

## ХАРАКТЕР АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ $V_2O_5$

© В.М.Нагирный, Р.Д.Апостолова, Е.М.Шембель

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступило в Редакцию 12 мая 2006 г.

*Рассмотрена кинетика анодных процессов при электроосаждении  $V_2O_5$  из растворов  $VOSO_4$  в присутствии ионов  $Na^+$  с использованием метода поляризационных кривых. На основе анализа морфологии поверхности осадков предложен механизм их формирования.*

В работах [1, 2] рассмотрены условия получения электролитического  $V_2O_5$  ( $\alpha$ - $V_2O_5$ ) анодным осаждением из водного раствора  $VOSO_4$ , в том числе в присутствии ионов  $Na^+$ . Электролитический  $V_2O_5$  рассматривается как перспективный катодный материал для литиевых аккумуляторов [3, 4]. Особый интерес представляет  $\alpha$ - $V_2O_5$ , получаемый в присутствии ионов  $Na^+$ , благодаря образованию соединения типа  $Na_xV_2O_5$ , отличающегося повышенной электрохимической активностью и высокой стабильной обратимой емкостью при многократном циклировании [5, 6]. В указанных выше работах уделено недостаточное внимание рассмотрению возможных механизмов электролитического образования молекул оксида, а также связанных с этим процессов фазовых превращений и формирования молекулярно-кристаллического осадка. Этому посвящается настоящая работа.

Работу выполняли согласно методике, приведенной в работе [2]. Парциальные поляризационные кривые выделения  $V_2O_5$  строили на основании данных выхода по току при постоянном значении  $I_a$ . Морфологию поверхности анодных осадков изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью наноскопа.

На рис. 1, а, б приведены суммарные и парциальные поляризационные кривые в координатах  $I_a-E_a$  и  $E_a-\lg I_a$  соответственно для анодного выделения  $V_2O_5$ . Суммарные кривые в обоих случаях образованы нижними и верхними восходящими ветвями, соединенными некоторой переходной площадкой. Нижние ветви располагаются в порядке увеличения анодного потенциала в соответствии с повышением концентрации ионов  $Na^+$  в растворе. В той же последовательности снижаются предельные значения  $I_a$  в точках перегиба кривых. Верхние ветви смещены относительно нижних участков по оси потенциалов в обратном порядке. Нижние участки кривых, очевидно, отражают преимущественно характер изменения скорости выделения  $V_2O_5$  при слабо конкурирующей реакции разряда кислорода. При снижении скорости поступления ионов  $VO^{2+}$  в приэлектродный слой анодная поляризация возрастает, нижние участки

кривых претерпевают переход (переходные площадки) в область верхних восходящих участков. При этом скорость выделения  $O_2$  становится преобладающей и тем выше, чем выше концентрация ионов  $Na^+$  в растворе (рис. 1, а, б, кривые 2, 3). Расположение верхних участков кривых в обратной последовательности относительно нижних объясняется снижением перенапряжения кислорода в соответствии с уменьшением скорости образования  $V_2O_5$  и обусловленной этим степенью экранирования анодной поверхности осадком. Это подтверждается также снижением величины наклона суммарных зависимостей  $E_a-\lg I_a$  по мере увеличения концентрации  $Na^+$  в растворе (рис. 1, б, кривые 1-3). При концентрации ионов  $Na^+$  0.4 моль·л<sup>-1</sup> верхние участки суммарной и частной кривых выделения  $O_2$  (рис. 1, б, штриховая кривая) почти сливаются между собой, что свидетельствует о приближающейся к нулю скорости образования  $V_2O_5$  в соответствующих условиях.

Строгая прямолинейность суммарных и частных зависимостей  $E_a-\lg I_a$  выделения  $V_2O_5$  (рис. 1, б) позволяет рассматривать исследуемые процессы исходя из положений электрохимической кинетики [7]. Угловые коэффициенты частных кривых выделения  $V_2O_5$  (рис. 1, б, кривые 1'-3') (нижние участки) незначительно повышаются при увеличении концентрации ионов  $Na^+$  в растворе. Аномально высокие их значения (0.48, 0.52, 0.54 В) обусловлены, по-видимому, значительной концентрационной поляризацией, сопровождающей электродные процессы в рассматриваемых условиях [8]. Величина  $\partial E_a/\partial \lg I_a$ , возможно, искажается в данном случае также за счет заполнения поверхности анода адсорбированным кислородом, молекулами оксида и взаимного влияния параллельно протекающих анодных процессов [7]. Следует учитывать также, что внешняя обкладка двойного слоя, состоящая преимущественно из ионов  $VO^+$ , весьма размыта из-за отсутствия электростатического взаимодействия и влияния поверхностных явлений, обусловленных адсорбцией и выделением кислорода. Отсюда, вероятно, коэффициент переноса  $\beta \ll 0.5$ , что приводит соответственно к росту указанной величины.

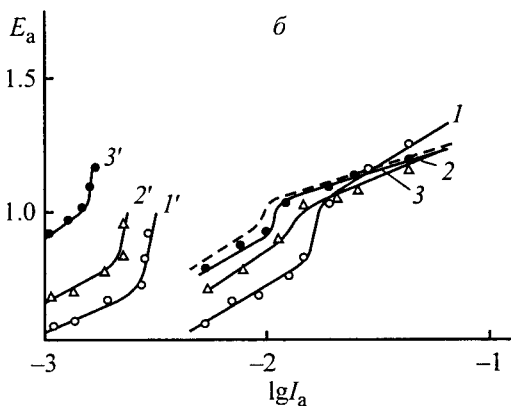
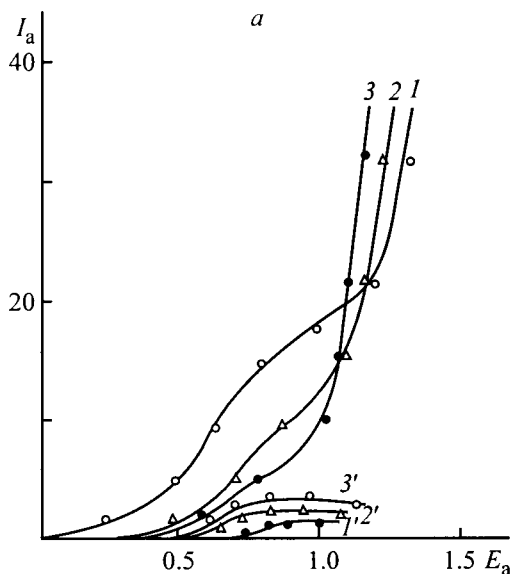
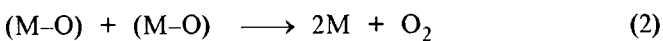
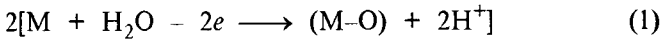
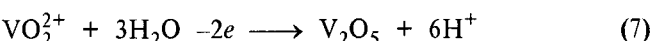
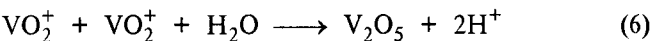
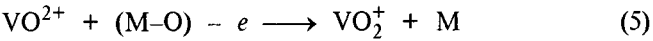
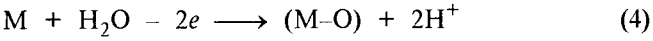


Рис. 1. Суммарные (1-3) и частные (1'-3') зависимости анодного потенциала  $E_a$  (В) от анодной плотности тока  $I_a$  ( $mA \cdot cm^{-2}$ ) (а) и от  $lg I_a$  (б) при осаждении  $V_2O_5$  из 0.25 м. раствора  $VOSO_4$  в присутствии  $Na_2SO_4$ . Температура  $80^\circ C$ , pH 1.8-2.0. Концентрация  $Na_2SO_4$  ( $моль \cdot л^{-1}$ ): 1, 1' - 0; 2, 2' - 0.2; 3, 3' - 0.4.

Выделение кислорода, таким образом, является фактором, определяющим в значительной степени характер образования  $V_2O_5$ . В соответствии с последними теоретическими представлениями кислород выделяется на аноде через хемосорбированный слой его атомов [9]:



Допуская правомерность реакций (1), (2), образование  $V_2O_5$  из чистого раствора  $VOSO_4$  можно представить уравнениями реакций



Энергетически такой механизм вполне оправдан, так как адсорбированные атомы кислорода могут выполнять функцию передаточного мостика, облегчающего переход электрона. Точное определение перенапряжения реакции разряда ионов  $VO^{2+}$  в данном случае не представляется возможным из-за наложения побочных факторов. Однако близкие значения стандартного потенциала образования  $V_2O_5$  [уравнение (7)] и начала его выделения на аноде свидетельствуют о сравнительно невысокой его величине.

Присутствие ионов  $Na^+$  может способствовать образованию при разряде молекул воды  $OH^-$ -ионов в приэлектродном слое.  $OH^-$ -Ионы могут противодействовать частично подкислению последнего за счет накапливающихся в нем ионов  $SO_4^{2-}$ . Наиболее вероятно это может происходить при невысокой концентрации  $Na_2SO_4$  ( $0.05 \text{ моль} \cdot л^{-1}$ ). Этому, по-видимому, обязано некоторое увеличение скорости образования  $V_2O_5$  [2]. При высокой концентрации  $Na_2SO_4$  ( $0.2-0.4 \text{ моль} \cdot л^{-1}$ ) подкисление прианодного слоя раствора становится весьма значительным и вероятность воздействия  $OH^-$ -ионов на анодный процесс сводится практически к нулю. Анодный потенциал при этом значительно повышается, обуславливая изменение скоростей выделения  $V_2O_5$  и  $O_2$  в пользу последнего.

Влияние ионов  $Na^+$  отчетливо проявляется в характере фазообразования  $V_2O_5$ . Сравнение морфологии поверхности анодных осадков из чистого раствора  $VOSO_4$  (рис. 2, а) и с добавкой  $Na_2SO_4$  (рис. 2, б) говорит о значительном различии их структуры. Первые характеризуются аморфно-кристаллическим строением с весьма развитым рельефом поверхности, образованным гребневидными отложениями  $V_2O_5$ . Вторые обладают явно выраженной кристаллической структурой с компактным и упорядоченным расположением ступеней роста кристаллов. Последняя предполагает вероятное зарождение и рост кристаллов по механизму нормального пакетирования двумерных молекулярно-кристаллических агрегатов. Энергетически это, по-видимому, облегчается трехмерным строением молекул  $V_2O_5$ . Роль ионов  $Na^+$  в данном случае, очевидно, связана с подавлением сорбционной активности молекул  $V_2O_5$  и ограничением влияния молекул  $H_2O$  на зарождение и рост кристаллов.

Зарождение кристаллов  $V_2O_5$  происходит при неко-

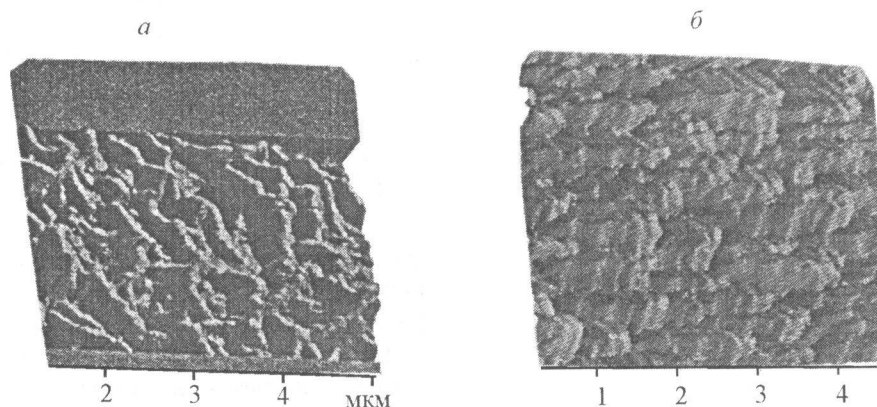


Рис. 2. Морфология поверхности электролитических осадков  $V_2O_5$  (параметры электролиза – по рис. 1).  
 а – из чистого раствора  $VOSO_4$ , б – с добавкой  $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} Na_2SO_4$ .

тором потенциале, превосходящем его значение в стационарных условиях электролиза. Об этом, в частности, говорит наблюдаемый при включении тока скачок анодного потенциала до некоторого значения, постепенно снижающегося до неизменного в дальнейшем уровня, определяемого заполнением поверхности анода слоем  $V_2O_5$ . Этот сверхпотенциал наряду с неизбежным влиянием сопутствующих факторов – адсорбцией кислорода и  $H_2O$ , очевидно, можно отнести за счет дополнительных энергетических затрат, обусловленных изменением свободной поверхностной энергии при возникновении новой фазы.

Данные рентгеноструктурного и спектрального анализов показывают, что  $Na^+$ -ионы образуют с  $V_2O_5$  соединение типа  $Na_xV_2O_5$  ( $x=0.23-0.28$ ), относящееся к классу ванадиевых бронз [5]. Выделяющаяся при этом теплота реакции, как и теплота фазового превращения, компенсирует дополнительные энергетические затраты, связанные с образованием новой фазы. Это практически сводит к нулю величину фазового перенапряжения в суммарном энергетическом балансе электродного процесса.

Таким образом, анодное осаждение  $V_2O_5$  при электролизе из раствора  $VOSO_4$  в присутствии ионов  $Na^+$  претерпевает заметные качественные изменения, проявляющиеся в снижении скорости выделения оксида и повышении анодной поляризации. Одновременно с этим происходит изменение характера электрокристаллизации  $V_2O_5$ , что находит выражение в переходе аморфно-кристаллической структуры анодного осадка в явно кристаллическую.

### Выводы

1. На основании анализа зависимостей  $I_a-E_a$  и  $E_a-$

$\lg I_a$  рассмотрены возможные механизмы анодного образования  $V_2O_5$  из раствора  $VOSO_4$  в присутствии ионов  $Na^+$  и без них и показано, что решающее влияние на механизм анодного образования оказывает конкурирующий процесс выделения  $O_2$ .

2. Присутствие ионов  $Na^+$  вызывает изменение соотношения скоростей выделения  $V_2O_5$  и  $O_2$  в сторону увеличения последней.

3. По данным рентгеноструктурного анализа ионы  $Na^+$  образуют с  $V_2O_5$  на аноде соединение типа  $Na_xV_2O_5$ . В присутствии ионов  $Na^+$  на аноде выделяются осадки  $V_2O_5$  с явной кристаллической структурой.

### Список литературы

- [1] Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д. и др. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 3. С. 409–412.
- [2] Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 9. С. 1429–1432.
- [3] Andrukaitis E., Jacobs P.W.M., Lorimer J.W. // Solid State Ionics. 1999. V. 37. N 2. P. 157–169.
- [4] Sato Yuichi, Nomera Takeru, Tanaka Hiroaki // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. N 9. P. L37–L39.
- [5] Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Нагирный В.М. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 10. С. 1205–1213.
- [6] Shembel E., Apostolova R., Nagirny V. et al. // Power Sources. 2001. V. 96. P. 266–271.
- [7] Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
- [8] Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. М.: Госхимиздат, 1959. 508 с.
- [9] Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.