

Анализ вероятного фазового состава активного покрытия на основе оксидов кобальта и марганца

И.В. Иванова, П.Д. Дерлугян

Акционерное общество «Особое конструкторско-технологическое бюро «Орион»

Аннотация: Установлено, что достаточно высокая каталитическая активность металлооксидного электрода обусловлена состоянием фазовой разупорядоченности поверхности покрытия за счет наличия высокодисперсных шпинелеподобных и рутилоподобных фаз твердых растворов, а также характером распределения этих фаз по объему покрытия. Проанализирована возможность образования разупорядоченных и частично упорядоченных шпинелеподобных фаз вида $(\text{Co}, \text{Mn})_{3-x}\text{O}_4$.

Ключевые слова: структурно-фазовая разупорядоченность, твердые растворы, шпинелеподобные фазы, рутилоподобные фазы, покрытия.

Для создания новых материалов и покрытий проведение исследований, связанных только с практическими аспектами их применения не достаточно. Выявление физико-химических основ создания различных систем материалов с заданными свойствами, является одной из основных задач, решение которой, позволит управлять не только свойствами материалов и покрытий, но и их поведением в процессе эксплуатации.

Успешное решение этих задач невозможно без использования представлений различных областей науки, в первую очередь физикохимии твердого тела, физики и электрохимии полупроводниковых материалов, твердофазного синтеза и гетерогенного катализа.

Использование оксидных систем на основе кобальта представляет интерес в связи с возможностью их использования в качестве электродных материалов, например для процессов восстановления кислорода, и электролиза хлоридных растворов.

Вероятно, что высокоэффективными оксидными системами могут быть многофазные системы из оксидов, структуры которых относятся к разным структурным типам.

Свойства материалов и покрытий во многом определяются характеристиками фазовой и структурной разупорядоченности: количеством фаз, наличием структурных дефектов, степенью отклонения состава фаз от стехиометрии.

Покрытие на основе оксидов кобальта и марганца получали на титановых пластинах марки ВТ 1-0 электрохимическим осаждением при pH 4, температуре 87 °С в течение 60 мин.

Необходимо отметить, что между структурными типами оксидов кобальта и марганца существует генетическая связь, обуславливающая при определенных условиях непрерывный переход от оксидов состава MeO к оксидам Me₂O₃ и MeO₂. В частности, в работе [1] процесс окисления металла по схеме MeO (структурный тип галита, Fm3m) → Me₃O₄ (структурный тип шпинели, Fd3m) → Me₂O₃ (дефектная шпинель) (Me - Co, Mn) рассматривается как непрерывный процесс достраивания кубической плотнейшей упаковки атомов кислорода в структуре галита за счет добавления новых O-слоев. Миграции атомов Me в эти слои приводят к непрерывному уменьшению их концентрации по схеме: Me^{II}O → Me^{II}Me^{III}₂O₄ → Me^{II}_{1-3x} Me^{III}_{2+2x} □_xO₄ → Me^{III}₂□_{1/4}O₃. При этом за счет обменных процессов типа Me^{II} ↔ (2/3)Me^{III} + (1/3)□ в катионной подрешетке шпинели возможны промежуточные состояния дефектной шпинели состава Me_{3-x}O₄ (0 < x < 1/3).

Со структурой дефектной шпинели связана и кубическая структура типа биксбиита C-M₂O₃ (Ia3), основанная на КПУ (кубической плотнейшей упаковки) атомов металла и содержащая 2 типа кристаллографически неэквивалентных октаэдрически координированных позиций для атомов Me

в соотношении 3:1 [1]. Процесс перераспределения части атомов Me из октаэдрических позиций в тетраэдрические завершается образованием структуры дефектной шпинели $Me_{3-x}O_4$ ($x \cong 1/3$).

Для оксидов марганца возможен процесс доокисления до оксида Mn(IV) со структурой рутила ($P4_2/nma$) по схеме $Mn_2O_3 \rightarrow MnO_2$. Два топологически неэквивалентных типа MnO_6 -октаэдров в структуре биксбиита соединены только ребрами. При кооперативной перестройке кислородной подрешетки возможно образование ГПУ (гексогональной плотнейшей упаковки) атомов кислорода с топологически идентичными MnO_6 -октаэдрами [2]. В процессе доокисления марганца может происходить достраивание атомной подрешетки в Mn_2O_3 за счет добавления новых кислородных слоев в ГПУ, а миграция атомов Mn в межслоевые пространства может привести к уменьшению их атомной концентрации и новому распределению в половине октаэдрических позиций с образованием структуры рутила.

На основании этого можно предположить, что фазовый состав кобальт- и марганецсодержащего активного покрытия титанового электрода в основном определяется сложными оксидами $(Co,Mn)_{3-x}O_4$ и $(Mn,Ti)O_2$ со шпинелеподобными и рутилоподобными структурами, соответственно. Возможное множество этих высоко дисперсных фаз и дефектность их структур, а также характер их распределения по объему покрытия и его пористость могут обусловить достаточно высокую каталитическую активность металлооксидных электродов.

Можно предположить, что фазовый состав металлооксидных электродов будет определяться преимущественно фазами со шпинелеподобными структурами. В связи с этим в дальнейшем анализировали особенности формирования структур низкосимметричных фаз только вида $(Co,Mn)_{3-x}O_4$.

Структуры 2-3 шпинелей Co_3O_4 , Mn_3O_4 и $CoMn_2O_4$ ($Fd3m$, $z = 8$) соответствуют структурной формуле нормальной шпинели $A^II B^III_2 X_4$ (где A и

В - тетраэдрически и октаэдрически координированные катионы, а степень обращенности практически равна нулю, т.к. структурная разупорядоченность в катионных подрешетках отсутствует) [3,4]. В рамках данной структурной формулы формально допускается существование дефектной шпинели за счет протекающих обменных квазихимических процессов:



Дефектную шпинель можно представить и как результат проявления изоморфизма в соответствующих системах $Me^{II}Me^{III}_2O_4 - Me^{II}_2O_3$ и $Me^{II}Me^{III}_2O_4 - Me^{IV}O_2$ ($Me - Co, Mn$), который сопровождается в общем случае образованием разупорядоченных твердых растворов. Однако, при некоторых условиях возможно образование частично упорядоченных твердых растворов со структурами вероятных низкосимметричных модификаций шпинели, которые связаны с исходной кубической структурой морфотропными фазовыми переходами второго рода или переходами первого рода, близкими ко второму [5,6].

Отметим, что идентификация подобных разупорядоченных модификаций шпинели существенно затруднена экспериментальными дифракционными методами анализа, т.к. от структуры исходной $Fd\bar{3}m$ -фазы они отличаются малыми (порядка 1-2% от межатомного расстояния типа $Me-O$) смещениями атомов и, как следствие, незначительными искажениями дифракционной картины. В случае образования сверхструктур частично упорядоченных твердых растворов сверхструктурные линии на дифрактограммах могут не проявиться в достаточной мере за счет высокой дисперсности фаз и их незначительного количества на поверхности анализируемых образцов. В связи с этим теоретический анализ возможных составов и вероятной симметрии структур разупорядоченных и частично

упорядоченных фаз является практически едва ли не единственным методом их идентификации в системах твердых растворов.

В зависимости от условий получения оксидных Co_3O_4 -анодов образование точечных дефектов в катионной подрешетке возможно как в тетраэдрах, так и в октаэдрах структуры шпинели [8]. В частности, в работе [29] установлено упорядочение типа 1:1 в тетраэдрически координированных позициях кристаллической структуры образцов $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, полученных разными методами: термическим окислением Co и оксида Co(II) при различных температурах, а также пиролизом слоев кристаллогидрата состава $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Результаты спектроскопических и электрохимических исследований пиролитических пленок $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [9] указывают на вероятное образование фаз дефектной шпинели с упорядочением в октаэдрически координированных узлах решетки. Отметим, что факт образования структурных дефектов именно в октаэдрических позициях позволяет удовлетворительно интерпретировать их влияние на электрофизические свойства $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ и участие в создании каталитически активных мест на поверхности покрытия [9,10].

Возможность химического модифицирования поверхности активных покрытий за счет легирования полупроводникового оксида Co_3O_4 примесными атомами может привести к улучшению и стабилизации его электрофизических свойств [11].

Литература

1. Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн шпинелеподобных фаз. // Физика и химия стекла, 2008. Т.34. №4. С.528-567.
2. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. Geometrical Principles of the selfassembly of nanoparticles. // Glass Phys. Chem., 2008. V.34. N.1. pp.1-8.



3. Смирнова Н.Л. Комбинаторный анализ кристаллов. // Кристаллография, 2004. Т.49. №4. С.628-633.
4. Пьетронеро Л., Э. Тозатти Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. 420с.
5. Щербаков И.Н. О системном подходе к разработке композиционных антифрикционных покрытий // Инженерный вестник Дона. 2013. № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1567/.
6. O'Keefe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles. // J. Solid State Chem., 2000. V.152. pp.3-20.
7. Ivanov V.V., Talanov V.M. Modeling of the structure of the ordered spinel-like phases (of type 2:1). // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V.122. N.2. pp.109-112.
8. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Информация и структура в наномире: модулярный дизайн двумерных полигонных и полиэдрических наноструктур // Современные наукоемкие технологии, 2010. №10. С.176-179.
9. Иванов В.В., Демьян В.В., Таланов В.М. Информация и структура в наномире: модулярный дизайн фрактальных структур в двумерном пространстве // Междунар. Журн. экспериментального образования, 2010. №11. С.153-155.
10. Иванова И.В., Шишка Н.В. Влияние ультрадисперсных модификаторов на антифрикционные свойства композиционных покрытий // Инженерный вестник Дона. 2017, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4544/.
11. Иванов В.В. Состояние структурно-фазовой разупорядоченности и свойства неорганических материалов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2001.- №3.- С.60-61.

References



1. Ivanov V.V., Talanov V.M. Fizika i himiya stekla. 2008. V.34. N4. pp.528-567.
2. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. Glass Phys. Chem., 2008. V.34. N.1. pp.1-8.
3. Smirnova N.L. Kristallografiya. 2004. V.49. N4. pp.628-633.
4. P'etronero L., EH. Tozatti Fraktaly v fizike [Fractals in physics]. M:Mir,1988.420p.
5. Shcherbakov I.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2013. № 1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1567/.
6. O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. J. Solid State Chem., 2000. V.152. pp.3-20.
7. Ivanov V.V., Talanov V.M. Phys. Stat. Sol.(a). 1990. V.122. N.2. pp109-112.
8. Ivanov V.V., SHabel'skaya N.P., Talanov V.M. Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2010. N10. pp.176-179.
9. Ivanov V.V., Dem'yan V.V., Talanov V.M. Mezhdunar. ZHurn. ehksperimental'nogo obrazovaniya. 2010. N11. pp.153-155.
10. Ivanova I.V., SHishka N.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus). 2017. № 4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4544/.
11. Ivanov V.V. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tekhn. nauki. 2001. N3.p.p.60-61.