняя	ν_2 иона CO_3^{2-}
	735	слабая широкая	ν_4 иона CO_3^{2-}
	516	очень слабая	внутриплоскостное деформационное колебание ОН-группы в α -форме $\text{Co}(\text{OH})_2$
	428	очень слабая	колебание связи Co-OH в α -форме $\text{Co}(\text{OH})_2$
3	1118	средн. асим. широкая	ν_3 иона SO_4^{2-}
	964	оч. слабый дублет	ν_1 иона SO_4^{2-}
	697	оч. слабый дублет	ν_4 иона SO_4^{2-}
	624		
4	3636	оч. сильный дублет	валентные колебания ОН-групп в β -форме $\text{Co}(\text{OH})_2$
	3627		
	499	сильная	колебание связи Co-OH в β -форме $\text{Co}(\text{OH})_2$

* См. обозначения рис.1.

499 cm^{-1} также характерна для $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, вероятно, это вибрационное колебание связи М-О [5].

В случае образцов, полученных из разных солей кобальта (II) с помощью анионита (рис. 1, линии 1–3) независимо от природы аниона полоса, соответствующая валентным колебаниям ОН – групп, смещается в область низких частот примерно на 100 cm^{-1} к 3500 cm^{-1} , а вместо линии при 499 cm^{-1} наблюдаются небольшие полосы поглощения при 515 и 428 cm^{-1} . Кроме того, все эти полосы размываются, а их интенсивности резко снижаются. Судя по литературным данным [12-15], подобные изменения в спектре гидроксидов происходят при уменьшении размера кристаллитов, т.е., в частности, в случае разупорядоченной структуры, соответствующей α -модификации гидроксида*, а также при образовании водородных связей ОН-групп с молекулами воды. Образование водородной связи свидетельствует о наличии свободной воды в пространстве между слоями гидроксида, что также характерно для $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ (или $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как её иногда записывают [17]). Присутствие свободной воды в спектрах образцов, полученных с помощью анионита, подтверждает также наличие слабого пика у 1600 cm^{-1} , что соответствует деформационному колебанию (ν_2) свободной молекулярной H_2O [18]). Валентное колебание в области высоких частот (ν_3), вероятно, перекрывается колебаниями поверхностных ОН-групп.

* Неупорядоченность структуры, характерная для фазы $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$, заключается в том, что хотя слои $\text{Co}(\text{OH})_2$ и расположены параллельно и на одинаковом расстоянии друг от друга как в β -фазе, порядок внутри них нарушен, т.е. фрагменты CoO_6 дезориентированы [16].

Следует отметить, что интенсивность и полуширина валентного колебания ОН-групп для осадков, полученных с помощью анионита из различных солей кобальта, заметно отличается (линии 1-3, рис. 2). Вероятно, это можно объяснить разным содержанием воды, и, как следствие, различной прочностью водородной связи в этих образцах.

Таблица 3

Температура эндозффекта, соответствующая обезвоживанию $\text{Co}(\text{OH})_2$, полученная на основании данных ДТА

№ образца	Исходная соль	Температура обезвоживания $\text{Co}(\text{OH})_2$, °С
1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	240
2	CoSO_4	280
3	CoCl_2	250
4*	CoCl_2	180

Данный вывод подтверждается также термографическими данными (табл. 3), из которых следует, что наиболее термически устойчивым к потере воды является образец, полученный из CoSO_4 (его же спектр имеет максимальную полуширину валентного колебания ОН-группы – линия 3, рис. 2). Полученный же осаждением щёлочью осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ β-модификации, в которой, согласно данным ИК-спектроскопии [10-11], отсутствует межслоевая вода и Н-связь, имеет наиболее острый пик на ИК-спектре и минимальную температуру обезвоживания в соответствии с результатами ДТА.

* Осадок получен по традиционной методике [4] осаждением раствором NaOH.

Несмотря на то, что химический анализ показал лишь следовые количества анионов SO_4^{2-} и NO_3^- в осадках, вследствие высокой чувствительности ИК-спектроскопии по отношению к этим анионам [5], соответствующие линии в спектрах все же присутствуют. Их анализ позволяет говорить о том, что анионы сохраняют симметрию, характерную для соответствующих ионных соединений, т.е. группа $\underline{\text{D}}_{3\text{h}}$ для NO_3^- -иона и T_d^* для SO_4^{2-} -иона. Данный факт свидетельствует о том, что анионы расположены между слоями, состоящими из октаэдров CoO_6 . Это тоже характерно для α -модификации гидроксида [17,19].

Итак, при синтезе гидроксида кобальта с помощью анионита, несмотря на низкое значение рН 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.

Выводы

1. Химический анализ осадка гидроксида кобальта (II), полученного с использованием анионита АВ-17-8 (ОН), показывает отсутствие в образце "активного кислорода", примесей сопутствующих катионов (натрий, кобальт (III)) и анионов исходных солей кобальта.
2. Рентгенографический анализ осадков $\text{Co}(\text{OH})_2$, синтезированных с помощью анионита, показал, что они имеют мелкодисперсную неупорядоченную структуру α -модификации $\text{Co}(\text{OH})_2$, что подтверждают данные ИК-спектроскопии, а

* В случае SO_4^{2-} возможно небольшое возмущение симметрии под влиянием Co^{2+} .

при традиционном синтезе путём щелочного осаждения образуется β -модификация.

Образцы $\text{Co}(\text{OH})_2$, 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. Hamada H., Haneda M., Kakuta N. et al. / Chem. Lett. 1997. № 9. P. 887-888.
2. Hasegawa K., Ohnishi M., Oshitani M. et al. / Z. Phys. Chem. (Munich). 1994. V. 183. № 1-2. P. 325-332.
3. Faure C., Delmas C. / J. Pow. Sour. 1991. V. 35. P. 249-261.
4. Faure C., Delmas C. / J. Pow. Sour. 1991. V. 35. P. 263-277.
5. Xu Z. P., Zeng H.C. / Int. J. Inorg. Mater. 2000. V. 2. № 2-3. P. 187-196.
6. Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Пантелеева М.В. / Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 1. С. 57-60.
7. Schraml-Marth M., Wokaun A., Baiker A. / J. Catal. 1992. V. 138. P. 306-321.
8. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. С. 208.
9. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами С-Пб.: Крисмас+, 1999. С 115.
10. Ohtsuka K., Koga J., Suda M. et al. / Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. P. 2843-2847.
11. Zotov N., Petrov K., Dimitrova-Pankova M. / J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. № 10. P.1199-1205.
12. Nguyen J.H., Kruger M.B., Jeanloz R. / Physic. Rev. B. 1994. V. 49. № 6. P. 3734-3738.

13. Шамина И.С., Кучкаева И.Е., Раховская С.М. / ЖФХ. 1971. Т. 45. № 3. С. 527-530.
14. Lutz H.D., Eckers W., Schneider et al. / Spectrochimica Acta. 1981. V. 37A. № 7. P. 561-567.
15. Deabate S., Fourgeout F., Henn F. / J. Pow. Sour. 2000. V. 87. P. 125-136.
16. Kamath P.V., Therese G. H., Gopalakrishnan J. / J. Solid St. Chem. 1997. V. 128. P. 38-41.
17. Faure C., Delmas C. / J. Pow. Sour. 1991. V. 35. P. 291-303.
18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 118-122.
19. Ferraro J.R., Walker A. / J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 4. P. 1278-1285.
20. Krussink E., van Reijen L.L. / J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1981. V. 77. P. 643-649.

Авторы благодарят Павленко Н.И. за помощь в получении и обсуждении ИК-спектров образцов.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки.