

О.А. Стадник, В.С. Воробец, Г.Я. Колбасов

## ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследованы фото- и электрокаталитические свойства электродов на основе нанодисперсных нестехиометрических оксидов кобальта. Установлено, что электрокаталитическая активность этих соединений зависит от условий анодного электроосаждения, определяющих их состав, а также от температуры отжига. Показано, что фоточувствительность соединений определяется  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , входящим в их состав.

В настоящее время ведутся активные разработки в области создания тонкослойных химических источников тока (ХИТ). Они применяются как источники питания для различных электронных цепей, в миниатюрных аккумуляторах с высокой удельной энергией, дисплеях, датчиках интегральных схем и т.п. Тонкопленочные катоды можно использовать для создания ХИТ рулонного типа. Катодные материалы на основе оксидных соединений перспективны не только с точки зрения миниатюризации ХИТ. Оксидные соединения имеют значительный запас удельной емкости, что обеспечивает высокие электрические характеристики. В практическом плане надежды возлагаются на применение наноструктурных электродных материалов, особенно с разупорядоченной структурой, что обеспечивает высокую скорость внедрения в катодную массу соответствующего катиона — Li, H и др. Оксиды кобальта известны как катализаторы многих химических процессов. Их каталитическая активность существенно увеличивается при использовании наночастиц этих материалов. Судя по литературным данным, оксидные соединения Co в настоящее время широко применяются в технике.

Один из известных методов получения оксидных соединений — пиролитический — имеет ряд недостатков: требует дорогостоящих реактивов, больших затрат времени (более 12 ч), проводится под вакуумом, включает большое количество операций. В Институте общей и неорганической химии разработан достаточно простой способ электрохимического синтеза таких соединений из водных фторсодержащих растворов: Cr, Cu, Ni, Mn, Mo, катодного Co [1].

Наноразмерные оксидные соединения кобальта с размером частиц 80—120 нм получали электрохимическим методом из раствора, содержащего сульфат кобальта и фторид

аммония. Преимуществом метода является воспроизводимость состава синтезированного материала, которая достигается благодаря возможности контроля параметров электролиза — плотности тока, температуры, концентрации лиганда [1]. Полученные порошки напрессовывали на проводящую подложку-матрицу и отжигали при 250—360 °С.

Согласно данным комплекса физико-химических методов анализа, синтезированные соединения имели формулу  $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ , где  $x=0.65\text{—}0.71$ ,  $y=1.34\text{—}1.79$ ,  $z=1.3\text{—}1.52$ . Атомно-абсорбционным методом показано, что общее содержание Co колеблется от 43 до 47 % в зависимости от концентрации лиганда в электролите ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) (таблица). Результаты термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии согласуются между собой и свидетельствуют о наличии OH-групп (до 12 %) и воды (до 20 %).

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученное соединение близко по составу к соединению  $\text{CoO}(\text{OH})$ . Четырехвалентного Co в составе соединения не обнаружено. Имеющееся расхождение с табличными данными свидетельствует о разупорядочении структуры и о дисперсности порошка.

Нами исследована каталитическая активность полученного соединения на модельной реакции раз-

**Состав оксидного соединения кобальта и потенциал полувольны электровосстановления кислорода в зависимости от условий получения**

| Состав электролита, г·л <sup>-1</sup>     |                       | Состав оксидного соединения кобальта, % мас. |      |               |                                   | Потенциал полуволны, В |
|---|-----------------------|--|------|---------------|-----------------------------------|------------------------|
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{F}$ | Co   | O    | $\text{OH}^-$ | $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ |                        |
| 10  | 20                    | 44.7   | 28.8 | 8.3           | 18.2                              | -0.79                  |
| 10  | 25                    | 47.2   | 27.9 | 9.5           | 15.4                              | -0.82                  |
| 10  | 30                    | 45.1   | 30.9 | 10.4          | 13.6                              | -0.86                  |
| 10  | 40                    | 42.2   | 35.3 | 12.0          | 10.5                              | -0.89                  |

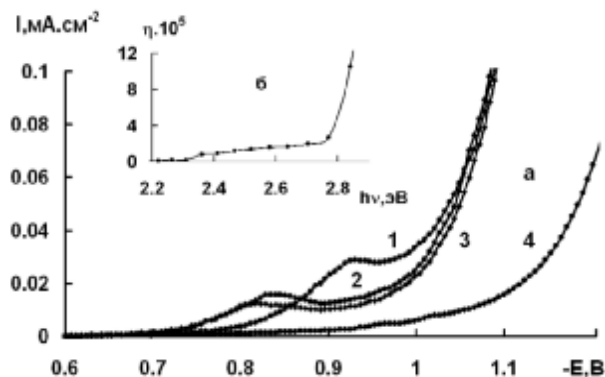
ложения пероксида водорода. Установлено, что реакция разложения  $H_2O_2$  имеет первый порядок, а константа скорости ее разложения составляет  $(2-4) \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  с $^{-1}$ . Для сравнения — константа разложения пиролитического соединения кобальта на порядок ниже. Это свидетельствует о преимуществе электрохимического метода получения соединения.

Электрокаталитическую активность исследуемых электродов в процессе восстановления кислорода изучали с помощью вольт-амперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного электрохимического стенда на базе ПК, имеющего следующие характеристики: измеряемые токи —  $2 \cdot 10^{-9}$ — $10^{-1}$  А, скорость развертки потенциала  $0.01$ — $50$  мВ  $\cdot$  с $^{-1}$ , диапазон изменения потенциала рабочего электрода  $-4$ — $+4$  В. Электрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. В качестве рабочего электрода использовали пленки на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта, нанесенные на никелевую подложку, а также порошки  $Co_xO_y(OH)_z$ , напесованные на проводящую подложку-матрицу. Как вспомогательный электрод использовали платину, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Измерения проводили в  $0.9\%$ -м растворе NaCl.

Фотоэлектрохимические исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке при освещении образцов ксеноновой лампой высокого давления ДКСШ-500, свет которой модулировался с частотой  $20$  Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на полупроводниковом электроде [2]. Электрический сигнал, пропорциональный фототоку, регистрировали самописцем. Спектры фототока измеряли в интервале длин волн  $250$ — $600$  нм.

На поляризационных кривых восстановления кислорода в  $0.9\%$ -м растворе NaCl на электродах на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта (рисунок) наблюдали одну волну тока при потенциалах  $-0.8$ — $-0.95$  В (отн. ХСЭ). При потенциалах  $E < -1.1$  В проявлялась реакция выделения водорода.

На электродах, которые после отжига при  $360^\circ\text{C}$  не имели в своем составе ОН-групп (рисунок, кривая 4), ток, соответствующий восстановлению кислорода, отсутствовал, а на электродах, полученных отжигом при меньшей температуре ( $289^\circ\text{C}$ ) (рисунок, кривые 1–3), наблюдалась одна волна тока, которая свидетельствует об их каталитической активности в исследуемом процессе. При этом потенциал полуволны электровосстановле-



*a* — Вольт-амперные кривые восстановления кислорода в  $0.9\%$ -м растворе NaCl на электродах на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта, полученных электрохимическим методом из раствора сульфата кобальта ( $10$  г  $\cdot$  л $^{-1}$ ) и фторида аммония ( $25$  г  $\cdot$  л $^{-1}$ ) с последующим отжигом: 1–3 — при  $280^\circ\text{C}$  (цифры 1–3 соответствуют номеру цикла); 4 — при  $360^\circ\text{C}$ ; скорость развертки потенциала  $v = 10$  мВ  $\cdot$  с $^{-1}$ . *б* — Спектральная зависимость квантового выхода фототока для электродов на основе  $Co_2O_3$ , полученных электрохимическим методом.

ния кислорода на этих электродах составлял  $-0.78$  В (перенапряжение  $\Delta E = -0.58$  В). На пленках, полученных из растворов (таблица) и содержащих в своем составе ОН-группы от  $8.3$  до  $12\%$ , наблюдалась зависимость потенциала полуволны восстановления кислорода от содержания ОН-групп (таблица).

Фотоэлектрохимические свойства электродов изучали посредством исследования спектров фотоэлектрохимического тока. Известно, что из всех оксидных соединений кобальта только  $Co_2O_3$  является фоточувствительным материалом [3]. На рисунке, *б* представлена спектральная зависимость квантового выхода фототока для электродов на основе  $Co_2O_3$ , полученных нами электрохимическим методом, из которой следует, что при анодной поляризации электродов  $\sim 200$  мВ наблюдался фототок в области длин волн  $440$ — $560$  нм. Величина квантового выхода в этой части спектра составляла  $\eta \leq 2.0 \cdot 10^{-5}$ .

Фотоэлектрохимические исследования электродов на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта показали, что на электродах, полученных отжигом при температуре  $360^\circ\text{C}$ , которые не имели в составе ОН-групп, фототок отсутствовал как в катодной, так и в анодной области потенциалов. Для образцов, полученных отжигом при температуре  $280^\circ\text{C}$ , в катодной области наблюдался фототок при  $300$ — $400$  нм, а в анодной области — его отсутствие, что свидетельствует о том, что эти образцы, по сравнению с другими оксидными

соединениями кобальта, содержат  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , который имеет *p*-тип проводимости, и, как известно, разлагается при температуре около  $300^\circ\text{C}$ .

Таким образом, наноразмерные материалы на основе оксидных соединений кобальта, полученных электрохимическим методом с дальнейшим отжигом при низкой температуре, могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах электровосстановления кислорода. Фоточувствительными являются соединения  $\text{Co}$ , отожженные приблизительно при  $280^\circ\text{C}$ , в состав которых входит  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

**РЕЗЮМЕ.** Приведено результати вивчення фотота електрокаталітичних властивостей електродів на основі нанодисперсних нестехіометричних оксидів кобальту, отриманих електрохімічним методом. Показано, що електрокаталітична активність цих сполук залежить від

їх складу та умов відпаду. Фоточутливими є сполуки  $\text{Co}$ , відпалені при низькій температурі, до складу яких входить  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

**SUMMARY.** Studying results of photo- and electrocatalytic properties of electrodes based on nanodispersed nonstoichiometric cobalt oxides received by an electrochemical method are given. It is shown, that electrocatalytic activity of these compounds depends on their composition and annealing conditions. Nonstoichiometric cobalt oxides, annealed at low temperature and containing  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , are photosensitive.

1. *Иванова Н.Д., Иванов С.В.* Успехи химии. -1993. -**62**, № 10. -С. 907—918.
2. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Litovchenko K.I.* // Polish J. Chem. -1996. -**270**, № 11. -Р. 1453—1458.
3. *Камкин А.М., Буханько Н.Г., Давыдов А.Д. и др.* // Электрохимия. -2001. -**37**, № 5. -С. 606—613.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 25.11.2007