

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, petal@res.dp.ua

Электролитические оксидные соединения представляют значительный интерес как активные катодные материалы для химических источников тока и, главным образом, литиевых аккумуляторов, благодаря высоким электрохимическим характеристикам, простоте и управляемости процессов их получения. Несомненным их достоинством следует считать также возможность изготовления на их основе безбалластных тонкослойных катодов прямым осаждением оксидного материала на металлическую подложку (нержавеющая сталь, алюминий) и, в частности, на корпус элементной ячейки источника тока. К числу оксидных материалов, количественное выделение которых возможно анодным осаждением из водных растворов, относятся оксиды марганца, ванадия и кобальта (MnO_2 , V_2O_5 , Co_2O_3), а также всевозможные их комбинации или с оксидами никеля и хрома (NiO , Cr_2O_3) в виде многофазных оксидных систем. Научные и технологические основы электролитического получения перечисленных оксидных материалов достаточно подробно изложены в [1–3]. Однако в названных работах не в полной мере освещен механизм образования оксидного соединения на поверхности анода и взаимосвязанные с этим процессы фазовых превращений. Некоторые аспекты указанной проблемы рассмотрены в работе [4]. Ниже представлено более полное и детальное их изложение. С учетом того, что в литературе практически отсутствуют сведения о природе электрокристаллизации и, в частности, механизмах фазообразования металлооксидных соединений, настоящая работа может быть полезна для дальнейшего развития рассматриваемого метода.

Электрокристаллизация металлооксидных соединений характеризуется некоторыми принципиальными отличиями от электрокристаллизации металлов. К ним можно отнести следующие:

- конечным продуктом соответствующего электрохимического акта является молекула оксида, имеющая трехмерное строение;
- образование молекулы протекает ступенчато через промежуточные молекулярные фрагменты;
- анодный осадок оксидного соединения не может находиться в состоянии обменного равновесия с раствором;
- процесс фазообразования металлооксида протекает при одновременном формировании кристаллической молекулярной решетки с учетом структурного (геометрического) и химического сродства взаимосвязанных молекул.

Для простоты исследование проведено на примере электролитического синтеза оксида кобальта (Co_2O_3), однако в равной степени это распространяется и на указанные выше электролитически синтезируемые оксидные системы. Его получали анодным осаждением из сульфатного раствора ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией $0,03\text{--}0,035$ моль \cdot л⁻¹ при температуре $80\text{--}83^\circ\text{C}$ и pH 4–5 на подложке из стали 12X18H9T.

Возможность реализации электролиза Co_2O_3 основана на стандартной электродной реакции [5]:



При анодной поляризации эта реакция, очевидно, включает ряд последовательных стадий:

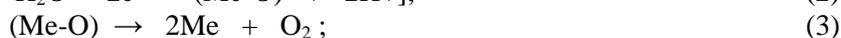
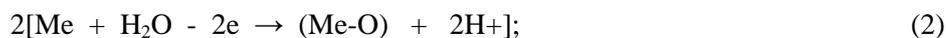
- 1 – разряд иона кобальта ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$);
- 2 – образование и адсорбция промежуточного оксидного иона CoO^+ ;
- 3 – поверхностное взаимодействие ионов CoO^+ и образование собственно молекулы Co_2O_3 , адсорбция которой на поверхности анода создает предпосылки для зарождения в итоге новой фазы.

Рассматриваемые процессы тесно взаимосвязаны с сопутствующей реакцией выделения кислорода. Поэтому следует предположить, что эта реакция выступает в качестве регламентирующего фактора, определяющего характер и механизмы исследуемого анодного процесса [6]. Это, в частности, подтверждается величиной выхода по току (ВТ) Co_2O_3 , которая только при оптимальных условиях электролиза ($t = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4\text{--}5$, $I_a = 5\text{--}10 \text{ мА/см}^2$) достигает 20 мас.% (см. таблицу).

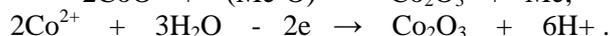
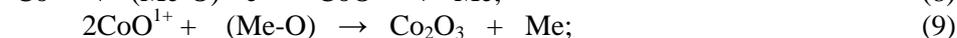
Выход по току оксида кобальта при электролитическом синтезе

Температура, °C	ВТ, мас.% при I_a , мА/см ²				
	5	10	20	25	30
50	2,7	1,2	0,5	-	-
85	20	13,5	7,5	4,5	0,5

Исходя из последних теоретических представлений, можно предположить, что кислород выделяется на аноде при разряде молекул воды ступенчато через хемосорбированный слой его атомов [7]:



Если принять приведенный выше механизм выделения кислорода за основу, то разряд Co^{2+} с последующим образованием Co_2O_3 можно представить в виде следующих последовательных реакций:



Элиминировать эти реакции не представляется возможным из-за взаимной их суперпозиции и перекрытия скоростей выделения оксида и кислорода, что согласно данным [8] приводит к качественному изменению природы электродного процесса. Отсюда сопутствующий процесс выделения кислорода следует рассматривать как фактор, определяющий общий характер кинетики анодного процесса. Это находит подтверждение при сравнении суммарной и частных поляризационных кривых выделения кислорода и Co_2O_3 в координатах $E\text{-lg}I_a$ (рис. 1), снятых в указанных выше условиях. Угловые коэффициенты кривых равны соответственно 0,55, 0,47 и 0,80 В (рис. 1). Суммарная и парциальная кривые выделения O_2 практически совмещаются друг с другом и характеризуются близкими значениями угловых коэффициентов, причем эта побочная реакция при $I_a \geq 25 \text{ мА/см}^2$ полностью подавляет процесс образования Co_2O_3 . Начало последнего наступает вблизи его стандартного электродного потенциала (1,49 В – при указанной температуре и концентрации раствора) с перенапряжением, которое, по приближенной оценке, находится в пределах 0,1–0,15 В. Точное его определение практически не возможно из-за проявления указанных выше факторов. Тем не менее следует допустить, что выделение Co_2O_3 протекает при сравнительно невысоких энергетических затратах (реакции 6, 9), причем наиболее энергоемкой является, очевидно, реакция (6).

Зависимости $E\text{-lg}I_a$ суммарного анодного процесса и отдельного выделения O_2 (рис. 1) представляют собой ломаные кривые, состоящие из трех прямолинейных участков (зоны I–III). Участок I суммарной зависимости отображает, очевидно, обусловленное поляризацией анода некоторое усиление диффузии ионов Co^{2+} и повышение их концентрации в приповерхностном слое анода. Однако уже при небольшой величине поляризующего тока диффузионный ток выходит на предельную площадку, которая простирается вплоть до начала выделения Co_2O_3 (участок II). На этом участке происходит дальнейшее уплотнение ионного слоя с одновременным формированием внешней обкладки двойного слоя, связанной с внедрением ионов Co^{2+} в адсорбционный слой кислорода и образованием диффузной ее части. Одновременно при этом достигаются потенциал выделения кислорода и начало разряда молекул H_2O . Участок III отвечает собственно процессу выделения основного анодного продукта (Co_2O_3) совместно с кислородом. Высокий угловой коэффициент этого участка и близкое ему значение наклона частной кривой O_2 говорят о том, что оксид выделяется в предельных условиях,

определяемых скоростью диффузии ионов Co^{2+} . На это указывает и аномально высокий тафелевский наклон частной кривой (3) образования Co_2O_3 (0,8 В), обусловленный главным образом значительной концентрационной поляризацией. Это согласуется с известным обобщенным соотношением электрохимической и диффузионной кинетики [9].

Примечательным является высокое значение углового коэффициента отдельной кривой 2 выделения O_2 (0,47 В), значительно отличающееся от его теоретической величины (0,12 В), известной из литературы. Это можно объяснить изменением механизма разряда кислорода под воздействием замедляющего эффекта сопряженного с ним процесса образования Co_2O_3 . Однако если допустить, что угловые коэффициенты суммируются в совместном процессе, то предполагаемую величину наклона кривой 2 можно выразить через разность их значений, то есть $0,55 - 0,47 = 0,08$ В, что находится в разумных пределах.

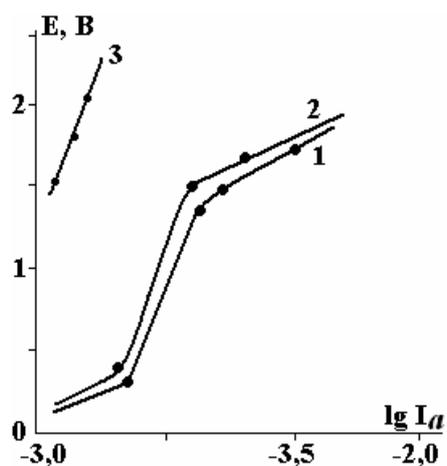


Рис. 1. Зависимости $E - \lg I_a$ при анодном осаждении Co_2O_3 из раствора $\text{CoSO}_4 - 0,035$ моль/л (рН 4-5, температура $80 \pm 3^\circ\text{C}$) на подложке из стали 12Х18Н9Т: 1 – суммарная зависимость; 2, 3 – парциальные зависимости выделения O_2 и Co_2O_3 соответственно

Реакция (9) в представленном выше ступенчатом механизме образования молекулы Co_2O_3 является фактически исходной стадией электролитического фазообразования, так как при этом происходит качественный переход в новое фазовое состояние. Энергетическая устойчивость локализованной на поверхности основы единичной молекулы или небольшого их числа (центра кристаллизации) формирующегося кристаллического зародыша достигается за счет некоторого пересыщения системы, выражаемого в данном случае наложением дополнительного потенциала (сверхпотенциала), который уравнивает работу поверхностных сил, направленную на разрушение центра. Сверхпотенциал обеспечивает практически спонтанное развитие молекулярного кристаллического зародыша до некоторого критического размера, отвечающего минимуму свободной энергии системы. В работе [4] для определения связи сверхпотенциала с работой образования устойчивого кристаллического зародыша (r_{\min}) использовано соотношение Гиббса-Томсона для электрохимической системы [10]:

$$\Delta\phi = 2\sigma V/nFr,$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, V – молярный объем оксида, n , F , r – валентность, число Фарадея и радиус зародыша соответственно.

На основе этого получено выражение, связывающее разность перенапряжений в начале зарождения (r_{\min}) и в конце образования устойчивого молекулярного зародыша ($r_{\text{кр}}$) с изменением свободной энергии системы:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2 = 2V/nF(\sigma_1/r_{\min} - \sigma_2/r_{\text{кр}}).$$

Здесь $\Delta\phi$ – анодное перенапряжение, ϕ_1 и ϕ_2 – потенциал анода в начале (сверхпотенциал) и конце образования молекулярного кристаллического зародыша соответственно.

Принимая $\sigma/r = \sigma^*$, представляющую собой приведенную к данному размеру образующегося зародыша удельную свободную поверхностную энергию, можно записать (при $n = 2$):

$$\Delta\phi = -\text{const} \cdot \Delta\sigma^*,$$

то есть работа образования устойчивого молекулярного кристаллического зародыша равна разности ее значений при изменении его размера от r_{\min} до $r_{\text{кр}}$. Вполне очевидно, что при этом $\phi_1 \rightarrow \phi_2$, отвечающему фактически потенциалу выделения молекулы Co_2O_3 . В стационарных условиях электролиза после образования сплошного мономолекулярного слоя оксидного осадка анодный потенциал усредняется, и сверхпотенциал утрачивает роль фактора, определяющего энергетику зарождения новой

фазы на чужеродной поверхности. Это обусловлено тем, что образование новых зародышей на однородной основе энергетически значительно облегчается с ростом осадка благодаря возникновению дефектов структуры, свободных вакансий, дислокаций и др. Такой эффект благоприятствует соответственно прямому встраиванию выделяющихся молекул оксида в строящиеся кристаллические решетки, заполнению свободных вакансий, продолжению роста граней плоских молекулярных пакетов и др. Тем не менее разность между начальной (φ_1) и конечной поляризацией (φ_2) в процессе зародышеобразования играет роль решающего фактора, определяющего структуру осадков, конфигурацию и размер образующихся молекулярно-кристаллических агрегатов. Возможные следствия из соотношения этих величин рассмотрены в работе [11] для случая электрокристаллизации металлов, однако они вполне правомерны и для рассматриваемых здесь процессов молекулярного фазообразования. Так при $\varphi_1 \gg \varphi_2$ ускоренный разряд ионов Co^{2+} обеспечивает достаточное пересыщение молекул Co_2O_3 в зоне зарождения и соответствующее образование кристаллических зародышей. Однако при этом диффузионный слой раствора быстро истощается, и образующиеся кристаллические агрегаты вырождаются уже на начальных стадиях развития, что благоприятствует формированию мелкокристаллических осадков. При $\varphi_1 \geq \varphi_2$ доставка ионов к поверхности анода замедляется, и молекулярное пересыщение зависит уже главным образом от диффузионного режима, поэтому выделяющиеся молекулы Co_2O_3 продолжают рост готовых кристаллических формирований. Это способствует послойному формированию двумерных молекулярно-кристаллических агрегатов с последующим образованием ступеней роста кристаллов, что характерно для соответствующих структур электролитических осадков Co_2O_3 . Механизм электрокристаллизации в данном случае реализуется преимущественно напластованием друг на друга двумерных кристаллических агрегатов, образующих утолщенные пакеты – ступени. Отдельные группы кристаллов «сливаются» в укрупненные кристаллические зерна с характерной для Co_2O_3 тенденцией к сглаживанию граней, связанной, возможно, с хаотичным отложением молекул оксида на ступенях роста при лимитированной доставке разряжающихся ионов Co^{2+} . Этому может способствовать также склонность оксида к образованию кристаллогидратов $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вызывающих изменение его молекулярной структуры.

К приведенной выше интерпретации различных факторов, влияющих на механизм электрокристаллизации оксида кобальта, следует принять во внимание размер кристаллического зародыша, определяемый, наряду с указанными энергетическими соотношениями, условиями электролиза и кинетикой электродного процесса. Из соотношения Гиббса-Томсона видно, что чем больше радиус (размер) зародыша, тем меньше перенапряжение зародышеобразования. Следовательно, от этого зависит как характер формирования образующегося молекулярно-кристаллического агрегата, так и его строение. Очевидно, при ограниченном его размере зародышеобразование происходит предпочтительно путем мгновенного (каскадного) осаждения небольших объемных кристаллов, рост которых прекращается на начальной стадии, вследствие локального истощения пересыщенной фазы. В этом случае анодный осадок характеризуется мелкокристаллической однородной компактной структурой. При большом радиусе зародыша, то есть при отсутствии факторов, блокирующих его более или менее свободное развитие вдоль поверхности основы, пересыщение приближается к равновесному насыщению, и процесс кристаллизации протекает через образование двумерных молекулярных зародышей с последующим их осаждением друг на друга. Формирующаяся при этом структура анодных осадков состоит из укрупненных кристаллов с характерными для них выступающими гранями кристаллических пакетов в виде ступеней роста. Схематически эти случаи представлены на рис. 2.

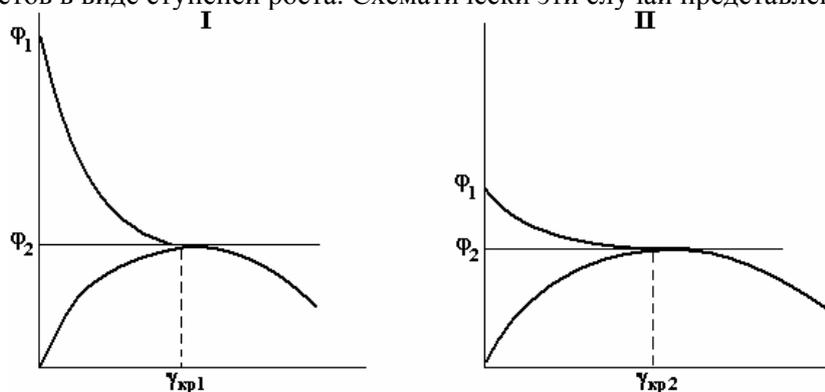


Рис. 2. Схематическое изображение характера изменения электродного потенциала φ в процессе образования молекулярного кристаллического зародыша оксидной фазы на чужеродной поверхности при изменении его размера от минимальной (r_{\min}) до устойчивой величины (r_{kr}). I – при $\varphi_{\text{нач}} \gg \varphi_{\text{кон}}$; II – при $\varphi_{\text{нач}} \approx \varphi_{\text{кон}}$

Для Co_2O_3 характерным является второй принципиальный случай зародышеобразования, что согласуется с наблюдаемой морфологией поверхности и структурой соответствующих анодных осадков (рис. 3). Поверхность осадков характеризуется наличием сглаженного рельефа, образованного равномерно и компактно распределенными кристаллическими зернами с заметно выступающими ступенями роста. При этом осадки, полученные при оптимальной плотности тока ($7,5 \text{ mA/cm}^2$, остальное – const), отличаются крупнозернистой структурой с округленной конфигурацией зерен (рис. 3,а), обусловленной отмеченным выше возможным механизмом их формирования. С повышением анодной плотности тока (10 mA/cm^2) образующиеся зерна формируются преимущественно в виде небольших блоков с заметной огранкой, что следует связать, по-видимому, с повышением анодной поляризации и соответствующим увеличением разности между $\varphi_{\text{нач}}$ и $\varphi_{\text{кон}}$.

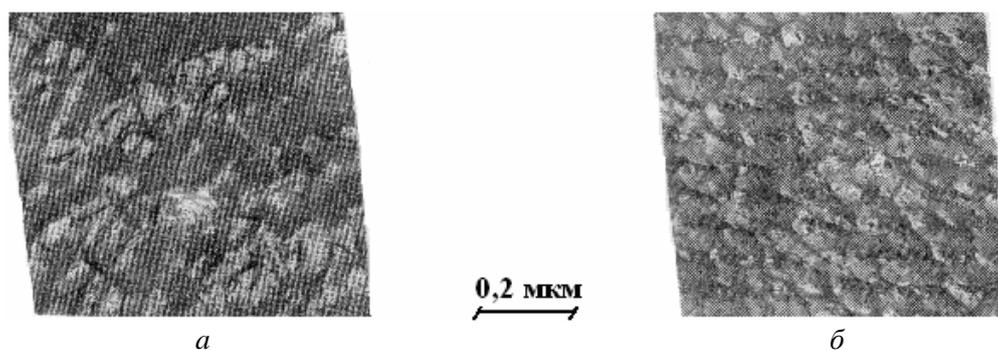


Рис. 3. Морфология поверхности электролитических осадков Co_2O_3 толщиной 2–2,5 мкм, полученных из сульфатного раствора (условия по рис. 1) при $I_{\text{ан}}$, mA/cm^2 : а – 7,5; б – 10

Таким образом, электролитическое фазообразование при анодном осаждении Co_2O_3 энергетически существенно облегчается благодаря трехмерному строению молекулы оксида, которая может служить базовым центром зарождения и роста молекулярного кристалла. Этому может благоприятствовать, по-видимому, участие в процессе фазообразования промежуточных оксидных ионов CoO^+ , которые могут выступать в качестве строительного материала зарождающихся и растущих кристаллов. При этом разряд Co^{2+} и образование молекулы Co_2O_3 являются фактически первоначальным актом молекулярной электрокристаллизации.

Заключение

1. Рассмотрены возможные механизмы анодного образования оксидных соединений на примере Co_2O_3 и связанных с ним фазовых превращений при электролизе из раствора сульфата кобальта.
2. Предложен механизм постадийного образования молекул Co_2O_3 при участии адсорбированного кислорода и процесса фазообразования с учетом объемного строения молекул оксида.
3. На основе анализа морфологии поверхности исследуемых осадков отмечено, что их формирование происходит путем ступенчатого роста кристаллов и образования отдельных укрупненных зерен, проявляющих тенденцию к сглаживанию граней.
4. На основе выражения Гиббса-Томсона, связывающего величину электродного потенциала с радиусом и удельной свободной поверхностной энергией кристаллического зародыша, рассмотрены энергетические соотношения анодного зародышеобразования металлооксидного соединения (Co_2O_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Апостолова Р.Д., Нагирный В.М., Шембель Е.М. Разработка и исследование катодного материала LiCo_2 на основе электролитических оксидов кобальта // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 7. С. 778–784.
2. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С. и др. Электролитическое осаждение оксида кобальта (Ш) в присутствии ионов никеля (П) и хрома (Ш) // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 6. С. 924–928.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металл-оксидных соединений для литиевых аккумуляторных систем // Днепропетровск: Изд-во ВУЗ УГХТУ, 2008. С. 260.
4. Нагирный В.М., Артамонов В.Г. Анодные процессы при электролитическом образовании оксидных соединений // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 2. С. 151–155.
5. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1986. 486 с.

6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
7. Цу-Юн-Цао. Основные вопросы совр. электрохимии (Тр. 14-20 совещ. Межд. комитета по электрохимии, термодинамике и кинетике). М.: Мир, 1965. С. 335–363.
8. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ. 319 с.
9. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: ГосНТИ по хим. лит., 1959. 608 с.
10. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях // Успехи химии. 1987. Т. VLI. № 7. С. 1082–1103.
11. Нагирный В.М., Чайковская В.М. Закономерности образования мелкодисперсных осадков металлов на катоде // Вопросы химии и химтехнологии. 1974. Выпуск 33. С. 41–45.

Поступила 19.01.10

Summary

On the basis of analysis of scientific papers and experimental data, possible mechanisms of anodic formation of oxide compounds (by the example of Co_2O_3) and relevant phase transformations during electrolysis in the aqueous solution of cobalt sulfate are described. Mechanism of anodic formation of Co_2O_3 molecules with involvement of adsorbed oxygen and phase formation process, taking into account volumetric structure of oxide molecules, is offered. The surface morphology of investigated sediments proves that they are built up by means of step growth of crystals and formation of large-sized crystal grains displaying certain tendency to spheroidization. Proceeding from Gibbs-Thompson equation for electrochemical system which correlates the value of electrode potential with radius and specific free surface energy of the nucleus, possible energy relations of anodic nucleation of metal-oxide compound are considered.
