

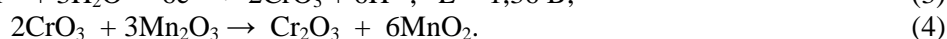
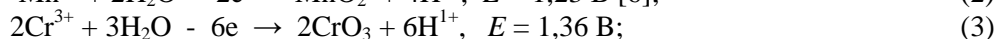
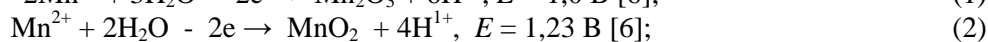
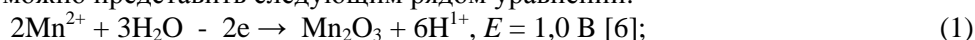
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ СОСОЗДАНИЕ ОКСИДОВ Mn и Cr**В.М. Нагирный, С.В. Петриченко**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, petal@res.dp.ua*

В последнее время электролитические бинарные оксидные соединения привлекают к себе внимание более высокими удельными электрохимическими характеристиками по сравнению с соответствующими индивидуальными оксидами, что позволяет рассматривать их как перспективные катодные материалы для литиевых аккумуляторов. По данным работы [1], легирование электролитического V_2O_5 оксидами марганца и никеля повышает его разрядную емкость на 10–15 мас.%. Не менее существенным является тот факт, что электролитические оксиды MnO_2 и Cr_2O_3 , не проявляющие склонности к циклированию без предварительного термохимического литирования, в составе двойного оксида обнаруживают способность к многократному реверсированию тока с сохранением достаточно высокой устойчивой обменной емкости [2]. В этом аспекте особый интерес вызывают электролитические биоксиды Mn, Cr, характеризующиеся рядом специфических электрохимических характеристик [3], в определенной степени связанных с тем, что Cr_2O_3 самостоятельно не выделяется из собственного раствора. Эта проблема частично затронута в работе [4], однако приведенные в ней данные, касающиеся кинетики анодных процессов и фазообразования, нуждаются в уточнении и более углубленной интерпретации. В настоящей работе предпринята попытка заполнить этот пробел, что представляется целесообразным для оптимизации условий электролитического получения соответствующих биоксидов Mn, Cr и расширения представлений о природе протекающих на аноде процессов.

Электролиз проводили в стеклянной термостатированной ячейке объемом 0,2 дм³. Катодами служили гладкие пластины из технического титана ВТ-1. Анодные осадки получали в виде компактных покрытий на пластинчатых образцах из стали 12Х18Н9Т размером 10x10x0,3 мм при соотношении $S_a:S_k = 1:5$. Растворы готовили из реактивов марок Ч, ЧДА и дистиллированной воды. Для исследования использовали смешанные растворы сульфатов марганца и хрома с суммарной концентрацией 0,3–0,4 моль·л⁻¹ при соотношениях Mn:Cr=5:1–1:3. Опыты проводили при температуре $85 \pm 3^\circ C$ и pH 2,0–2,5, значения которых выбраны на основе предварительной экспериментальной проверки. Выход по току анодных осадков определяли весовым методом исходя из допущения, что весь полезный ток расходуется на выделение диоксида марганца (электрохимический эквивалент $1,64 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{ч})^{-1}$). Поляризационные кривые (приведены в координатах $E-IgI_a$) снимали в трехкамерной ячейке на гладком пластинчатом аноде из стали 12Х18Н9Т ($S_a = 1 \text{ см}^2$) с шероховатостью поверхности, отвечающей классу V 7–8, при $S_a:S_k = 1:4$ в интервале $I_a = 0,5–50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Значения потенциалов измерены с помощью цифрового прибора ШЦ-4315 и приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения ($E = +0,225 \text{ В}$). Рентгеновский анализ анодных осадков осуществляли на установке ДРОН-2. Морфологию и микроструктуру осадков исследовали с помощью наноскопа (Digital instruments III) на тонких покрытиях анодных материалов (1,5–3,5 мкм). Для приближенной оценки количественного состава осадков использовали оксалатный метод химического анализа [5].

Зависимости выхода анодных осадков по току (ВТ) от плотности тока (I_a) представлены на рис. 1 в виде дугообразных кривых с максимумом при $I_a \approx 15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, которые располагаются почти параллельно друг другу с понижением экстремальных точек в порядке увеличения относительного содержания хрома в растворе. Наблюдаемый при этом характер изменения ВТ обусловлен торможением скорости выделения MnO_2 замедленно протекающими совместно с ним реакциями образования Cr_2O_3 , которые сопровождаются заметным повышением анодной поляризации. Возможные в этом случае анодные реакции можно представить следующим рядом уравнений:



Реакции (1)–(3) могут протекать в две и более стадий, как, например, реакция (1) при участии хемосорбированного на анодной поверхности кислорода:

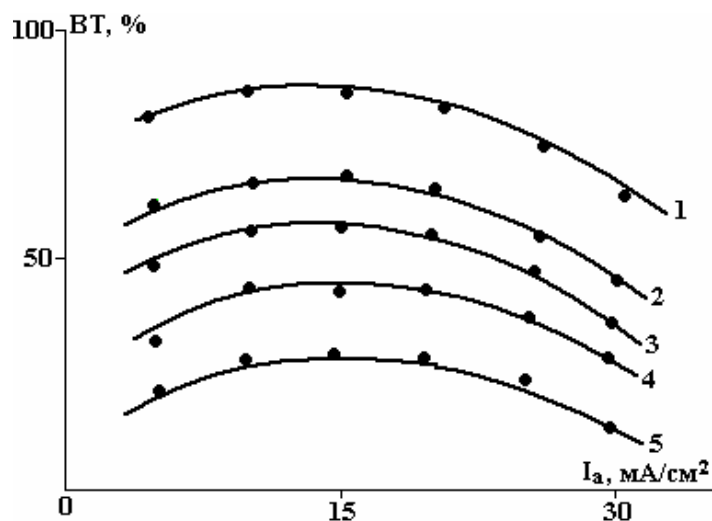
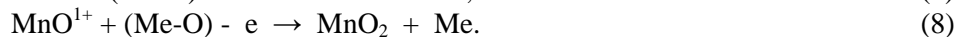
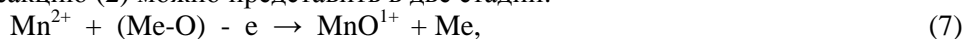


Рис. 1. Зависимость ВТ от I_a при осаждении MnO_2 и комбинации оксидов Mn, Cr из сульфатных растворов. Температура 85°C , pH 2-3. 1 – MnO_2 ; 2-5 – смешанные оксиды Mn, Cr при соотношениях $\text{Mn}:\text{Cr}$ в растворе: 2 – 5:1; 3 – 3:1; 4 – 1:1; 5 – 1:5

Исходя из этого реакцию (2) можно представить в две стадии:



Реакции (3), (4) указывают вероятный путь образования Cr_2O_3 , входящего в качестве легирующего компонента в состав биоксидного Mn, Cr -содержащего осадка.

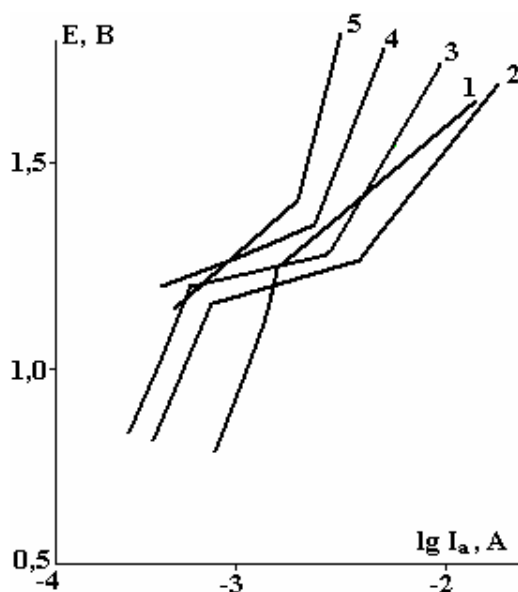
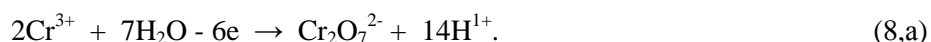


Рис. 2. Зависимости $E-\lg I_a$ суммарных анодных процессов выделения MnO_2 (1) и смешанных оксидов Mn, Cr при соотношении $\text{Mn}:\text{Cr}$ в растворе: 2 – 3:1; 3 – 1:3; 4 и 5 соответственно частные кривые осаждения MnO_2 и смешанных оксидов Mn, Cr из раствора MnSO_4 и из смеси его с $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с суммарной концентрацией $0,3-0,4$ моль \cdot л $^{-1}$. Температура 85°C , pH 2-3

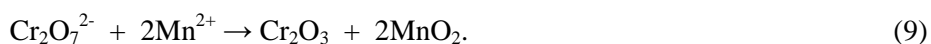
Приведенные соотношения находятся в удовлетворительном согласии с поляризационными характеристиками исследуемых анодных процессов. На рис. 2 представлены зависимости $E-\lg I_a$ суммарных (1-3) и частных (4, 5) процессов анодного образования монофазного MnO_2 и соосажденных Mn, Cr -оксидов из смешанных в разных соотношениях растворов MnSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Зависимости имеют вид ломаных кривых. Характер кривых и относительное расположение отдельных их участков свидетельствуют о сложной кинетике рассматриваемых анодных процессов. Так, кривая 1 анодного выделения оксида марганца в зависимости от величины поляризующего тока состоит из нижнего

восходящего участка, переходящего в верхний участок через небольшой промежуточный участок. Расположение и наклон нижнего участка кривой 1 связаны, очевидно, с изменением скорости диффузии и насыщением приповерхностного слоя раствора ионами Mn^{2+} , а также ростом концентрационной поляризации при увеличении анодной плотности тока. При этом возникают благоприятные энергетические условия для разряда ионов Mn^{2+} , обуславливающие переход на второй участок. Сравнительно низкий уровень анодной поляризации на данном участке ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,18$ В) позволяет предполагать, что протекающий в этом случае анодный процесс реализуется наиболее вероятно по механизму (5)–(6) с образованием молекул Mn_2O_3 при незначительных энергетических затратах. Это согласуется с литературными данными [6], из которых следует, что выделению MnO_2 предшествует предварительное образование Mn_2O_3 . С повышением анодной поляризации достигаются предельный ток по ионам Mn^{3+} и возможность образования MnO_2 по схеме (7)–(8), реализующегося на верхнем восходящем участке кривой. Это достигается за счет скачкообразного качественного перехода через промежуточный соединительный участок, в пределах которого происходят усиление диффузии ионов Mn^{2+} и повышение их концентрации в приэлектродном слое раствора. Протекающий на этом участке процесс сопровождается увеличением анодной поляризации ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,23$), что связано с повышенными энергозатратами электронного перехода и образования молекул MnO_2 .

Нижний и верхний прямолинейные участки кривой 2 из раствора с соотношением $Mn:Cr=3:1$ располагаются почти параллельно аналогичным участкам кривой 1 выделения оксида марганца. Различие заключается в наличии промежуточной площадки достаточно большой протяженности с наклоном, отвечающим угловому коэффициенту около 0,1 В. Верхний участок кривой 2 относительно кривой 1 расположен в области более низких анодных потенциалов, а нижний, наоборот, смещен в сторону некоторого их повышения. Нижний участок обязан, по-видимому, диффузионному насыщению поверхности анода ионами Mn^{2+} и частично Cr^{3+} при одновременном достаточно интенсивном выделении кислорода, что способствует некоторому снижению анодной поляризации. Соответствующие процессы реализуются уже на промежуточном участке кривой с преобладающей скоростью разряда Mn^{2+} и образования MnO_2 . Верхний участок кривой 2 отражает уже собственно процесс совместного образования оксидов Mn , Cr . Одновременно с этим происходит изменение структуры двойного слоя. Внедряясь в его плотную обкладку, ионы Cr^{3+} , обладающие большим, чем у ионов Mn^{2+} , ионным радиусом, стремятся вытеснить их из внешней обкладки благодаря электростатическому отталкиванию, что создает дополнительный энергетический барьер для разряда ионов базисного компонента. Однако природа этих процессов может быть значительно сложнее, так как ионы Cr^{3+} способны окисляться на аноде согласно реакции:



Адсорбция бихромат-ионов, образующихся в результате этой реакции на анодной поверхности, может приводить к возникновению своеобразного электростатического заслона, преодоление которого связано с дополнительными затратами энергии, обуславливающими соответствующее повышение анодной поляризации. Кроме этого, определенную роль в рассматриваемом аспекте может играть прямое химическое взаимодействие между ионами $Cr_2O_7^{2-}$ и MnO_2 в соответствии с реакцией:



При этом следует учитывать также влияние побочного выделения кислорода, возрастание интенсивности которого приводит к снижению ВТ основного процесса вследствие замедляющего эффекта совместной реакции образования Cr_2O_3 . Кривая 3 из раствора с соотношением $Mn:Cr = 1:3$ располагается в области более высоких анодных потенциалов по сравнению с кривой 2, однако по расположению она является почти точной копией последней с некоторым отклонением верхнего участка в сторону более высоких анодных потенциалов ($\partial E/\partial \lg I_a = 0,27$ В). Природа отвечающих кривой 3 анодных процессов аналогична выраженной соответственно в рамках кривой 2. Однако при этом скорость образования анодного продукта значительно понижается вследствие воздействия «замедляющего эффекта», обуславливающего рост анодной поляризации при совместном выделении MnO_2 и Cr_2O_3 .

Это подтверждается характером частных кривых выделения MnO_2 (4) и Mn, Cr (5). Соответствующие кривые сдвинуты в область более высоких анодных потенциалов и свидетельствуют о том, что основные процессы протекают при значительной анодной поляризации. На это указывают и достаточно высокие значения угловых коэффициентов участков кривых – 0,3 и 0,35 В соответственно.

Рассмотренная выше кинетика анодных процессов при осаждении диоксида марганца и совместно с легирующим компонентом Cr_2O_3 получает свое качественное выражение в структуре соответствующих анодных осадков. Характерной для осадков MnO_2 является крупнозернистая структура со слабо сглаженной поверхностью зерен, которую можно отнести к структуре блочного типа. Каждое зерно представляет собой сложный кристаллический агрегат со своей субструктурой. Ее образование связано с напластованием друг на друга многослойных кристаллических пакетов, боковые грани которых выступают в виде ступенек роста, отчетливо наблюдаемых на рис. 3,а. Формирование такой структуры возможно при зарождении кристаллов путем изначального образования двумерных кристаллических зародышей. Нарастивание их друг на друга приводит к образованию многослойных кристаллических агрегатов в виде упакованных пакетов, составляющих основу роста кристаллических зерен. Рост последних прекращается при обеднении прилегающей зоны ионами Mn^{2+} , что сопровождается усилением миграции ионов SO_4^{2-} , интенсивной адсорбцией кислорода, молекул воды и др.

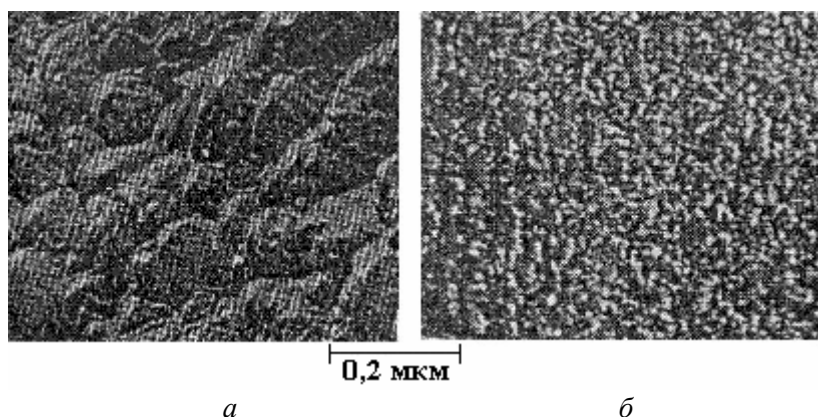


Рис. 3. Микроструктура осадков MnO_2 (а) и комбинации оксидов Mn, Cr (б), полученных из растворов с суммарной концентрацией $0,3\text{--}0,4$ моль \cdot л $^{-1}$ при температуре 85°C , pH $2\text{--}3$ и соотношении $\text{Mn}:\text{Cr}$ в смешанном растворе $1:3$

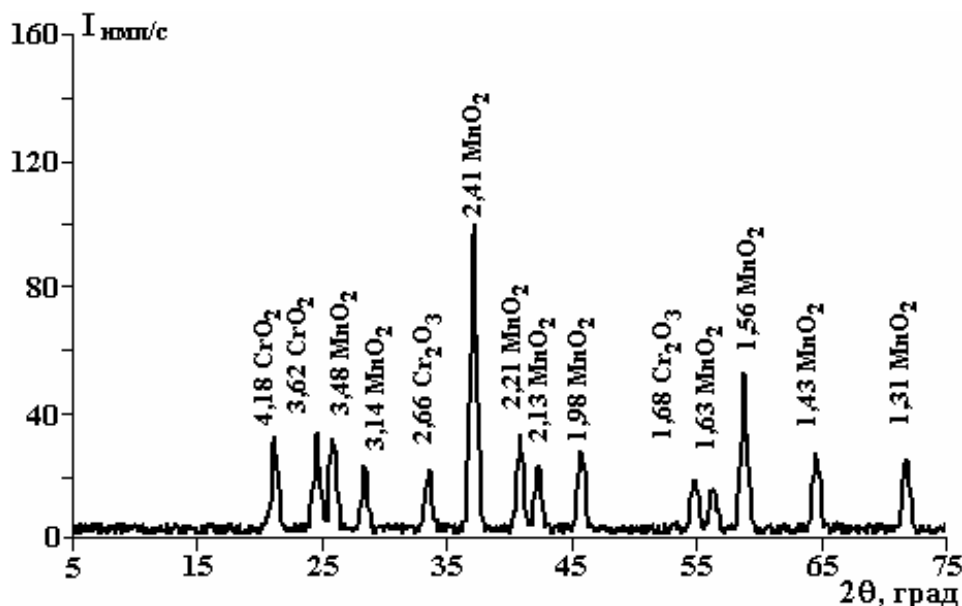


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма осадков комбинации оксидов Mn, Cr , полученных при соотношении концентраций $\text{Mn}:\text{Cr} = 1:3$ в растворе. I – интенсивность отражения; 2θ – угол Брегга (градус)

При соосаждении с MnO_2 легирующего компонента Cr_2O_3 структура осадков становится тонкозернистой, состоящей из нитеобразных кристаллитов, вытянутых нормально к поверхности анода (рис. 3,б). Величина впадин между ними и выступающих пиков почти одинакова. Кристаллические нити равномерно распределены на поверхности анода, образуя сглаженный однородный рельеф. Образование соответствующей структуры можно объяснить тем, что возникающие с опережением двумерные зародыши MnO_2 блокируются соосаждающимися молекулами Cr_2O_3 , препятствуя их про-

дольному развитию по поверхности основы. Это приводит соответственно к нормальному росту кристаллов путем быстрого наложения двумерных зародышей друг на друга в направлении зоны раствора с наиболее благоприятным диффузионным режимом.

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемые Mn-Cr-содержащие оксидные осадки представляют собой смесь оксидов марганца и хрома (рис. 4). Это укрупненные оксидные агрегаты MnO_2 и обрамляющих их мелкие кристаллики оксидов Cr_2O_3 с включениями CrO_3 . Содержание оксидов хрома в комбинированных осадках колеблется в пределах 5–10 мас.% с более высокой его концентрацией при относительном увеличении содержания хрома в растворах.

Благоприятные условия для получения комбинированных оксидных осадков Mn,Cr с удовлетворительной адгезией к металлической основе достигаются путем их отложения на аноде из смешанного раствора $MnSO_4$ и $Cr_2(SO_4)_3$ в соотношении Mn:Cr = 3:1-1:1 при температуре 80–85°C, pH 2–3 и анодной плотности тока $I_a = 7,5-15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Заключение

Методом поляризационных кривых в координатах $E-\lg I_a$ исследована кинетика анодных процессов при электроосаждении монофазного MnO_2 и MnO_2 , соосажденного с оксидами хрома. Установлено снижение ВТ и скорости образования основного анодного продукта MnO_2 при соосаждении с Cr_2O_3 , выявлены закономерности изменения электродного процесса при электролитическом синтезе MnO_2 совместно с оксидом Cr_2O_3 .

Рассмотрены структура образующихся на аноде осадков и возможный механизм процесса фазообразования, проявляющегося в резком различии строения соответствующих осадков монофазного оксида MnO_2 и комбинации оксидов Mn и Cr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Le gal La Salle A., Guyomard D., Verbaerre A., Piffard Y. Syntesis Characterization and Elektrochemical Behavior of New V_2O_5 (Mn) Oxides. *Abstracts of the 9th Int. Meeting on Lithium Batt.* 12–17 Juli, 1998. Edinburg p. II, Thur 91.
2. Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirny V.M. et al. Electrochemical synthesis of the cathode materials based on metal oxides for lithium secondary batteries. *Abstracts of the 197th Meeting of the Electrochemical Society.* Toronto, May 14–18, 2000. P. 105.
3. Ольшанская Л. Н., Попова С. С. Электрохимические характеристики металлооксидных материалов. *Материалы IV междунар. конференции „Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики”*, Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С. 55–56.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Литвин П.М., Шембель Е.М. Электролитический синтез бинарных оксидных систем на основе оксида марганца (II). *ЖПХ.* 2002, **75**(2), 221–226.
5. Кольтгоф И.М., Бельгер В.А., Спенсер В.А., Матсуяма Дж. *Объемный анализ.* М: ГИТИХИЛ, 1961. 840 с.
6. Агладзе Р.И. *Электрохимия марганца.* Тбилиси: АН Груз. ССР, 1969. 372 с.

Поступила 02.09.10

После доработки 11.04.11

Summary

Using the method of polarization curves ($E-\lg I_a$), kinetics of anodic processes at electrolytic co-deposition of MnO_2 and chromium oxides was investigated. It was found that co-deposition of chromium oxides led to substantial reduction of the current yield and speed of generation of the basic anodic product. Structure of combined residues of Mn and Cr formed on the anode differs from MnO_2 structure considerably, which is manifested by reduction in size of crystalline grains with simultaneous transformation thereof into columnar configuration. Formation of columnar (filamentary) structure is explained by advanced nucleation and growth of MnO_2 crystals, development of which along the base surface is blocked by molecules and microcrystalline aggregates of chromium oxide compounds. That provides for growth of developing grain normally to substrate surface by means of superposition of MnO_2 two-dimensional nuclei.