

## ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ДИФФУЗИИ

Гудзеров Л.И.<sup>1</sup>, Булаткина Д.К.<sup>1</sup>, Власова И.П.<sup>1</sup>

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Уласевич С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО  
gudzerov@itmo.ru

### Введение

Современные исследования в области реакционно-диффузионных процессов демонстрируют возможность создания градиентных структур из нерастворимых соединений, в том числе из гидроксидов кобальта [1–2]. Данные системы в гидрогелях позволяют формировать периодические осадки и градиентные структуры за счет протекания процессов в условиях ограниченной диффузии. Для кобальтовых систем это особенно актуально из-за многообразия возможных твердых фаз и их взаимных превращений, что открывает путь к управляемому синтезу материалов с заданным распределением фаз определенного состава по объему образца.[3–4]

Цель данной работы – исследовать формирование кобальтсодержащих структур в условиях ограниченной диффузии и установить влияние исходного pH, концентрации NaOH и доступа кислорода на формирование фазового состава и морфологии осадков кобальта и последовательность фазовых превращений ( $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>, Co(OH)Cl, Co<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, CoOОН, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>[Co(OH)<sub>4</sub>]).

### Основная часть

В качестве модельной системы использовали 1% гель агара (NeoFroxx) с растворенным хлоридом кобальта 0,045 М CoCl<sub>2</sub>. Величину pH в геле варьировали на уровне 3,0; 4,8 и 5,5. После застывания полимерной матрицы сверху приливали 1 мл раствора NaOH. Последующее формирование осадков исследовали при постоянной температуре 37,2° ± 0,2°С в течение 14 дней. Влияние кислорода оценивали сравнением серий с герметизацией пробирки пленкой Parafilm и без герметизации.

Фазовый состав и структурные характеристики осадков определяли комплексом методов: УФ-спектроскопией (400 ÷ 700 нм), ИК-спектроскопией (4000 ÷ 400 см<sup>-1</sup>), порошковой рентгеновской дифракцией (Cu K $\alpha$ , 2 $\theta$ : 10÷80°), а также сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС). Для выделения твердых фаз гель растворяли при 95°С, затем декантировали с последующим центрифугированием осадка.

Показано, что формирование градиентных структур определяется диффузией OH<sup>-</sup> и последовательными фазовыми превращениями кобальтовых осадков. При pH = 3,0 в системе преимущественно образуется  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>, который со временем частично переходит в мятно-окрашенный Co(OH)Cl. При увеличении pH (4,8 и 5,5) количество Co(OH)Cl уменьшается, что согласуется с более щелочными условиями, а вклад окисленных фаз возрастает: формируется CoOОН, который далее перекристаллизовывается в темно-коричневую фазу Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Доступ кислорода существенно усиливает окислительные процессы и меняет набор формирующихся фаз. В открытых пробирках образование CoOОН выражено сильнее, чем

в закрытых. Кроме того, в присутствии кислорода наблюдается появление лавандовой фазы  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , что связывают с окислением верхней фазы и сопутствующим изменением щёлочности. Кроме того, в открытых пробирках зафиксировано образование ярко-синего комплекса  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ , устойчивого в щелочной среде ( $\text{pH} \approx 8-9$ ) после внесения  $\text{NaOH}$ ; при снижении  $\text{pH}$  равновесие смещается в сторону повторного образования  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Установлено, что увеличение концентрации внешнего электролита до 1,0 М приводит к ускорению реакции: сразу после внесения раствора фазовый переход из  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$  в  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ , который протекает очень быстро (в пределах  $\sim 10$  с). В этих условиях  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  далее окисляется до  $\text{CoOOH}$ . Одновременно формируется светло-синий фронт  $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ , который в этих условиях не переходит в мятно-окрашенную форму  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ .

Таким образом, управляя исходным  $\text{pH}$ , концентрацией внешнего электролита и доступом кислорода, можно целенаправленно изменять не только набор образующихся фаз, но и их пространственное распределение в виде периодических и градиентных слоев, что важно для разработки функционально-градиентных материалов на основе соединений кобальта.

### Выводы

Установлено, что варьирование  $\text{pH}$  (3,0–5,5) позволяет менять фазовый состав и морфологию осадков кобальта, образующихся в условиях ограниченной диффузии. Обнаружено формирование многослойных структур с распределением цветов. Доступ кислорода является ключевым фактором окислительных превращений и запускает образование  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  из  $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ , а также переход  $\text{CoOOH}$  в  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

### Литература

1. Dimble et al. *Hydroxide source-dependent polymorphism and phase stability of cobalt(II) hydroxides in diffusion*. Journal of Materials Chemistry A, 2024.
2. Badr, L., & Sultan, R. *Ring Morphology and pH Effects in 2D and 1D  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Liesegang Systems*. J. Phys. Chem. A, 2009, 113, 6581–6586.
3. Sultan R., Sadek S. *Patterning trends and chaotic behavior in  $\text{Co}^{2+}/\text{NH}_4\text{OH}$  Liesegang systems* //The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Т. 100. – №. 42. – С. 16912-16920.
4. Rahbani J., Ammar M., Al-Ghoul M. *Reaction-diffusion framework: The mechanism of the polymorphic transition of  $\alpha$ -to  $\beta$ -cobalt hydroxide* //The Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Т. 117. – №. 8. – С. 1685-1691.