

Mišrių kobalto–vario oksidinių dangų sintezė, struktūra ir fotoelektrocheminis aktyvumas

I. Barauskienė, E. Valatka

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas evalatka@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.60.2.1803>

Gauta 2012 m. gegužės 22 d.; priimta spaudai 2012 m. birželio 4 d.

Termiškai skaidant Co(II) ir Cu(II) acetatų mišinius 550 °C temperatūroje pagaminti mišrūs kobalto–vario katalizatoriai ir suformuotos jų dangos ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno. Nustatyta, kad pagamintose dangose vyrauja špinelio tipo CuCo_2O_4 fazė, joms būdingas *p*-tipo fotolaidumas, tačiau nedidelis stabilumas vandeninėje terpėje veikiant ultravioletinei (UV) spinduliutei.

Įvadas

Pasaulyje vis intensyviau ieškoma atsinaujinančių energijos šaltinių ir iš jų pagamintos energijos kaupimo būdų. Vienas švariausių ateities energijos šaltinių – vandenilis H_2 . Vandenilio gavimas skaidant vandenį į vandenilį H_2 ir deguonį O_2 veikiant saulės spinduliams ir katalizatoriui yra vienas labiausiai tyrinėjamų būdų. Iki šiol tokiu būdu gaunamo vandenilio kiekis yra labai mažas, todėl ypač susidomėta naujų efektyvių katalizatorių paieška [1, 2]. Nustatyta, kad didelis fotoelektrocheminis aktyvumas būdingas įvairiems špinelio tipo metalų oksidams [3, 4].

Pereinamųjų grupių metalams, ypač variui ir kobaltui, būdingos geros katalizinės savybės ir jie plačiai taikomi įvairioms reakcijoms katalizuoti. Kadangi katalizatoriaus, sudaryto iš mišrių metalų oksidų, efektyvumas yra didesnis nei atskirų komponentų, todėl nagrinėjamos galimybės susintetinti mišrius oksidus, turinčius geresnes fotokatalizines ir struktūras charakteristikas [5]. Kobalto ir vario oksidams (vario kobaltitams) būdingas geras aktyvumas, terminis stabilumas bei atsparumas katalizatoriaus apnuodijimui SO_2 dujomis. Dėl špinelio struktūros susidarymo gaunami beveik inertiniai ir stabilaus paviršiaus ploto katalizatoriai [6]. Šie oksidai perspektyvūs, nes gali būti naudojami dujų jutikliuose, elektrochrominiuose prietaisuose, baterijose, kuro elementuose, saulės šviesos absorberiuose bei kaip heterogeniniai katalizatoriai [7, 8]. Kadangi šie oksidai pasižymi ir geromis optinėmis, elektroninėmis bei magnetinėmis savybėmis, galimas jų kompleksinis panaudojimas.

Mišrioms kobalto–vario oksidinėms dangoms pagaminti gali būti taikomi įvairūs metodai: cheminio nusodinimo [9], pirolizės [10], zolių-gelių [11, 12], elektrocheminio nusodinimo.

Kobalto ir vario oksidai yra priskiriami *p*-tipo puslaidininkiams. Tai reiškia, kad junginiuose yra teigiamąjį krūvį turinčių skylių perteklius. Kiekvienas šių puslaidininkių pasižymi geromis fotokatalizinėmis savybėmis,

tačiau norint pasiekti didesnę efektyvumą bei fotoaktyvumą, nuolat ieškoma kaip šias medžiagas patobulinti, įterpiant kitus junginius į jų struktūrą (legiravimas). Įterpiant nedaug priemaišų į puslaidininkį, galima reguliuoti jo fotokatalizinį aktyvumą.

Kobalto ir vario acetatai yra patogūs naudoti šių metalų oksidų terminei sintezei, nes jos metu neišsiskiria kenksmingos medžiagos, organinė junginių dalis kaitinimo metu pasišalina, gaunama smulkiadispersinė medžiaga be priemaišų. Kaitinant kobalto ir vario junginių mišinį oro atmosferoje, špinelio tipo CoCuO_x struktūra susiformuoja jau esant 400 °C temperatūrai [4].

Šio darbo tikslas – terminiu metodu pagaminti špinelio tipo CuCo_2O_4 fotokatalizatorius, suformuoti jų dangas ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno ir ištirti gautų dangų struktūrą bei fotoelektrochemines savybes. Šis darbas aktualus siekiant rasti naujus fotokatalizatorius vandens skaidymui į vandenilį ir deguonį. Tyrimams pasirinktas AISI 304 markės nerūdijantis plienas, nes tai plačiausiai praktikoje naudojamas austenitinės klasės plienas, kuriam būdingas didelis atsparumas korozijai.

Naudotos medžiagos ir tyrimo metodika

Darbe naudotos cheminės medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai: kobalto acetato tetrahidratas $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (> 97 %, Reachim, Rusija), vario acetato hidratas $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98,6 %, Reachim, Rusija), natrio sulfatas Na_2SO_4 (> 99 %, Reachim, Rusija). Dangų sintezei ir elektrocheminiams matavimams naudoti tik šviežiai pagaminti tirpalai. Tyrimuose naudotos AISI 304 markės nerūdijančio plieno plokštelės. Remiantis gamintojo pateiktais duomenimis, plieno sudėtis yra tokia (masės %): C – 0,08; Cr – 18–20; Ni – 8–10,5; Mn – 2,0; Si – 1,0; P – 0,045; S – 0,03; likęs kiekis – Fe.

Mišrūs kobalto–vario oksidai (toliau žymimi CuCo_1 , kai vario ir kobalto molinis santykis yra 1 : 1; CuCo_2 , kai vario ir kobalto molinis santykis – 1 : 2) pagaminti ter-

miškai skaidant atitinkamus kobalto ir vario acetatų kiekius. Sintezė buvo vykdoma 3 h ore esant 550 °C temperatūrai. Kobalto–vario oksidinės dangos ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno buvo suformuotos mechaniniu būdu, naudojant pagamintų katalizatorių ir metanolio pastą. Metanoliiui pašalinti ir dangų mechaniniam stabilumui užtikrinti jos 30 min buvo kaitintos 300 °C temperatūroje. Gravimetriniu metodu nustatyta, kad katalizatorių kiekis dangose buvo apie 0,5 mg/cm².

Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu/galvanostatu *Autolab PGSTAT12* (Ecochemie, Olandija) naudojant kvarcinę celę. Eksperimentinių tyrimų metu deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama GPES[®] 4.9 kompiuterinė programa. Darbinio elektrodo naudotos CuCo1 ir CuCo2 dangos ant plieno, pagalbinio elektrodo – Pt viela (geometrinis paviršiaus plotas apie 15 cm²). Lyginamuoju elektrodo naudotas Ag|AgCl|KCl_(sat) elektrodas. Tyrimų metu naudotas 0,1 mol/l natrio sulfato tirpalas, elektrolito temperatūra buvo 18 °C, o tūris – 100 ml.

UV spinduliuotės šaltiniu buvo naudojama *General Electric F8W/BLB* markės lempa ($\lambda_{\max} = 366$ nm), sumontuota 2 cm atstumu nuo darbinio elektrodo.

Diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos (DSK–TG) tyrimai atlikti *Netsch STA 409 PC Luxx* (Netsch GmbH, Vokietija) terminiu analizatoriumi. DSK–TG analizės parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–800 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

Infraraudonojo (IR) spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm⁻¹.

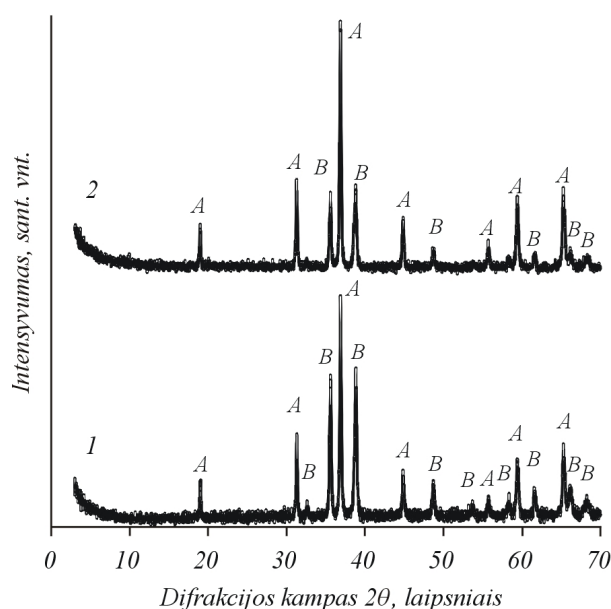
Rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta *DRON-6* (Bourestnik Inc., Rusija) difraktometru naudojant Cu K α spinduliuotę (Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA). Analizei buvo naudojami susintetintų medžiagų milteliai, gauti nuskutus gautąsias dangas nuo elektrodo paviršiaus ir jas sumalus. Medžiagos identifikuotos naudojantis ICPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) duomenų baze bei palyginus gautuosius rezultatus su pateiktaisiais literatūroje. CuCo₂O₄ kristalitų dydis įvertintas pagal Šererio formulę [13]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta};$$

čia λ – Cu K α spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \cdot 10^{-10}$ m), θ – difrakcijos kampas, B_{hkl} – CuCo1 arba CuCo2 katalizatorių būdingosios smailės ($2\theta = 36,88^\circ$ ir $2\theta = 36,84^\circ$) plotis radianais esant pusei smailės aukščio, k – konstanta (0,94).

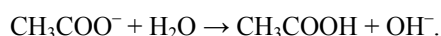
Rezultatai ir jų aptarimas

Gautų dangų struktūrai įvertinti buvo atlikta rentgeno spindulių difrakcinė analizė. Iš 1 paveiksle parodytų rentgenogramų matyti, kad gaunamų smailių skaičius ir vieta abiemis CuCo1 ir CuCo2 dangoms yra vienoda. Remiantis literatūros duomenimis [5] galima teigti, kad vyraujantis produktas dangose yra mišrus špinelio tipo kobalto–vario oksidas CuCo₂O₄, turintis nedidelį kiekį vario oksido priemaišų. Neatmestina tikimybė, kad sintezės metu dangose susidaro ir kobalto oksidų priemaišų, tačiau rentgenogramose jų buvimo neužfiksuota. Nustatyta, kad dangos CuCo2 atveju gaunamas didesnis CuCo₂O₄ kiekis dėl kobalto pertekliaus pradiniam mišinyje. Dangos CuCo1 atveju dėl per mažo kobalto kiekio, į bendrą špinelio struktūrą sujungiamas ne visas varis ir po kaitinimo gaunamas vario oksido perteklius. Remiantis Šererio formule apskaičiuotas CuCo₂O₄ dangų kristalitų vidutinis dydis CuCo1 katalizatoriaus atveju yra lygus 76 nm, CuCo2 – 64,8 nm.



1 pav. CuCo1 (1) ir CuCo2 (2) katalizatorių rentgenogramos. Žymenys: A – kobalto–vario oksidas CuCo₂O₄, B – vario oksidas CuO

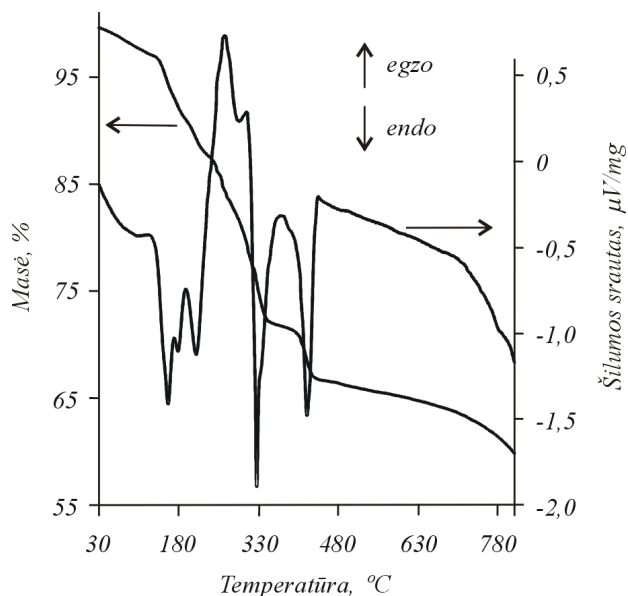
Siekiant ištirti mišrių kobalto–vario oksidinių dangų terminio susidarymo eigą, buvo atlikta termogravimetrinė (TG) ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė (DSK) analizė (2, 3 pav.). CuCo1 dangos atveju DSK kreivėje matomas endoterminis efektas ties 159,8 °C yra susijęs su kristalizacinio vandens atskėlimu ir išgarinimu. Kai temperatūra aukštesnė nei 178 °C, susidaro acto rūgšties dujos, ir šis procesas vyksta tol, kol temperatūra pasiekia 265 °C [13, 14]. Vykstančią reakciją galima užrašyti taip:



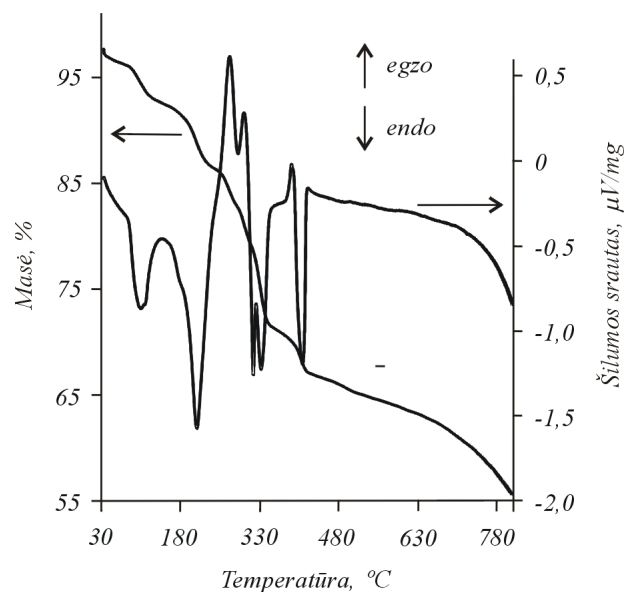
Acto rūgšties dujos susidaro mišinyje esantiems acetato jonams reaguojant su garuojančiu vandeniu. Šildant toliau, stebimi endoterminiai efektai ties 292,6 °C ir

326,1 °C. Šioje temperatūroje skyla acetato grupės ir susidaro propanonas. Endoterminis efektas, kai temperatūra lygi 420,5 °C, siejamas su organinių junginių galutiniu sudegimu ir CO₂ dujų išsiskyrimu [13].

Tie patys dėsningumai galioja ir analizuojant TG–DSK rezultatus, gautus kaitinant acetatų mišinius, kuriuose molinis santykis Cu : Co = 1 : 2 (3 pav.). Kadangi mišinyje daugiau kobalto acetato tetrahidrato, tai pirmiam kristalizacinio vandens atskėlimui ir išgarinimui reikia daugiau energijos. Dėl to kreivėje matyti endoterminio efekto padidėjimas, palyginus su pirmuoju mišiniu (2 pav.). Taip pat šiam mišiniui būdingas egzoterminis efektas, kai temperatūra lygi 394,1 °C. Šis šilumos išsiskyrimas gali būti siejamas su intensyvesniu oksidacijos procesu bei CO₂ išsiskyrimu.

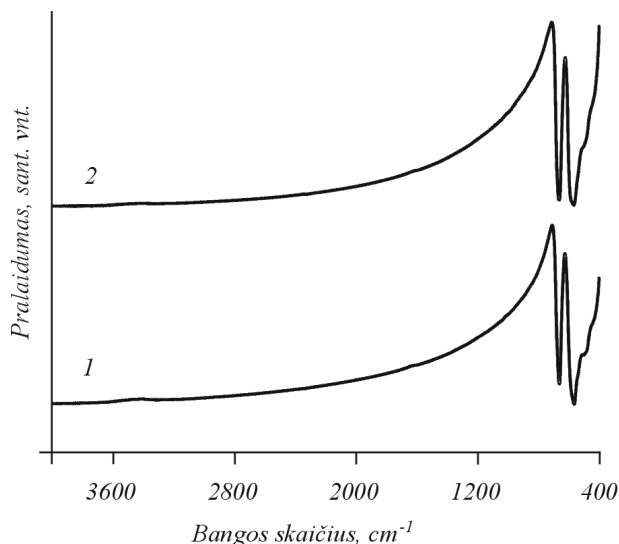


2 pav. TG–DSK kreivės, gautos kaitinant kobalto ir vario acetatų mišinį, kuriame molinis santykis Cu : Co = 1 : 1



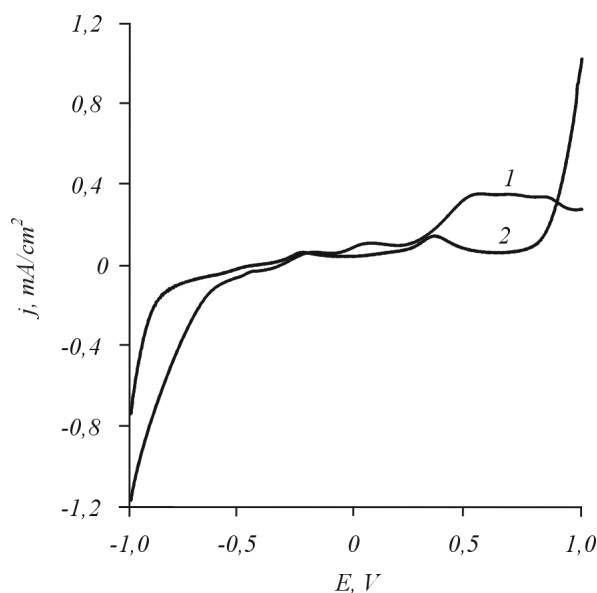
3 pav. TG–DSK kreivės, gautos kaitinant kobalto ir vario acetatų mišinį, kuriame molinis santykis Cu : Co = 1 : 2

4 paveiksle parodyti mišrių kobalto–vario katalizatorių IR spektrai. Juose matyti dvi absorbcijos smailės esant 661–663 cm⁻¹ ir 564–567 cm⁻¹ bangos ilgiui. Remiantis literatūros duomenimis [10], šioje srityje persidengia Co–O bei Cu–O ryšių virpesiai, todėl sunku pasakyti, kuri smailė kokiam ryšiui priklauso. CuCo₂ katalizatoriaus atveju matyti antrosios smailės susiaurėjimas. Galima daryti prielaidą, kad kobalto pertekliaus atveju lieka mažiau laisvo vario oksido ir smailę ties 564–567 cm⁻¹ galima priskirti ryšiui Cu–O. Abi smailės priklauso ryšio metalas–deguonis deformaciniam virpesiams.



4 pav. CuCo1 (1) ir CuCo2 (2) dangų IR spektrai

Siekiant įvertinti susintetintų mišrių kobalto–vario oksidinių dangų voltamperometrinę elgseną vandeniniuose tirpaluose, užrašytos tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l Na₂SO₄ tirpale esant 10 mV/s potencialo skleidimo greičiui (5 pav.).



5 pav. CuCo1 (1) ir CuCo2 (2) dangų ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno tiesinio skleidimo voltamperogramos 0,1 mol/l Na₂SO₄ tirpale tamsoje esant 10 mV/s potencialo skleidimo greičiui

Gautosiose kreivėse matyti keletas smailių (esant -0,50, -0,23, 0,02 ir 0,47 V potencialams), kurios gali būti daugiausia siejamos su vario junginių oksidacijos–redukcijos reakcijomis [15, 16].

6 paveiksle pavaizduotos amperogramos, gautos CoCu1 ir CoCu2 dangas ant AISI 304 plieno poliarizuojant 0,1 mol/l Na_2SO_4 tirpale tamsoje ir veikiant UV spinduliuote skirtingų potencialų sąlygomis. Iš gautų eksperimentinių duomenų matyti, kad apšvietus sistemą UV spinduliuote (UV+), katodinė srovė padidėja, o šviesą išjungus (UV-) – sumažėja. Tokia elgsena yra būdinga *p*-tipo puslaidininkinėms medžiagoms [17], o jų fotoelektrocheminį aktyvumą sąlygoja įvairūs veiksniai, tokie kaip puslaidininkio struktūra, dalelių forma ir dydis, defektai, elektrinis laidumas ir kt.

Norint praktikoje taikyti fotoelektrocheminius procesus, būtina susintetinti tokius fotokatalizatorius, kurie būtų ne tik fotoaktyvūs, bet ir stabilūs, t. y. jų voltamperometrinės charakteristikos išliktų pastovios ilgą eksploatacijos metu. 7 paveiksle parodyti eksperimentiniai duomenys apie CuCo1/plienas elektrodo stacionariojo potencialo vertės kitimą laike. Iš jų matyti, kad laikui bėgant potencialas nuolat mažėja, t. y. mišrios kobalto–vario oksidinės dangos nėra stabilios.

Išvados

Mišrios kobalto–vario oksidinės dangos susintetintos 3 h 550 °C temperatūroje iškaitinus vario ir kobalto acetatų mišinius, kuriuose molinis santykis Cu : Co buvo 1 : 1 bei 1 : 2. Gautų dangų rentgeno spindulių difrakcinė analizė bei infraraudonųjų spindulių spektrinė analizė parodė, kad abiem atvejais gaunamas špinelio tipo mišrus kobalto–vario oksidas CuCo_2O_4 su nedideliu kiekiu vario(II) oksido priemaišų. Pagal Šererio formulę apskaičiuotas CuCo_2O_4 vidutinis kristalitų dydis yra 65–76 nm.

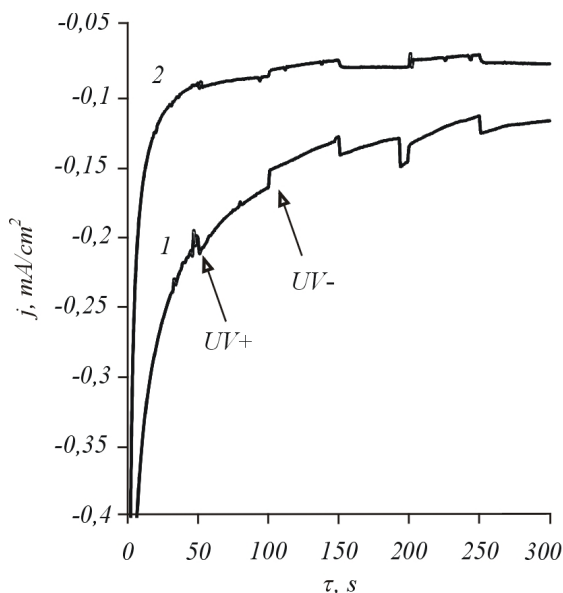
Fotoelektrocheminiais matavimais nustatyta, kad dangos yra aktyvios veikiant UV spinduliuote ir joms būdingos *p*-tipo puslaidininkinės savybės. Dangų generuojamos fotosrovės dydis priklauso nuo molinio santykio Co : Cu, tačiau visais atvejais gautosios dangos buvo nestabilios vandeninėje terpėje veikiant UV spinduliuotei ir jų voltamperometrinės charakteristikos kito laike.

Padėka

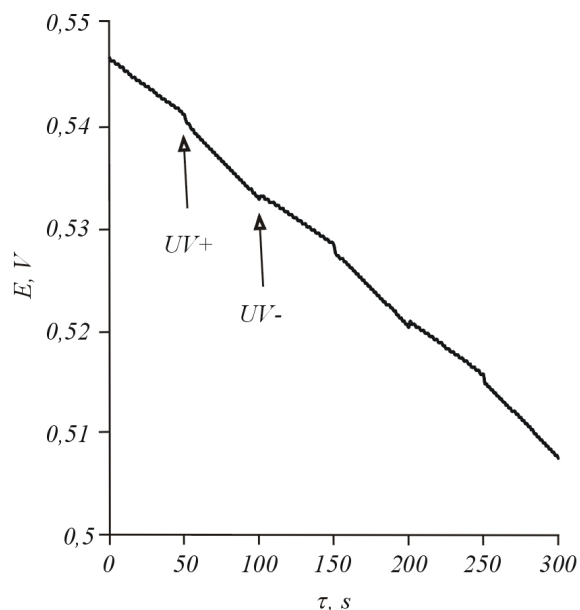
Ieva Barauskienė dėkoja Lietuvos mokslo tarybai už Studentų mokslinės praktikos stipendiją.

Literatūra

1. Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 7238–7266. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201007987>
2. Gasparotto A., Barreca D., Bekermann D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133 P. 19362–19365. <http://dx.doi.org/10.1021/ja210078d>
3. Saadi S., Bougelia A., Trari M. // *Renew. Energ.* 2006. Vol. 31. P. 2245–2256. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.014>



6 pav. UV spinduliuotės įtaka CoCu1 (1) ir CoCu2 (2) dangų ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno generuojamoms srovėms esant -0,8 V (1) ir -0,9 V (2) potencialams 0,1 mol/l Na_2SO_4 tirpale



7 pav. UV spinduliuotės įtaka CoCu1 dangos stacionariojo potencialo vertei 0,1 mol/l Na_2SO_4 tirpale

4. Bekyarova E., Khristova M., Mehandjiev D. // *J. Colloid Interf. Sci.* 1999. Vol. 213. P. 400–404. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1999.6098>
5. Wojciechowska M., Zielinski M., Malczewska A., Przystajko W., Pietrowski M. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2006. Vol. 298. P. 225–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.004>
6. Stoyanova D., Christova M., Dimitrova P., Marinova J., Kasabova N., Panayotov D. // *Appl. Catal. B-Environ.* 1998. Vol. 17. P. 233–244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00011-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00011-3)
7. La Rosa-Toro A., Berenguer R., Quijada C., Montilla F., Morallon E., Vazquez J. L. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 24021–24029.

- <http://dx.doi.org/10.1021/jp0642903>
8. **Bogue R.** // *Sensor Rev.* 2010. Vol. 30. P. 182–186.
<http://dx.doi.org/10.1108/02602281011051344>
 9. **Hamid M., Tahir A. A., Mazhar M., Molloy K. C., Kociok-Köhn G.** // *Inorg. Chem. Commun.* 2008. Vol. 11. P. 1159–1161.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2008.06.018>
 10. **Gautier J. L., Trollund E., Rios E., Nkeng P., Poillerat G.** // *J. Electroanal. Chem.* 1997. Vol. 428. P. 47–56.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)05072-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(96)05072-3)
 11. **De Koninck M., Marsan B.** // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 7012–7021.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.002>
 12. **Yan J., Yang H., Tang Y., Lu Z., Zheng S., Yao M., Han Y.** // *Renew. Energ.* 2009. Vol. 34. P. 2399–2403.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.02.017>
 13. **Wanjuan T., Donghua C.** // *Chem. Pap.* 2007. Vol. 61. P. 329–332. <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-007-0042-3>
 14. **Obaid A. Y., Alyoubi A. O., Samarkandy A. A., Al-Thabaiti S. A., Al-Juaid S. S., El-Bellihi A. A., Deifallah El-H. M.** // *J. Therm. Anal. Cal.* 2000. Vol. 61. P. 985–994.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1010179532267>
 15. **Jayalakshmi M., Balasubramanian K.** // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. Vol. 3. P. 1277–1287.
 16. **Wang H., Pan Q., Zhao J., Chen W.** // *J. Alloy Compd.* 2009. Vol. 476. P. 408–413.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.013>
 17. **Rajeshwar K.** *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry.* In.: *Encyclopedia of Electrochemistry* (edited by A. J. Bard, M. Stratmann and S. Licht). 2002. Vol. 6. P. 3–53.

I. Barauskienė, E. Valatka

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF MIXED COPPER–COBALT OXIDE COATINGS

S u m m a r y

The aim of the current work was to obtain photoactive copper–cobalt oxide coatings on AISI 304 type stainless steel substrate. This work is relevant to the search of new photocatalysts suitable for water photosplitting. Mixed copper–cobalt oxide coatings were synthesized by heating mixtures of copper acetate hydrate $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and cobalt acetate tetrahydrate $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for 3 h at 550 °C. The obtained coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), thermogravimetric-differential scanning microscopy (TG–DSC) and photovoltammetry. The experimental results have shown that mixed copper–cobalt oxide coatings are predominantly composed of the spinel-type CuCo_2O_4 phase. The average crystallite size of CuCo_2O_4 particles was calculated to be in the range 65–76 nm. The prepared coatings show a *p*-type semiconducting behaviour. The value of the photogenerated current depends on the Cu : Co molar ratio in the coatings. Unfortunately, photoelectrochemical measurements have shown these coatings to be relatively unstable under UV irradiation in aqueous solutions.