

# Электролитические бинарные металлооксидные соединения. Принципиальные особенности структуры и образования

**В. М. Нагирный, Р. Д. Апостолова, С. В. Петриченко**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: [petal@res.dp.ua](mailto:petal@res.dp.ua)*

На основании экспериментальных и литературных данных исследованы специфические особенности и качественные отличия электролитических бинарных металлооксидных систем (V–Mn, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) от входящих в них индивидуальных оксидов. В бинарной системе последние взаимодействуют между собой, образуя сложный структурно-однородный конгломерат. Для осадков бинарных соединений характерна мелкозернистая плотноупакованная структура преимущественно столбчатого (нитеобразного) типа, образование которой обусловлено взаимным подавлением роста базисного и легирующего металлооксидных компонентов.

*Ключевые слова: бинарные металлооксидные соединения, однородный конгломерат, структура осадка, механизм образования.*

УДК 621.357.6

## ВВЕДЕНИЕ

Электролитические бинарные металлооксиды привлекают внимание более высокими удельными электрохимическими характеристиками по сравнению с индивидуальными оксидными соединениями [1, 2]. В последнее время они положительно зарекомендовали себя в качестве эффективных катодных материалов в литиевых источниках тока [3]. К достоинствам биметаллооксидов следует отнести устойчивую обменную емкость при длительном циклировании и придание некоторым индивидуальным оксидным соединениям, инертным в исходном состоянии, способности к реверсированию тока. Так,  $MnO_2$  в составе смешанного (бинарного) оксида, например с  $Ni_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , повышает способность к циклированию в макете литиевого аккумулятора.

Цель настоящей работы – рассмотрение и возможное выявление характерных особенностей структурного строения и механизмов электролитического формирования двойных металлооксидных соединений, объединяющих их в особый класс электролитических материалов. Целесообразность проведения такой работы продиктована очевидной ее полезностью для дальнейшего совершенствования метода получения соответствующих оксидных систем, повышения их удельных электрохимических характеристик и расширения имеющихся научных представлений в данной области.

К числу оксидных систем, самостоятельно выделяющихся при анодном осаждении из водных растворов, относятся  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$ .

Кинетика процессов их получения подробно описана в работах [3–5].

Различные комбинации между ними при совместном осаждении на аноде из смешанных растворов солей соответствующих металлов приводят к образованию компактных и достаточно структурно-однородных бинарных оксидных материалов. К ним относятся условно обозначенные формирования оксидов в комбинациях V–Mn, V–Co и Mn–Co. Обозначенные первыми индивидуальные оксиды и растворы, из которых они выделяются, являются базисными, а вторые – легирующими компонентами [6, 7].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Биметаллооксиды массой  $0,8–2,5 \text{ мг/см}^2$  получали из смешанных растворов сульфатов оксидов марганца, никеля или хрома с суммарной концентрацией  $0,40–0,45 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  при различных соотношениях компонентов [3–7]. В кобальтосодержащих растворах, где оба оксида являются базисными и разграничение их функций не представляется возможным, суммарная концентрация не превышала  $0,30–0,35 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Технологические параметры электролиза:  $T_{\text{электролита}} = 80–85^\circ\text{C}$ ,  $i_{\text{анод}} = 10 \text{ мА/см}^2$ .

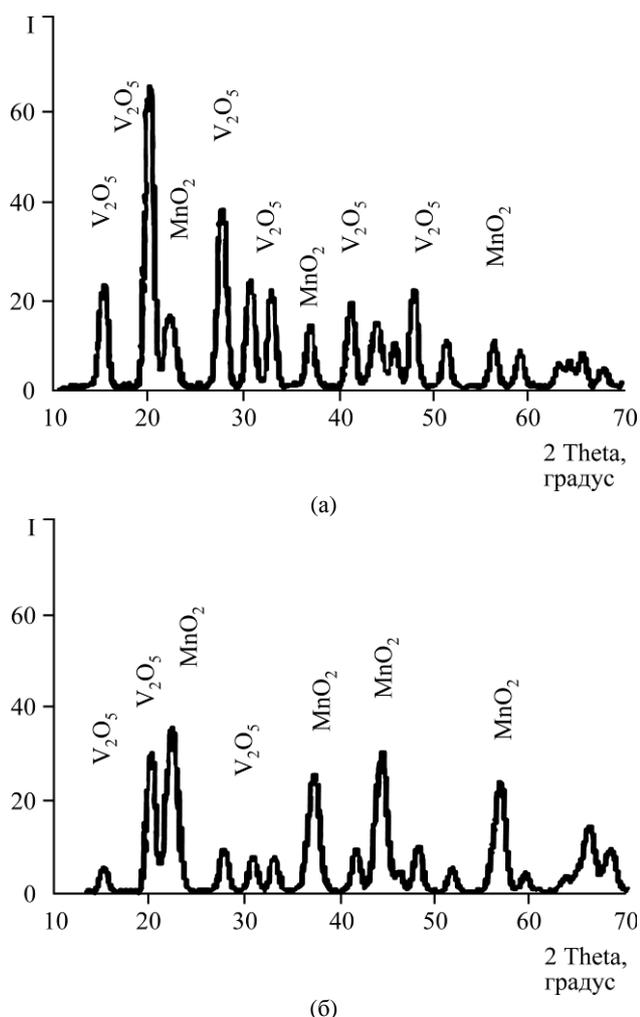
Для определения морфологии поверхности осадков оксидных соединений использовали атомно-силовую микроскоп (АСМ) Nanoscop 111-a Dimention 3000 (Digital Instrument), а также профилометр Dektak 3030 (Германия).

Фазовый состав плотных осадков на подложке из стали 18Н12Х9Т определяли с помощью дифрактометра ДРОН-2 (Россия) с использованием

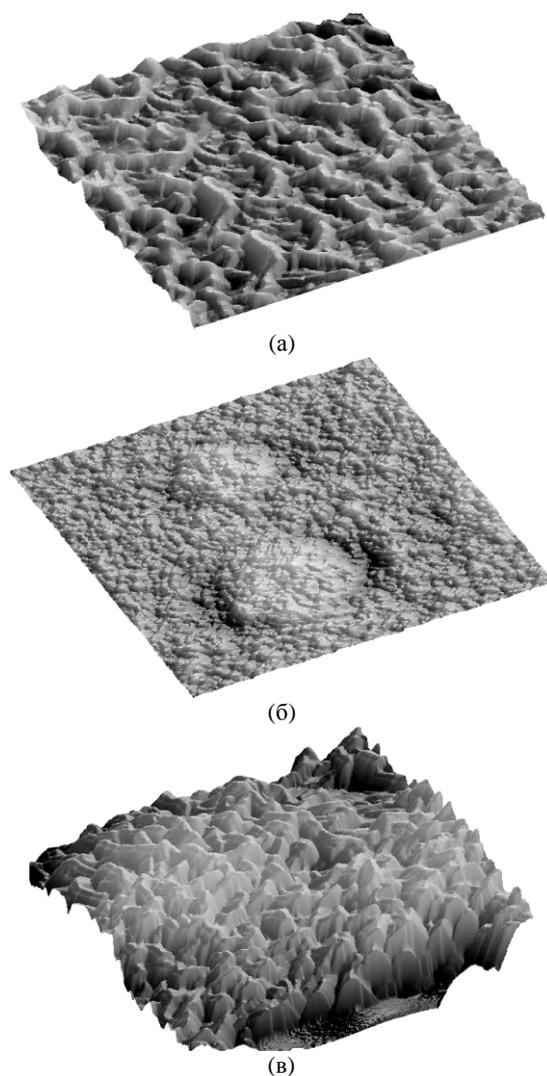
LiF в качестве монохроматора (CoK $\alpha$ -излучение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

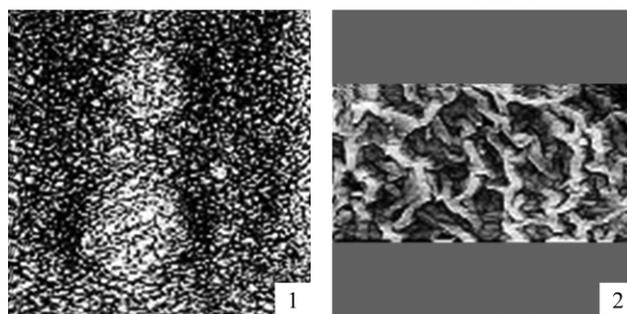
На рис. 1 представлены дифрактограммы анодных осадков бинарного оксида V–Mn. Образование бинарного оксида V–Mn обусловлено одновременным зарождением и ростом кристаллов  $V_2O_5$  и  $MnO_2$  на ранних стадиях их развития с последующим сращиванием в более крупные кристаллические агрегаты (зерна) смешанного типа. Механизм этого процесса и количественное соотношение фаз в анодном осадке определяются соотношением концентраций оксидообразующих металлов в смешанном растворе, совместной диффузией и скоростью поступления ионов каждого вида в приповерхностный слой анода, а также строением двойного электрического слоя. При совместной диффузии ионы  $Mn^{2+}$ , обладая меньшим, чем у  $VO^{2+}$ , радиусом, более подвижны и внедряются во внешнюю обкладку двойного слоя с некоторым опережением.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы бинарных оксидов V–Mn из растворов  $C_{\text{сум}} = 0,3\text{--}0,4$  моль·л $^{-1}$ ,  $i_a = 10$  мА·см $^{-2}$ , 85°C, рН 1,9–2,2. Соотношение концентраций V:Mn: 3:1(а); 1:3(б).



**Рис. 2.** Трехмерная реконструкция изображения поверхности осадков индивидуальных (а, б) и бинарного (в) оксидов в АСМ: (а) –  $V_2O_5$ ; (б) –  $MnO_2$ ; (в) – V–Mn. Соотношение V:Mn = 3:1 в растворе.



**Рис. 3.** Двумерное изображение поверхности осадков оксидов: 1) – Mn; 2) – V. 5x5 мкм.

Согласно данным рентгенофазового анализа по методу сравнения с эталонным образцом [3], содержание фазы  $MnO_2$  в смешанном осадке при соотношении V:Mn = 3:1 и 1:3 составляет соответственно 27–30 и 50–55 мас.%, что подтверждает изложенное выше. Отсюда следует, что даже при значительно меньшей концентрации марганца в растворе (V:Mn = 3:1) на аноде вначале зарождаются кристаллы  $MnO_2$ , рост кото-

рых подавляется соосаждающимся  $V_2O_5$ , следствием чего является качественное изменение морфологии и рельефа поверхности совместно выделяющихся индивидуальных оксидов. На рис. 2а,б и 3 представлено изображение поверхности индивидуальных оксидов  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ . Ванадиевый оксид осаждается на аноде в виде мелкодисперсного кристаллического конгломерата, образующего узорчатый гребнеобразный рельеф поверхности анодного осадка (рис. 2а). Верхние слои осадка рыхловаты и легко истираются при слабом механическом воздействии. Структура поверхности осадка  $MnO_2$  отличается строением блочного типа со слегка закругленными боковыми гранями, что может быть следствием воздействия природы  $\gamma$ - $MnO_2$ , а также тенденции соответствующей энергетической системы к термодинамической устойчивости (рис. 2б). Кинетика ее формирования, очевидно, обусловлена напластованием друг на друга двумерных кристаллических зародышей с некоторым нарушением геометрии огранки кристаллов.

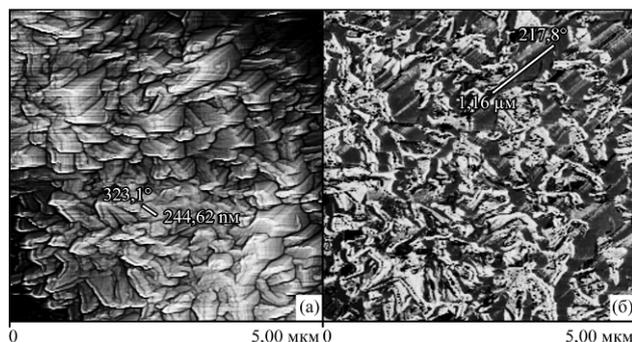


Рис. 4. Двумерное изображение поверхности осадка бинарного оксида V-Mn при соотношении в растворе осаждения V:Mn = 2:1.

При совместном осаждении индивидуальных оксидов  $V_2O_5$  и  $MnO_2$  исходная кристаллическая структура этих соединений претерпевает качественные изменения, зависящие от соотношения компонентов в электролите осаждения. Размер зерен при соотношении концентрации компонентов в растворе V:Mn = 3:1 и 2:1 равен 0,04–0,07 и 0,8–1,0 мкм соответственно. Осадки достаточно равномерны и отличаются однородной поверхностью (рис. 2в), при более высокой концентрации марганца в растворе (V:Mn = 2:1) зерна укрупняются (рис. 4а, где б – контрастное изображение). Можно сказать, что определяющим фактором процесса фазообразования в данном случае являются опережающее зарождение и рост кристаллов  $MnO_2$ , что становится, очевидно, основой формирования бинарных кристаллических агрегатов.

Осадки  $Co_2O_3$  характеризуются крупнозернистой структурой поверхности (размер зерен 0,05–0,10 мкм), состоящей из плотноупакован-

ных кристаллических зерен глобулярного типа, придающих поверхности своеобразный бугристый рельеф [8]. Характер процесса фазообразования при совместном электроосаждении  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$  принципиально мало отличается от рассмотренного выше. Уравнение соответствующего суммарного процесса можно представить в следующем виде:

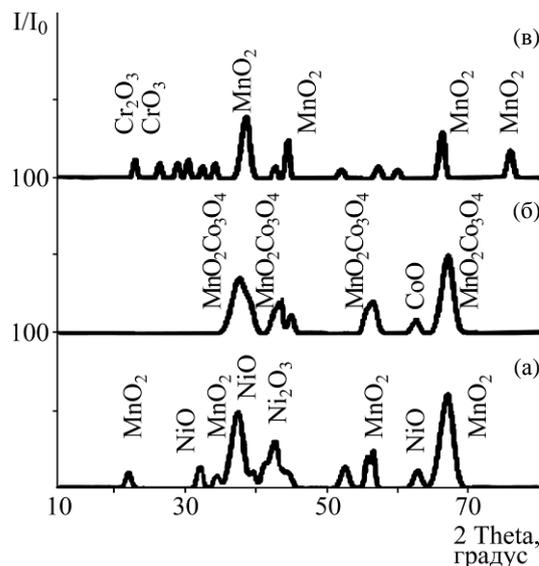
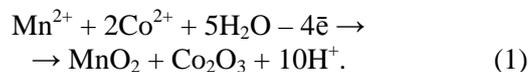
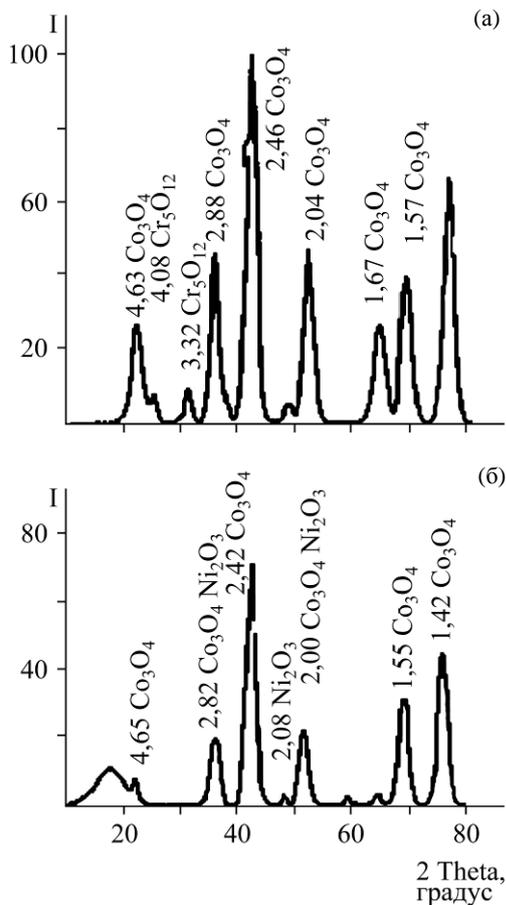


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы (а), (б), (в) осадков бинарных оксидов Mn-Ni, Mn-Co и Mn-Cr соответственно, полученных из растворов с соотношением 1:3 после термообработки на воздухе при температуре выше 300°C.

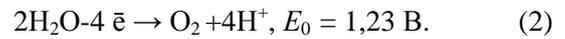
Однако индивидуальные реакции протекают параллельно, воздействуя друг на друга в процессе совместного фазообразования. По аналогии с бинарным соединением V-Mn анодные осадки, полученные при соотношении Mn:Co = 1:2, представляют собой двухфазные системы, состоящие из оксидных фаз  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$ , однако на соответствующей дифрактограмме выявляются также рефлексы CoO (рис. 5). Идентификация указанных фаз более четко проявляется после термообработки в среде воздуха при температуре 300°C и выше. При этом  $Co_2O_3$  окисляется с переходом в соединение шпинельного типа  $CoO \cdot Co_2O_3$  ( $Co_3O_4$ ), что заметно выражено на дифрактограммах смешанных осадков Co-Cr и Co-Ni (рис. 6). При этом характерным является совмещение рефлексов  $MnO_2$  и  $Co_2O_3$  (рис. 5б). Рост осадков с нитеобразной (столбчатой) структурой, состоящей из тонких кристаллитов, вытянутых перпендикулярно к поверхности подложки, может происходить путем попеременного напластования кристаллических зародышей совместно соосаждающихся оксидов. Структура такого типа характерна для бифазных соединений Mn-Co.



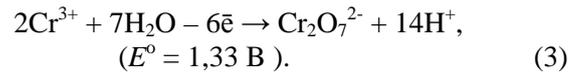
**Рис. 6.** Рентгеновские дифрактограммы оксидных систем Co-Cr (а) и Co-Ni (б), полученных из растворов с соотношением концентраций 1:3 и 3:1 соответственно после термообработки на воздухе при температуре 300°C.

Вершины вытянутых нормально к поверхности электрода нитеобразных зерен, смыкаясь между собой, образуют тонкие ребристые узоры. Механизм образования такой структуры определяется главным образом опережающим зарождением кристаллов  $MnO_2$  за счет более высокой скорости их выделения, чем у  $Co_2O_3$ . Об этом свидетельствуют данные условного выхода по току (ВТ) соосаждающихся оксидов. ВТ установлен по соотношению фактического привеса осадка в зависимости от плотности тока ( $m_{\text{факт}}$ , мг/(см<sup>2</sup>·ч)) с теоретическим ( $m_{\text{теор}}$ , мг/(см<sup>2</sup>·ч)), соответствующим основной реакции оксидообразования ( $ВТ = m_{\text{факт}}/m_{\text{теор}}$ ), посредством анализа поляризационных кривых ( $E = f(i)$ , зависимости потенциала электрода от плотности тока при осаждении) [3].  $ВТ_{MnO_2} > ВТ_{Co_2O_3}$  в 3,5–4,0 раза. Образующиеся на начальной стадии двумерные зародыши  $MnO_2$  блокируются в дальнейшем осаждающимися зародышами  $Co_2O_3$ . Количественная оценка ВТ оксидов в осадке показывает, что при изменении соотношения концентраций Mn:Co в растворе от 1:2 до 1:3 содержание  $Co_2O_3$  в анодных осадках увеличивается от 12–15 до 20 мас.%. В связи с этим особый интерес вызывают бинарные металлооксиды, полу-

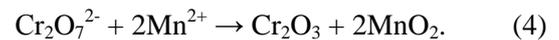
чаемые совместным осаждением на аноде из смешанных растворов базисного оксида ( $Co_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) с оксидными соединениями никеля и хрома, которые самостоятельно не выделяются из собственных растворов. Для никелевого оксида ( $Ni_2O_3$ ) это связано с недостижимостью в данных условиях потенциала его выделения ( $E^0 = 1,78$  В) из-за подавляющей конкуренции реакции побочного выделения кислорода:



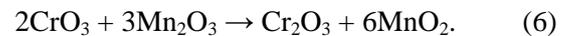
При анодной поляризации в растворе  $Cr_2(SO_4)_3$  на аноде протекает реакция:



Образующийся при этом ион  $Cr_2O_7^{2-}$  химически очень устойчив, поэтому с увеличением поляризующего тока реакция сопровождается повышением интенсивности совместного выделения кислорода.  $Cr_2O_7^{2-}$  может химически взаимодействовать с ионами  $Mn^{2+}$  по реакции:



Наряду с этим  $Cr_2O_3$  может выделяться также вследствие взаимосвязанных электрохимической (5) и химической (6) реакций:



Рентгенофазовый анализ соответствующих анодных осадков (рис. 3а–в) отчетливо показывает, что они представляют собой смешанные двухфазные системы, состоящие из оксидов  $MnO_2$ ,  $Ni_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , причем содержание двух последних достаточно велико.

Так, при соотношении концентраций Mn:Ni = 1:3 в растворе содержание легирующего компонента в анодном осадке составляет около 12–15 мас.%. При том же соотношении концентраций Mn:Cr = 1:3 в системе Mn-Cr бинарные осадки содержат приблизительно 5–7 мас.%.

В случае более высокого содержания Co в осадке Co-Cr при соотношениях концентраций компонентов в растворе Co:Cr = 3:1 и 1:3 на аноде выделяется зернистый осадок с ограниченными зернами средней величины (0,05–0,10 мкм). При обратном соотношении концентраций компонентов в растворе (Co:Cr = 1:3) происходит измельчение зерен осадка с одновременным образованием компактного агломерата, характеризующегося равномерной и однородной микроструктурой поверхности. Осадки состоят из мелких неограниченных зерен округлой формы с хаотической ориентацией, которые равномерно распределены в объеме и на их поверхности. Зерна представляют собой, очевидно, мелкие кристал-

лические агрегаты, состоящие преимущественно из  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и включений кристаллических агломератов из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Процесс образования соответствующей структуры протекает практически по изложенным выше канонам с учетом преобладающей скорости зарождения и роста кристаллов  $\text{Co}_2\text{O}_3$  при одновременном образовании двумерных зародышей и последующего их напластования. Объемный рост возникающих кристаллов (вдоль и нормально к поверхности анода) ограничен соосаждающимся оксидом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который одновременно выполняет функцию сглаживания поверхности растущих зерен путем заполнения вакансий и дефектов поверхности. В итоге это приводит к образованию агрегатов, состоящих из стержневого кристалла  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , обрамленного мелкими кристаллическими агрегатами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Бинарные оксидные соединения Mn-Cr выделяются при совместном осаждении электролитического  $\text{MnO}_2$  и химически образующегося в приповерхностном слое анода  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Морфология и микроструктура поверхности соответствующих осадков, полученных при соотношениях Mn:Cr = 1:3, 2:1 и 1:2, зависят от соотношения основных компонентов в растворе, что проявляется в уменьшении размеров зерен при увеличении относительной концентрации хрома в последнем. Характерной для этих осадков является нитеобразная (столбчатая) структура, образование которой обязано зарождению и росту кристаллических агрегатов в виде тонких кристаллитов, нормально расположенных относительно поверхности основы. Формирование такой структуры аналогично рассмотренной выше для системы Co-Cr. Однако в данном случае наблюдается тенденция к образованию осадков со смешанной структурой – столбчатой и двойниковой, возникновение которой обусловлено, очевидно, опережающим ростом кристаллов  $\text{MnO}_2$  и торможением их продольного развития соосаждающимися кристаллическими образованиями  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В этой связи развитие кристаллов  $\text{MnO}_2$  стремится в сторону зон раствора с наиболее благоприятным диффузионно-концентрационным режимом. Это получает определенное подтверждение в структуре поверхности осадка, выраженной выходом на поверхность прямоугольных торцевых граней, расположенных параллельно друг к другу с промежуточной прослойкой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Длина «прямоугольников» составляет 0,2–0,3 мкм при ширине приблизительно 0,02–0,05 мкм.

Таким образом, электролитические бинарные металлооксидные соединения представляют собой особый класс материалов, которые в отличие от входящих в них индивидуальных оксидов

характеризуются иной природой взаимодействующих в них компонентов.

## ВЫВОДЫ

1. На основании экспериментальных и литературных данных исследованы специфика и качественные отличия электролитических бинарных металлооксидных соединений (V–Mn, Mn–Co, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) от сопряженных в них индивидуальных систем.

2. Установлено, что входящие в бинарную систему компоненты образуют сложный однородный конгломерат.

3. Показано, что для бинарных осадков характерна мелкозернистая плотноупакованная структура, обусловленная взаимным подавлением роста кристаллов базисного и легирующего оксидных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Le Gal La Salle A., Potiron E., Sareiaux S., Guyamard D., Piffard Y. New Mn-containing  $\text{V}_2\text{O}_5$  Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. New Materials for Electrochem. Systems*. 1998, **1**, 89–96.
2. Leroux F., Piffard Y., Ouvrard G., Mansot J.-L., Guyamard D. New Amorphous Transition Metal Oxides and their Li Derivatives: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behavior. *Chem. Mater.* 1999, **11**(10), 2948–2959.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных соединений для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. 260 с.
4. Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Чайковская В.М. Анодное осаждение оксида ванадия (V) из растворов сульфата оксованадия (IV). *Журнал прикладной химии*. 2000, **73**(3), 409–412.
5. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Характер анодных процессов при электроосаждении  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *Журнал прикладной химии*. 2007, **80**(1), 72–74.
6. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Влияние легирующего компонента  $\text{MnO}_2$  на характер электрокристаллизации  $\text{V}_2\text{O}_5$ . *Журнал прикладной химии*. 2008, **81**(7), 1115–1119.
7. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Шембель Е.М. Совместное электролитическое осаждение оксидов ванадия (V) и хрома (III) из водных сульфатных растворов. *Журнал прикладной химии*. 2004, **77**(11), 1795–1798.
8. Апостолова Р.Д., Кирсанова И.В., Шембель Е.М. Электролитический оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для тонкослойных электродов литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2006, **42**(2), 203–212.

Поступила 21.05.12  
После доработки 11.06.12

### Summary

Specific peculiarities and quality differences between the electrolytic binary metal-oxide systems (V–Mn, Co–Ni, Co–Cr, Mn–Ni, Mn–Cr) and individual oxides contained therein have been investigated on the basis of the experimental and literature data. The individual oxides interact with each other in the binary system, forming a complex structurally homogenous conglomerate. The cha-

racteristic feature of deposits of binary compounds is fine-grained close-packed structure of predominantly columnar (filamentous) type, resulting from the mutual suppression of growth of the basic and alloying metal-oxide components.

*Keywords: binary metal-oxide compounds, homogenous conglomerate, structure of residual matter, formation mechanism.*