

УДК 546

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ РЕДОКС-СИНТЕЗ КОБАЛЬТ-МАРГАНЕЦ ОКСИДНЫХ ШПИНЕЛЕЙ ($(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$)

А.А.Джавад-заде, А.А.Меджидов, *Б.Ялчын, С.А.Агаева,
П.А.Фатуллаева, М.Г.Аббасов

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева

Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpccht@lan.ab.az

**Отделение химии факультета искусств и науки Мармаринского Университета,
Стамбул-Турция*

Проведено гидротермальное восстановление нитратов кобальта и марганца этиленгликолем в интервале температур 180-270°C с целью получения наноразмерных шпинельных структур. Как показали рентгенодифрактометрические измерения, в образцах, полученных при восстановлении нитратов этиленгликолем при температуре ниже 180°C обнаруживаются, в основном фазы оксалатов металлов. При температурах 220-270°C основными продуктами реакции являются карбонаты соответствующих металлов. При прокалке при 900°C образцов, полученных при восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца, получается шпинельная фаза состава $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$. Согласно данным рентгенофазового анализа, средний размер частиц шпинельной фазы составлял 20.3 нм

Ключевые слова: гидротермальный синтез, оксид кобальта, оксид марганца, шпинельные структуры

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды кобальта и марганца, способные к образованию шпинельных структур, широко используются из-за своих разнообразных свойств в электронике в качестве электродов для батарей [1-4], в топливных элементах [5,6], в качестве электрокатализаторов [7-9] и катализаторов [10-12] и магнитных материалов [13-15].

К настоящему времени известны следующие методы синтеза металлооксидных нанокомпозитных частиц : 1) механическое смешивание металлических прекурсоров [16], пиролизное распыление [17], золь-гель разложение[18,19] и

гидротермальное разложение солей [20]. Значительный интерес представляет гидротермальное восстановление нитратов металлов, с помощью которого можно получать наноразмерные порошки прекурсоров оксидов в виде карбоксилатов, карбонатов и других соединений металлов [21].

В данной работе проведено гидротермальное восстановление нитратов кобальта и марганца этиленгликолем в интервале температур 180-270°C с целью получения наноразмерных шпинельных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза

Синтез проводился в автоклаве из нержавеющей стали, в которую вставляли

стеклянную ампулу. Ниже приводится типичная методика эксперимента.

В стеклянную ампулу загружалось $0.5 \cdot 10^{-2}$ моля (1.45г) нитрата кобальта

($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.5 \cdot 10^{-2}$ моля (1.43 г) нитрата марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 г этиленгликоля и 6 мл дистиллированной воды. Автоклав помещался в печь и выдерживался при температуре 220°C или 270°C в течение 5 часов. Полученный осадок отделялся от реакционного раствора, промывался водой и сушился при 70°C .

Полученные порошкообразные образцы прокаливались при температуре 900°C . Реакционный раствор упаривался в вакууме

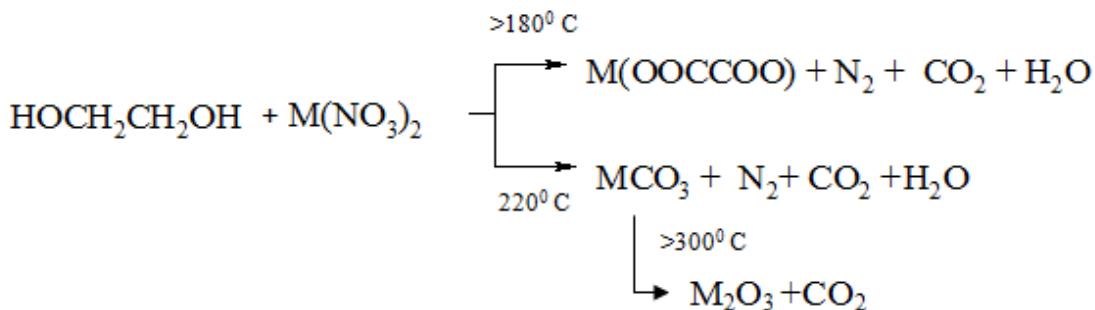
и оставшаяся часть изучалась с помощью ИК- и УФ-спектрометрии. Фазовый состав, размеры частиц и их форма до и после прокалки изучались с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser (Germany) и сканирующего электронного микроскопа Sigma VP(Carl Zeiss Jena). ИК спектры записывались на спектрометре FT Nicolet-AS10(USA), электронные спектры поглощения - с помощью спектрофотометра Evolution 60s.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Превращение нитратов кобальта и марганца восстановлением этиленгликолем при температурах 220 - 270°C в автоклаве протекает без значительного повышения давления, не превышающее величины 150 атм.

Как показали исследования, восстановительное разложение нитратов металлов с участием этиленгликоля при температурах ниже 180°C сопровождается

образованием оксалатов металлов. Следует отметить, что образование оксалатов при взаимодействии нитрата никеля с этиленгликolem в присутствии азотной кислоты наблюдалось уже при 100°C [22]. При более высоких температурах (выше 200°C) основными продуктами реакции являются карбонаты. Последовательность образования продуктов реакции можно представить следующей схемой:



Данные рентгеновской дифрактометрии и ИК спектрометрии подтверждают приведенную схему. Как показали рентгенодифрактометрические измерения в образцах, полученных при восстановлении нитратов этиленгликолем при температуре ниже 180°C обнаруживаются в основном фазы оксалатов металлов (табл.).

При температурах 220 - 270°C основными продуктами реакции являются карбонаты соответствующих металлов. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца, полученная при восстановлении нитрата марганца при 220°C , которая соответствует карбонату марганца

(родохрозит). В ИК спектре этого образца присутствуют полосы поглощения, характерные для карбоната марганца при 1405 cm^{-1} и 860 cm^{-1} . Средний размер частиц, найденный из дифрактограмм с помощью уравнения Дебая-Шеррера:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

где D - диаметр сферических частиц, λ - длина волны рентгеновского излучения, β - ширина пика на дифрактограмме, k - константа Шеррера равная 0.89, составлял 58.5 нм.

Фазовый состав, размер и форма частиц, полученных при восстановлении нитратов Co(II) Mn(II) этиленгликолем в гидротермальных условиях. Объемное отношение этиленгликоль:вода 1:2.

Исходный состав	Температура °C	Фазовый состав и размеры кристаллитов нм.		Форма и размер частиц по данным электронной микроскопии
		До прокалки	После прокалки	
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O - 2.90 г Этиленгликоль - 2 г Вода - 6мл	220	CoCO ₃	Co ₃ O ₄	Многогранники, 1-20 мк, бесфор-менные частицы
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O - 1.43 г Этиленгликоль - 2 г Вода - 6мл	220	Родохрозит MnCO ₃ 68.4	Mn ₃ O ₄ Mn ₂ O ₃ 8.1	Многогранники, 1-20 мк, бесфор-менные частицы, иглообразные друзы
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O - 1.45 г Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O - 1.43 г Этиленгликоль - 4 г Вода - 6мл	250	Родохрозит MnCO ₃	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄ кобальт-марганец оксид 42.7 нм	Шарообразные глобулы (10-40 мк) из тетраэдров, скрепленные аморфной массой
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-2.90 Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-1.43 Этиленгликоль-4 Вода-6мл	220	Родохрозит MnCO ₃	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄ -кобальт-марганец оксид 20.3 нм	Шарообразные глобулы (2-5 мк) и пластинчатые частицы

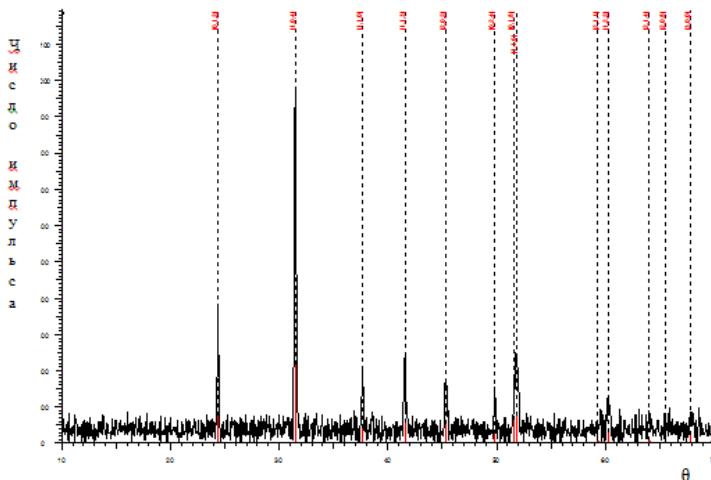


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при гидротермальном восстановлении нитрата марганца этиленгликолем при 220°C (5 часов).

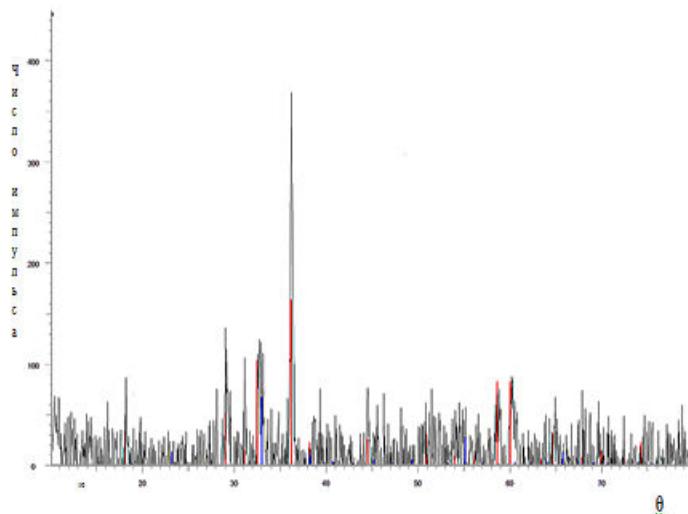


Рис.2. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при гидротермальном восстановлении нитрата марганца этиленгликолем при 220°C(5 часов) и прокаленного при 900°C.

После прокалки этого образца при 900°C образуется смесь фаз Mn_2O_3 и Mn_3O_4 (рис.2) Средний размер частиц, вычисленный с помощью уравнения Дебая-Шеррера составлял 47.6 нм.

При восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца при 220°C на дифрактограммах продукта восстановления не обнаруживается фаза карбоната кобальта, а присутствует лишь карбонат марганца (рис.3).

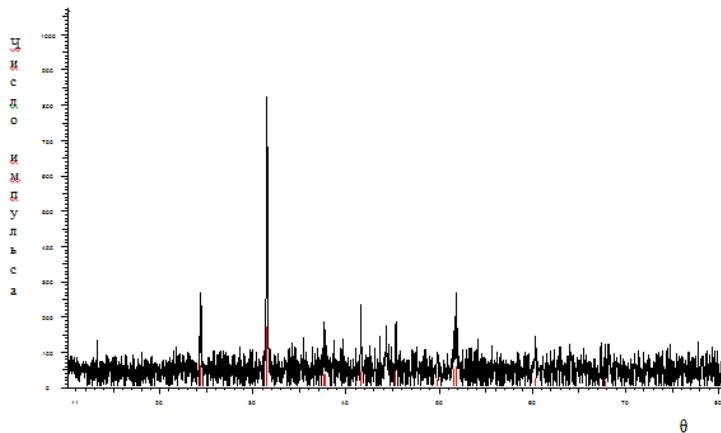


Рис.3. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при гидротермальном восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца этиленгликолем при 220°C(5 часов).

В то же время, анализ состава этих образцов показывает наличие кобальта в их составе. Это свидетельствует о том, что фаза, содержащая кобальт, находится в образце в аморфном виде. Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) могут служить подтверждением сказанному. На электрономикроскопическом изображении этого образца видны шарообразные глобулы размером 10-40 нм, составленные из

тетраэдров, скрепленных аморфной фазой (рис.4).

При прокалке при 900°C образцов, полученных при восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца, получается шпинельная фаза состава $(\text{Co},\text{Mn})(\text{Co},\text{Mn})_2\text{O}_4$. Согласно данным рентгенофазового анализа, средний размер частиц шпинельной фазы составлял 20.3 нм (рис.5). Электрономикроскопическое изображение этого образца представлено на рис.6.

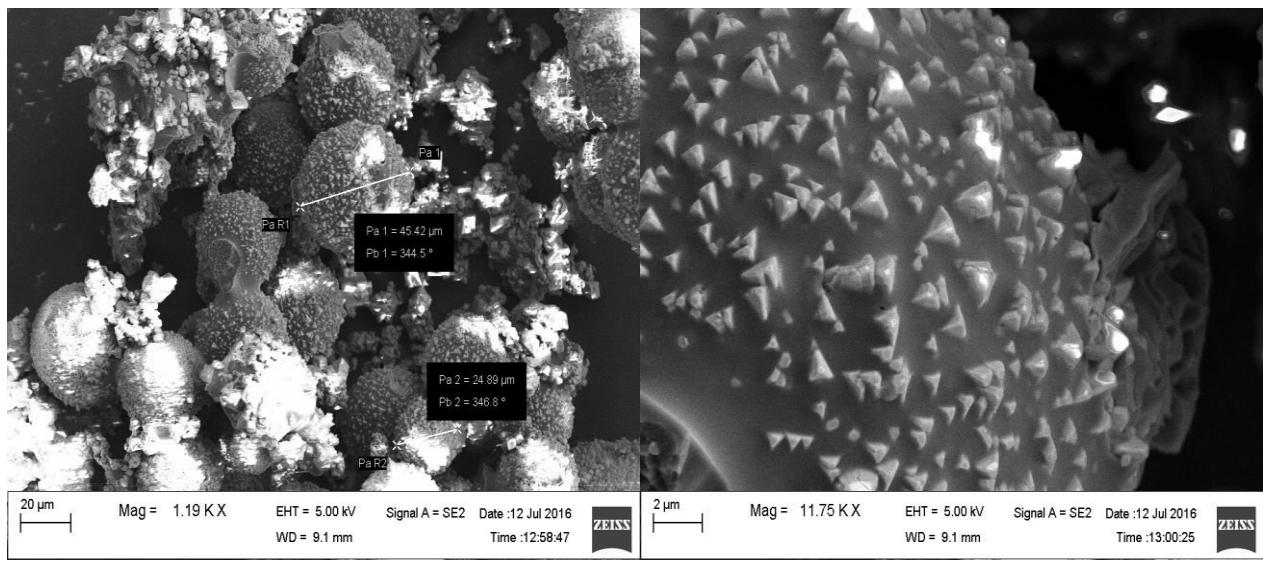


Рис.4. Электрономикроскопическое изображение образца (а и б), полученного восстановлением смеси нитратов кобальта и марганца при 220°C (б - изображение при более высоком увеличении) .

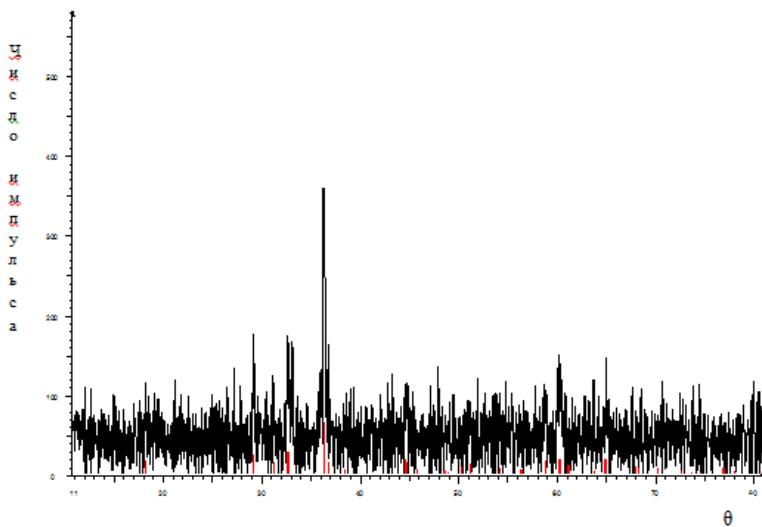


Рис.5. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при гидротермальном восстановлении смеси нитратов кобальта и марганца этиленгликолем при 220°C и прокаленного при 900°C .

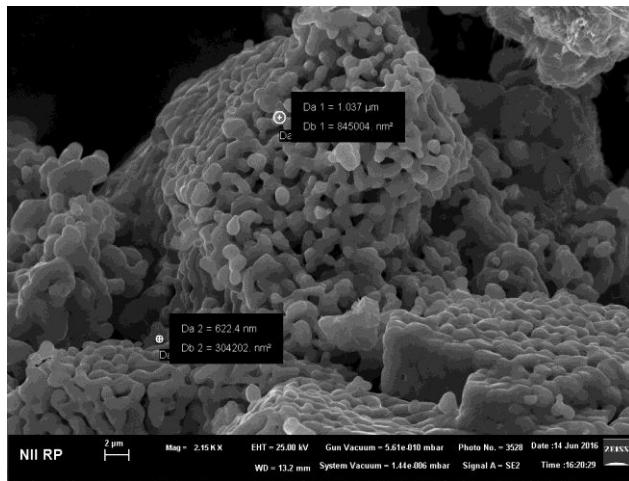


Рис.6. Электрономикроскопическое изображение образца, полученного восстановлением смеси нитратов кобальта и марганца при 220°C и прокаленного при 900°C .

Таким образом, восстановительное разложение нитратов кобальта и марганца происходит через стадии образования оксалатов, карбонатов и, в конечном итоге, оксидов металлов. Показано, что прокалка образцов, полученных гидротермальным восстановлением смеси нитратов кобальта и

никеля этиленгликолем, приводит к образованию наноразмерных (20-40 нм) порошков шпинели состава $(\text{Co},\text{Mn})(\text{Co},\text{Mn})_2\text{O}_4$. При восстановлении индивидуального нитрата марганца и его прокалки получается смесь оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 со средним размером частиц 8 нм.

Эта работа была поддержанна научным фондом SOCAR (грант от 15.10.2014 г. № 07) и группой научно-исследовательских проектов Мармаринского Университета (г. Стамбул) (номер проекта FEN-A-120514-0152).

REFERENCES

1. Lavela P., Tirado J. L. & Vidal-Abarca C. Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells. *Electrochim. Acta.* 2007, 52, pp.7986–7995.
2. Zhou, L., Zhao, D. & Lou, X. W. Double-shelled CoMn_2O_4 hollow microcubes as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 24, 745–748 (2012).
3. Ramadass Premanand, Anand Durairajan, Bala Haran, Ralph White and Branko Popov. Studies on Capacity Fade of Spinel-Based Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society.* 2002, 149(1) A54-A60.
4. José Carlos Arrebola, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, and Julián Morales. Aqueous Rechargeable Lithium Battery Based on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel with Promising Performance. *Energy Fuels.* 2013, 27 (12), pp. 7854–7857.
5. Andre L.G. Prette, Marco Cologna, Vincenzo Sglavo, Rishi Raj. Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications. *Journal of Power Sources.* 2011, vol. 196, Issue 4, pp. 2061–2065.
6. Terhi Nissinen, Yohannes Kiros, Michael Gasik, Markku Lampinen. Comparison of preparation routes of spinel catalyst for alkaline fuel cells. *Materials Research Bulletin.* 2004, vol. 39, Issue 9, pp. 1195–1208.
7. Rios E., Gautier J. L., Poillerat, G. & Chartier P. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system. *Electrochim. Acta.* 1998, 44, pp.1491–1497.
8. Liang Y. Y. et al. Covalent hybrid of spinel manganese–cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, pp.3517–3523.
9. Anqi Zhao, Justus Masa, Wei Xia, Artjom Maljusch, Marc-Georg Willinger, Guylhaine Clavel, Kunpeng Xie, Robert Schlögl, Wolfgang Schuhmann, and Martin Muhler. Spinel Mn–Co Oxide in N-Doped Carbon Nanotubes as a Bifunctional Electrocatalyst Synthesized by Oxidative Cutting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (21), pp. 7551–7554.
10. Xie, X. W. et al. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods. *Nature.* 2009, 458, pp.746–749.
11. Cheng F.Y. et al. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat. Chem.* 2011, 3, pp.79–84.
12. Zhang M., de Respinis, M. & Frei, H. Time-resolved observations of water oxidation intermediates on a cobalt oxide nanoparticle catalyst. *Nat. Chem.* 2014, 6, pp.362–367.
13. Habjanič, J. et al. A 3D oxalate-based network as a precursor for the CoMn_2O_4 spinel: synthesis and structural and magnetic studies. *Inorg. Chem.* 2014, 53, pp.9633–9643.
14. Yamasaki Y. et al. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide. *Phys. Rev. Lett.* 96, 207204 (2006).
15. Hemberger, J. et al. Relaxor ferroelectricty and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 . *Nature.* 2005, 434, pp.364–367.
16. Andrea Masi, Mariangela Bellusci, Maurizio Carlini, Stephen J. McPhail, Franco Padella, Priscilla Reale. Mechanochemical Processing of Mn and Co Oxides: An Alternative Way to Synthesize Mixed Spinels for Protective Coating. *Journal of the American Ceramic Society.* 2016, vol.99, Issue 1, pp. 308–314.
17. Hongchao Yang, Feng Hu, Yejun Zhang, Liyi Shi, Qiangbin Wang. Controlled synthesis of porous spinel cobalt manganese oxides as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts. *Nano Research,* January 2016, vol. 9, Issue 1, pp. 207–213.
18. Lavela P., Tirado J. L. & Vidal-Abarca C. Sol-gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells. *Electrochim. Acta.* 2007, 52, pp.7986–7995.
19. Islam Ibrahim, Ibraheem O. Ali, Tarek M. Salama, A.A. Bahgat, Mohamed Mokhtar Mohamed Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , M = Zn, Co, Mn)

- nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology:High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B:Environmental*. 2016, vol. 181, pp. 389–402.
20. Liang Y. et al. Covalent hybrid of spinel manganese–cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, pp.3517–3523.
21. Mehtiev I.G., Medzhidov A.A., Ibaev Z.D., Fatullaeva P.A., Jalchin V. Redoxreaction between metal nitrates and polyols and formation of nano-powders. *Zhurnal neorganicheskaja himija - Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013, vol.38, no.8, pp.915-918.
22. Mihail Bîrzescu, Marius Milea, Dan Roșu, Ionuț Ledeți, Madian Rafailă, Viorel Sasca and Mircea Niculescu. Synthesis and thermal analysis of the nickel(II) oxalate obtained through the reaction of ethylene glycol with Ni(NO₃)₂·6H₂O. *Rev. Roum. Chim.*, 2014, 59(6-7), pp.555-563.

HYDROTHERMAL REDOX-SYNTESIS OF COBALT-MANGANESE SPINEL OXIDES $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$

A.A.Javad-zadeh, A.A.Mejidov, *B.Yalchin, S.A.Agaeva, P.A.Fatullaeva, M.G.Abbasov

Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan

AZ 1143 Baku, H. Javid Ave., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

**Department of chemistry under the art and science faculty of Marmara University, Istanbul-Turkey*

Hydrothermal reduction of metal nitrates by ethylene glycol in the range of temperatures 180-270°C with a view of obtaining nano-dimensional spinel structures has been studied. According to X-ray diffractometric measurements, samples that came as a result of nitrate reduction by ethylene-glycol at temperatures lower than 180°C reveal largely phases of metal oxalates. At temperatures 220-270°C, main products of the reaction are carbonates of appropriate metals. When calcinating samples which obtained as a result of the reduction of cobalt and manganese nitrate mixture at 900°C, authors succeeded to get a spinel phase of $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$. According to the X-ray-phase analysis, an average size of spinel phase particles made up 20.3 nm.

Keywords: hydrothermal synthesis, cobalt oxide, manganese oxide, spinel structures

$(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ KOBALT-MANQAN OKSİD ŞPINELLERİNİN HİDROTERMAL REDOKS-SİNTEZİ

A.A.Cavadzadə, Ə.Ə.Məcidov, *B.Yalçın, S.A.Ağayeva, P.A.Fətullayeva, M.Q.Abbasov

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева

Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джаева, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

Nano ölçülü spinel struktur almaq məqsədi ilə 180-270°C temperatur intervalında kobalt və manqan nitratlarının etilenlikollu hidrotermal reduksiyası aparılmışdır. RF-analizin nəticələrinə görə 220-270°C temperaturda reaksiyanın məhsullarını əsasən karbonatlar təşkil edir. Kobalt və nikel nitratın reduksiya nəticəsində alınmış qarışığını 900°C temperaturda közərtilməsi nəticəsində $(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$ tərkibli spinel faza alınır.

Açar sözlər: hidrotermal sintez, kobalt osid, nikel oksid, spinel strukturu.

Поступила в редакцию 29.11.2016.