

Anodowe roztwarzanie kobaltu w roztworach metanolowych z niską zawartością wody

A. Waliczek^{a*}, M. Starowicz^a

^a AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa,
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków, Polska

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: anna.waliczek1@gmail.com

Otrzymano 20.11.2015; zaakceptowano do druku 29.12.2015

Streszczenie

Prezentowana praca przedstawia elektrochemiczne badania kobaltu w bezwodnym metanolowym roztworze LiCl, oraz w roztworach zawierających odpowiednio 1, 3 i 5 % wody. Krzywe polaryzacyjne kobaltu, we wszystkich badanych środowiskach mają podobny kształt z jednym pikem anodowym. Stężenie wody nie ma istotnego wpływu na sam proces anodowego roztwarzania. Podczas chronoamperometrycznej polaryzacji kobaltu zarówno w roztworze bezwodnym jak i w roztworach zawierających wodę otrzymano koloidalne roztwory związków kobaltu. Otrzymane koloidy były analizowane przy pomocy spektroskopii w świetle widzialnym i nadfiolecie (UV-VIS) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Badania spektroskopowe wykazały istotny wpływ wody na produkty anodowego roztwarzania kobaltu w roztworach metanolowych. Zaobserwowano również, że cząsteczki alkoholu silnie adsorbują się na powierzchni otrzymanych związków kobaltu, co utrudnia identyfikację produktu końcowego. Celem pracy jest anodowe roztwarzanie kobaltu stosując metanol jako rozpuszczalnik.

Słowa kluczowe: Kobalt, Metanol, Anodowe Roztworzenie, Związki Kobaltu.

1. Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat można zaobserwować ciągle zainteresowanie badaniami dotyczącymi kobaltu. Ze względu na swoje właściwości znajduje on zastosowanie w stopach i nanocząstkach biomedycznych [1,2], jest używany do syntezy magnetycznych cienkich warstw [3]. Wydaje się więc zasadne badanie odporności korozyjnej kobaltu w różnych środowiskach. Znaczna większość badań kobaltu dotyczy środowisk wodnych. Wiele prac poświęcono anodowemu roztwarzaniu kobaltu w węglanach [4]. W węglanach elektroroztworzenie kobaltu zaczyna się poprzez formowanie produktu pośredniego – wodorowęglanu

(CoHCO_3)_{ads} zaadsorbowanego na powierzchni elektrody badanej, gdzie jednocześnie tworzy się jon kompleksowy $\text{Co}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, z którego następnie tworzy się cienka warstwa CoO [4]. W pracach innych badaczy można znaleźć, że cienka warstwa zbudowana jest z Co_3O_4 [5].

Anodowe zachowanie kobaltu w symulowanych roztworach fizjologicznych (roztwór Hanka), których pH jest obojętne lub lekko zasadowe wykazuje tworzenie się warstewki pasywnej zbudowanej z uwodnionych tlenków kobaltu (II), $\text{Co}(\text{OH})_2$ i bezwodnego CoO [6]. Jung i Anfantazi [7] badali wpływ pH na anodowe zachowanie kobaltu. Badania prowadzili w obojętnym wodnym roztworze Na_2SO_4 . Do otrzymania pożądanego pH używali kwasu siarkowego lub NaOH. Wykazali oni, że kobalt

aktywnie roztwarza się przy pH od 5 do 7 oraz częściową pasywację przy pH = 10. W środowisku kwaśnym i obojętnym powierzchnia kobaltu była równomiernie skorodowana, natomiast w środowisku alkalicznym występowała korozja wżerowa [7]. Badano również wpływ stężenia jonów chlorkowych na korozję kobaltu. W pracy [7] udowodniono, że ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych wzrasta liczba wżerów na powierzchni kobaltu.

Niewiele prac dotyczy elektrochemicznego zachowania kobaltu w środowiskach organicznych, dlatego w niniejszej pracy podjęto próbę anodowego roztwarzania kobaltu w najprostszym alkoholu – metanolu, używając LiCl jako elektrolitu.

2. Metodyka badań

Do badań elektrochemicznych użyto metaliczny kobalt (o czystości 99,999), bezwodny LiCl (cz.d.a) oraz bezwodny alkohol metylowy ($c_{H_2O} < 0,02\%$). Badania prowadzono w jednokomorowym naczyniu elektrolitycznym w układzie trójelektrodowym. Elektroda pracująca w badaniach woltamperometrycznych miała kształt walca i była oprawiona w teflon, tak, że powierzchnia robocza miała średnicę 5 mm. Przed pomiarami próbka była polerowana na papierze do gradacji 4000, następnie przemywana alkoholem etylowym. Do badań chronoamperometrycznych przygotowano próbkę w kształcie walca, o średnicy podstawy 5 mm i wysokości 15 mm, bez oprawy. Wszystkie pomiary były prowadzone względem elektrody chlorosrebrnej Ag/AgCl. Przeciwelektrodą była blacha platynowa o polu powierzchni 4 cm².

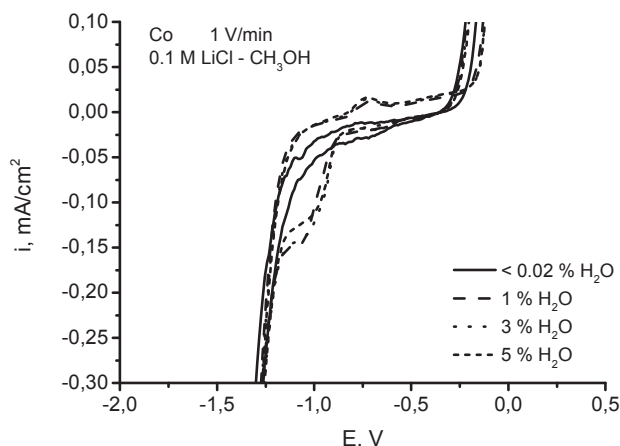
Badania elektrochemiczne były prowadzone w roztworze 0,1 M LiCl – metanol bezwodny, jak również z zawartością 1, 3 i 5% (vol.) wody. Aby utrzymać warunki beztlenowe, podczas całego procesu roztwór był odpowietrzany argonem. Badania chronoamperometryczne były prowadzone przy potencjale 0,4 V w każdym badanym roztworze, a czas polaryzacji wynosił 4 godziny.

Koloidalne roztwory otrzymane po chronoamperometrycznej polaryzacji były badane przy pomocy technik spektroskopowych UV-VIS oraz FTIR. Badania UV-VIS były wykonane na spektrometrze Perkin Elmer lambda 25 z termostatem PTP, natomiast badania FTIR wykonano na spektrofotometrze z przystawką ATR Thermo Scientific typ Nicolet 6700.

3. Opis uzyskanych wyników

Na rysunkach 1 przedstawiono krzywe uzyskane w badaniach cyklicznej woltamperometrii kobaltu w roztworach 0,1M LiCl – metanol z różną zawartością wody. Badania wykazały, że mały dodatek wody ma niewielki wpływ na kształt krzywej polaryzacyjnej. W bezwodnym roztworze krzywa jest płaska w całym zakresie potencjałów, gdzie próbka ulega pasywacji. Niewielki dodatek wody powoduje pojawienie się na krzywej piku anodowego, który najprawdopodobniej związany jest z utlenianiem Co do Co²⁺. Dodatek wody powoduje również przesunięcie potencjału przebicia w kierunku wyższych wartości. Powyżej

potencjału 0,0 V kobalt ulega anodowemu roztwarzaniu we wszystkich badanych roztworach.



Rys. 1. Krzywe wolt amperometryczne dla kobaltu w 0,1 M LiCl – CH₃OH różną zawartością wody

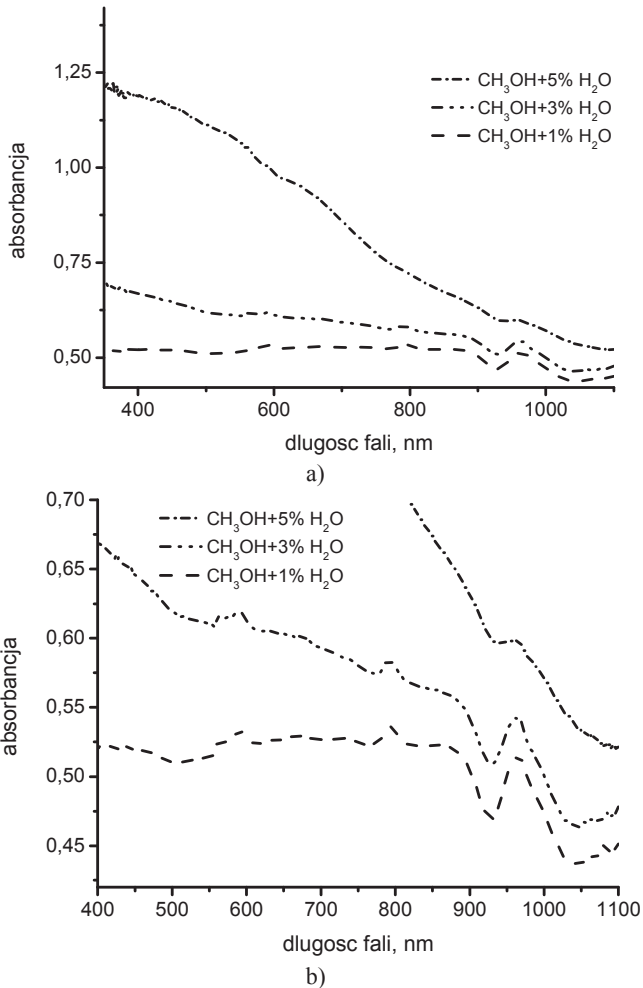
Po chronoamperometrycznej polaryzacji otrzymano kolorowe koloidalne roztwory związków kobaltu. Koloid zawierający odpowiednio 1, 3, 5% wody był żółty, pomarańczowy, ciemnopomarańczowy. Badania spektroskopowe w świetle widzialnym i nadfiolecie zostały przedstawione na rysunku 2. Na rysunku 2a przedstawiono pełny zakres absorpcji, tak aby porównać widma wszystkich badanych koloidów. Widoczne jest, że stężenie wody ma istotny wpływ na kształt widma UV-VIS. Pik pojawiający się przy 980 nm w roztworze z zawartością 1% wody znacznie maleje dla roztworu dodatkiem z 5% wody. Na wykresie 2b zmniejszono zakres absorpcji aby uwidocznili piki, które są niewidoczne ze względu na wysokie tło. W roztworach z zawartością wody 1 i 3% obecne są piki przy 780 nm raz podwójny pik z maksimum przy 560 nm i 590 nm. Badania prowadzone na innych metalach [8, 9] wykazały, że maksimum przy 980 nm pochodzi od grup OH związanych z metalem. W naszym przypadku będą to grupy OH związane z Co. Szeroki dublet absorpcyjny 560 nm i 590 nm przypisywany jest Co(III) w koordynacji tetraedrycznej [10]. Wskazywało by to na obecność koloidalnego Co₂O₃.

Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) koloidów oraz osadów otrzymanych po odparowaniu rozpuszczalnika w porównaniu z widmem metanolu przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Z przedstawionych rysunków wynika, że widmo alkoholu przysłania zmiany, które zaszły w roztworze po chronoamperometrycznej polaryzacji – pasma w widmie koloidu pokrywają się z pasmami dla metanolu. Aby zaobserwować pasma pochodzące od produktów anodowego roztwarzania kobaltu, odparowano rozpuszczalnik i analizowano osad. Można zauważyć, że cząsteczki alkoholu silnie adsorbują się na cząstkach koloidu otrzymanego z udziałem 1% wody, albo w roztworze powstaje metanolan kobaltu.

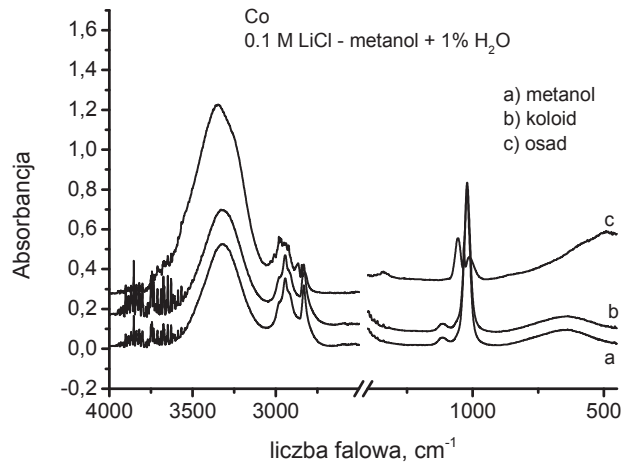
Na rysunku 5 porównano widma osadów po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymane we wszystkich trzech roztworach.

Pojawiające się nowe pasmo przy liczbie falowej ok. 500 cm⁻¹ pochodzi od drgania wiązania Co – OH [11]. Wyraźnie zaznacza się pasmo przy długościach falowych od 3600 cm⁻¹ do

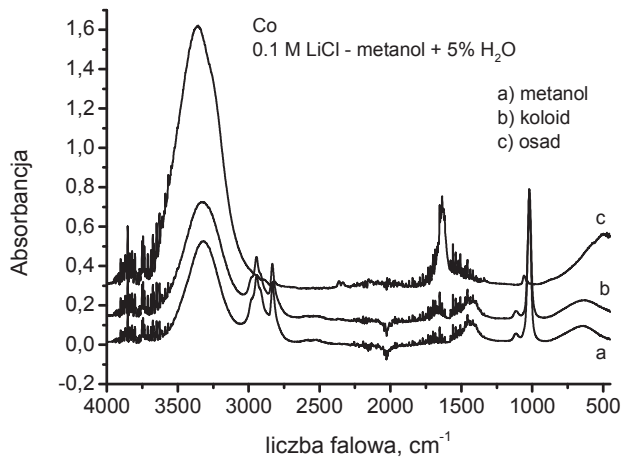
3000 cm^{-1} , które pochodzi od grup OH, związanych z kobaltem, alkoholem, jak i pochodzących od wody. Na obecność wody wskazuje również pasmo przy 1600 cm^{-1} . Na widmach pochodzących od osadu pojawia się także nowe podwójne pasmo przy liczbie falowej 1000 cm^{-1} . Wskazuje to na obecność jeszcze innych wiązań pochodzących od kobaltu.



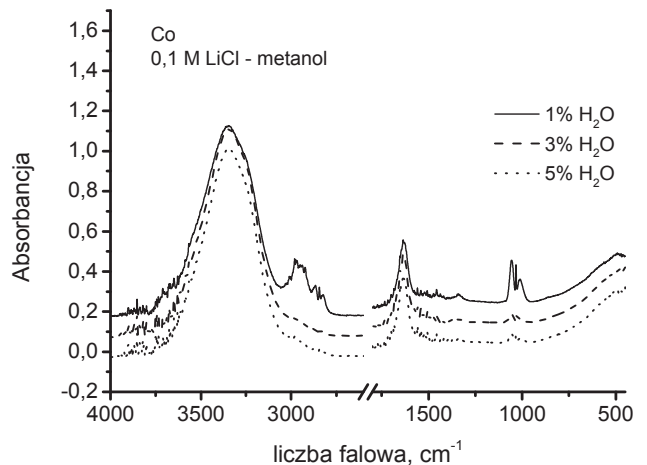
Rys. 2. Badania spektroskopowe UV-VIS dla koloidów otrzymanych podczas polaryzacji kobaltu w 0,1 M LiCl – CH₃OH z różną zawartością wody: a) pełny zakres; b) wybrany zakres



Rys. 3. Badania FTIR dla a – metanolu, b – koloidu otrzymanego w roztworze zawierającym 1% wody, c – osad



Rys. 4. Badania FTIR dla a – metanolu, b – koloidu otrzymanego w roztworze zawierającym 5% wody, c – osad



Rys. 5. Badania FTIR dla osadów otrzymanych po odparowaniu rozpuszczalnika

4. Wnioski

Badania wykazały, że kobalt ulega anodowemu roztwarzaniu w 0,1 M LiCl – metanol z udziałem 1, 3, 5% wody przy potencjałach wyższych niż -100mV. Poniżej tego potencjału występuje pasywacja powierzchni. Badania koloidu po chronoamperometrycznej polaryzacji wykazały, że produktami roztwarzania są wodorotlenki, tlenki, alkoholany i inne niezidentyfikowane związki kobaltu.

Literatura

- [1] Behazin, M., Noël, J.J., Wren, J.C. (2014). Combined Effects of pH and γ -Irradiation on the Corrosion of Co-Cr Alloy Stellite-6. *Electrochimica Acta* 134() 399-410. DOI:10.1016/j.electacta.2014.04.079.
- [2] Sanpo, N., Berndt, C.C., Wen, C., Wang, J. (2013). Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, 9(3), 5830–5837. DOI:10.1016/j.actbio.2012.10.037.
- [3] Gómez, E., Pané, S., Vallés, E. (2005). Magnetic composites CoNi–barium ferrite prepared by electrodeposition. *Electrochemistry Communications* 7(12), 1225-1231. DOI:10.1016/j.elecom.2005.08.016.
- [4] Calderón, J.A., Barcia, O.E., Mattos, O.R. (2008). Reaction model for kinetic of cobalt dissolution in carbonate/bicarbonate media. *Corrosion Science* 50, 2101–2109. DOI:10.1016/j.corsci.2008.04.013.
- [5] Gervasi, C.A., Vilche, J.R., Alvarez, P.E. (1996). A transition in the kinetics of electroreduction of anodically formed cobalt oxides. Influence of potentiostatic ageing. *Electrochimica Acta* 41(3), 455-461.
- [6] Metikos-Hukovic, M., Pilic, Z., Babic, R., Omanovic, D. (2006). Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. *Acta Biomaterialia* 2, 693–700 DOI:10.1016/j.actbio.2006.06.002.
- [7] Jung, H., Alfantazi, A. (2010). Corrosion properties of electrodeposited cobalt in sulfate solutions containing chloride ions. *Electrochimica Acta* 55, 865–869 doi:10.1016/j.electacta.2009.09.051.
- [8] Starowicz, M. (2013). *Anodowe roztwarzanie metali jako metoda otrzymywania nanocząstek metali i tlenków*. Kraków. Akapit.
- [9] Starowicz, M., Starowicz, P., Stypuła, B. (2014). Alumina-based nanoparticles obtained by anodic dissolution of Al in electrolytes with alcohol solvents. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 18(11), 3065–3071. DOI: 10.1007/s10008-014-2447-6.
- [10] Ahmed, S.R., Kofinas, P. (2005). Magnetic properties and morphology of block copolymer-cobalt oxide nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 288, 219-223, DOI:10.1016/j.jmmm.2004.09.009.
- [11] Cheng, J.P, Chen, X., Ma, R., Liu, F., Zhang, X.B. (2011). A facile method to fabricate porous Co₃O₄ hierarchical microspheres. *Materials Characterization* 62, 775-780. DOI:10.1016/j.matchar.2011.05.008.

Anodic Dissolution of Cobalt in Solutions of Methanol with Low Water Content

Abstract

This work presents electrochemical investigations of cobalt in unhydrous methanol solution of LiCl and in the corresponding solutions containing 1, 3, and 5 % of water. The curves for cobalt polarisation in all the investigated environments have similar shape with a single anodic peak. Water concentration does not influence considerably the proces of anodic dissolution.

Colloidal solutions of cobalt compounds were obtained during chronoamperometric polarisation of cobalt both in unhydrous solution and in the solutions containing water. The resulting solutions were analysed by means of ultraviolet and visible light spectroscopy (UV-VIS) and infrared spectroscopy (FTIR). The spectroscopic investigations revealed a considerable influence of water on the products of anodic dissolution of cobalt in methanol based solutions. It was also observed that alcohol particles are strongly adsorbed on a surface of the obtained cobalt compounds, what hampers the identification of the final product. The aim of the study is the anodic dissolution of cobalt using methanol as solvent.