

УДК 621.357.6

В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, О.В. Коломеец, Е.М. Шембель

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ V_2O_5 ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ

Приведены результаты исследований электроосаждения V_2O_5 из растворов метаванадата аммония и влияния соединений Co^{2+} на этот процесс. Установлено, что формирование V_2O_5 осуществляется в несколько стадий: наработка ионов VO^{2+} на катоде, разряд ионов VO^{2+} и химическое осаждение V_2O_5 на аноде, образование зародышей новой фазы. Зарождение и рост кристаллов V_2O_5 происходят путем первоначального образования двумерных мономолекулярных кристаллических зародышей, сопровождаемого одновременным формированием кристаллической решетки. Последовательное напластование двумерных зародышей приводит к образованию многослойных кристаллических пакетов. Двойные осадки состоят из оксидных фаз V_2O_5 , Co_2O_3 и химического соединения CoV_2O_5 .

В работе [1] рассмотрена кинетика процессов образования оксида ванадия (V) при электролизе из растворов метаванадата аммония. Эта работа представляет интерес, учитывая возрастающее внимание к электролитическим оксидным материалам, стимулируемое их высокими и устойчивыми удельными электрохимическими характеристиками [2, 3]. Однако аспекты, касающиеся природы процессов фазообразования, механизмов зарождения и роста кристаллов, а также формирования структуры осадков оксида, в частности, в присутствии добавок, нуждаются в более детальном их рассмотрении.

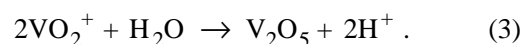
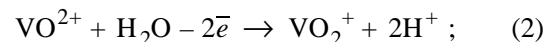
ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Электролиз проводили в термостатированной стеклянной ячейке емкостью 200 см^3 с насыщенным раствором метаванадата аммония и катодами из пластин титана ВТ-1 или нержавеющей стали при $20\text{--}85^\circ\text{C}$. $S_a : S_k = 1:5$. Выход по току (ВТ) определяли по привесу осадка с использованием медного кулонометра. Анодный потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в интервале $I_a = 0.1\text{--}7.0\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ с помощью цифрового прибора Щ-4315. Рентгенофазовый анализ осадков проводили на установке ДРОН-2. Морфологию и микроструктуру поверхности осадков изучали с помощью микроскопа Digital Instrument Nanoscope 111a.

При анодном получении V_2O_5 из метаванадатного раствора необходима предварительная проработка раствора для накопления ионов ванадия низшей валентности, образующихся на

катоде по реакции:

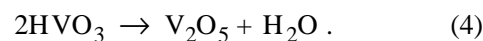


Ионы VO^{2+} окисляются на аноде с образованием электролитического V_2O_5 :



Период накопления зависит от параметров электролиза. При температуре 85°C , pH 6.5, $I_a = 4\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ накопление достигается в течение 1 ч. При этом ВТ V_2O_5 повышается от 9 до 45 % мас. Продолжительность периода накопления снижается при разделении анодного и катодного пространств. Скорость осаждения после 1 ч электролиза достигает максимального значения — $9.5\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Наряду с электролитическим образованием оксид V_2O_5 можно получить за счет превращения HVO_3 , возникающего в анодном пространстве в результате адсорбционно-молекулярного взаимодействия (коагулятивного механизма):



Одновременное протекание реакции (4) на аноде и катоде приводит к тому, что ВТ анодного продукта превышает 100 % мас. (рис. 1, кривая 2). С повышением плотности тока ($I_a > 5.5\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$) ВТ понижается, ухудшается качество осадков, нарушается стабильность раствора. ВТ растет с повышением температуры (рис. 1, кривая 1).

В присутствии фоновых и активных добавок

характер процесса электролиза изменяется. Добавка Na_2SO_4 (0.03 и 0.1 моль·л⁻¹) при $I_a = 4$ мА·см⁻² снижает ВТ оксида в 1.5 раза. При этом осадки становятся более мелкозернистыми, компактными, повышается адгезионная стойкость. Нитрат-ионы (0.1 — 0.4 моль·л⁻¹) повышают равномерность и сцепляемость осадков, вызывают 5-кратное снижение скорости осаждения. В присутствии NiSO_4 (0.004 — 0.02 моль·л⁻¹) на аноде преобладающим становится процесс выделения O_2 . Это обусловлено термодинамической неустойчивостью триоксида никеля (Ni_2O_3), исключающей возможность его количественного выделения при анодной поляризации. Определенную роль может играть образование прочных аммиакатных комплексов никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$, способствующих повышению анодной поляризации и интенсивности выделения O_2 . Электрохимически совместимой в рассматриваемых условиях является система V—Co . Добавление к исследуемому раствору (0.015 — 0.020 моль·л⁻¹) сульфата или нитрата кобальта приводит к изменению структуры и фазового состава анодного осадка. Цвет последнего изменяется от темно-оранжевого до темно-серого вследствие совместного осаждения оксидов V_2O_5 и Co_2O_3 . ВТ анод-

ного продукта снижается по сравнению с ВТ из раствора без добавок (рис. 1, кривые 3,4). Благодаря высоким окислительным свойствам нитрат-ионы способны при малых плотностях тока инициировать химическое образование V_2O_5 в объеме раствора, что приводит к относительному увеличению выхода анодного продукта. С повышением I_a начинающееся осаждение Co_2O_3 стимулирует рост анодной поляризации и скорости выделения O_2 , обуславливая снижение ВТ.

Ионы SO_4^{2-} практически не принимают участия в анодном процессе, однако могут способствовать усилению диффузии ионов VO^{2+} и Co^{2+} к поверхности анода за счет создания своеобразного электростатического пояса в приповерхностном слое раствора. Это благоприятствует их совместному разряду и образованию смешанного осадка V—Co , следствием чего является более плавный ход кривой ВТ— I_a . Выделяющиеся при этом осадки характеризуются матово-гладкой, достаточно равномерной поверхностью серовато-черного цвета, усиливающегося с повышением концентрации кобальта в растворе.

Поляризационные кривые суммарного анодного процесса выделения V_2O_5 из аммонийного раствора, а также с добавками $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и CoSO_4 в координатах E — $\lg I_a$ (рис. 2) свидетельствуют об изменении скорости осаждения V_2O_5 на собственной подложке по сравнению со скоростью осаждения на стали. Наблюдаемую в этом случае высокую анодную поляризацию ($\partial E/\partial \lg I_a = 0.65$ В) можно связать с высоким перенапряжением O_2 на поверхности V_2O_5 и повышением энергозатрат при разряде VO^{2+} из-за торможения перехода электрона, создаваемого плотными адсорбционными слоями O_2 и молекул H_2O на поверхности V_2O_5 .

Расположение суммарных кривых относительно друг друга и оси E определяется соотношением скоростей образования оксида и O_2 на всех прямолинейных участках. Примечательной в этом аспекте является кривая 2 (рис. 2) из раствора с добавкой $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. При невысоких значениях I_a нижний (первый) прямолинейный участок кривой расположен относительно остальных кривых в области более низких анодных потенциалов, что в данном случае можно связать с доминирующим выделением O_2 при одновременном нарастании диффузии и накоплением VO^{2+} в приповерхностном слое анода. Промежуточный мостик между первым и вторым участками может быть связан с перестройкой двойного слоя и началом выделе-

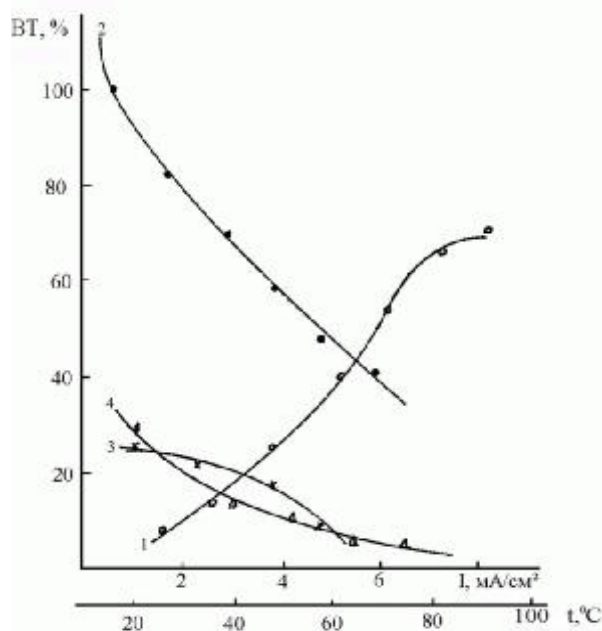


Рис. 1. Зависимости ВТ анодных осадков при электролизе из насыщенных растворов NH_4VO_3 (рН 6.5): 1 — V_2O_5 от температуры; 2—4 — V_2O_5 и оксидов V—Co соответственно ($T=85$ °С); 3, 4 — с добавкой 0.04 моль·л⁻¹ CoSO_4 и 0.02 моль·л⁻¹ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

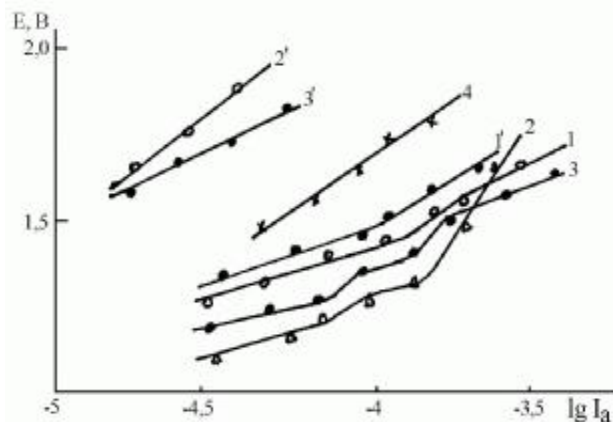


Рис. 2. Зависимости E — $\lg I_a$ суммарного (1—3) и разделного (1'—3') образования V_2O_5 и V—Co-оксидов на стали 12X18H9T из насыщенных растворов NH_4VO_3 : 1, 1', 4 — без добавок; 2, 2' — с добавкой $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Co(NO}_3)_2$; 3, 3' — с добавкой $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CoSO}_4$; 4 — с предварительным покрытием стали оксидом V_2O_5 ($T=85^\circ \text{ C}$, pH 6.5).

ния V_2O_5 . На втором участке скорость разряда O_2 снижается за счет конкурирующей реакции образования V_2O_5 , что следует из повышения крутизны наклона кривой. На верхнем (третьем) участке кривой повышение скорости образования V_2O_5 сопровождается совместным выделением Co_2O_3 , что приводит к резкому увеличению анодной поляризации. Характерно, что тафелевский наклон нижнего прямолинейного участка не превышает 0.18 В . Это отвечает теоретической величине разряда O_2 (0.12 В). В то же время величина $\partial E/\partial \lg I_a$ последнего участка составляет 0.87 В . Отсюда разность величин ($0.87 - 0.18 = 0.69 \text{ В}$) следует рассматривать как анодное перенапряжение при переходе от исходного значения до начала совместного выделения оксида V—Co.

С учетом характера зависимостей ВТ— I_a на первом участке кривой выделяется главным образом V_2O_5 за счет коагулятивного механизма при параллельно протекающей с невысокой скоростью реакцией разряда O_2 . Одновременно усиливается диффузия и накопление VO^{2+} в приповерхностном слое анода, достаточно интенсивный разряд которых связан с переходом на второй прямолинейный участок кривой. Следующее за этим повышение анодной поляризации и переход на вторую площадку кривой происходит из-за перестройки электродного процесса в сторону преобладающего образования V_2O_5 за счет электродной реакции. Повышение анодного потенциала при этом

способствует ускорению диффузии и встраиванию ионов Co^{2+} во внешнюю обкладку двойного слоя, следствием чего является резкий скачок анодной поляризации на последней ступени кривой. Он обусловлен значительным перенапряжением выделения O_2 и процесса образования оксида V—Co.

Кривая 3 (рис. 2) почти параллельна кривой 2 с превышением анодного потенциала примерно на 0.1 В , однако наклон последней ступени кривой менее крутой по сравнению с аналогичным участком кривой 2 ($\partial E/\partial \lg I_a = 0.48 \text{ В}$). Характер кривой и ее расположение в области более высоких анодных потенциалов, а также умеренное повышение анодной поляризации на последнем прямолинейном участке свидетельствуют о том, что анодный процесс в растворе с добавкой $CoSO_4$ протекает с некоторым опережением реакций образования оксида V—Co. Исходя из этого следует предположить, что уже на второй ступени кривой 3 (рис. 2) реализуется процесс совместного осаждения V_2O_5 и Co_2O_3 и соответственно увеличивается анодный потенциал. Учитывая, что ВТ уменьшается с повышением плотности тока, заметное увеличение анодной поляризации на последней ступени кривой 3 (рис. 2), наряду с ростом перенапряжения совместного разряда ионов Co^{2+} и VO^{2+} , а также сопутствующим выделением O_2 , может быть следствием концентрационной поляризации.

Кривая 1 (рис. 2) из аммонийного раствора образована двумя восходящими прямолинейными участками с небольшим промежуточным мостиком. Угловые коэффициенты нижнего и верхнего участков равны соответственно 0.23 и 0.40 В . На рис. 2 кривая 1 располагается относительно оси E выше кривых 2, 3 при начальных потенциалах, близких к стандартному (1.05 В). Сравнительно низкое значение величины $\partial E/\partial \lg I_a$ нижнего участка кривой 1 (рис. 2) позволяет говорить о том, что образование V_2O_5 в области этого участка протекает при одновременном химическом и электрохимическом осаждении. Этому сопутствует процесс выделения O_2 с незначительной скоростью.

Переход на второй участок кривой, сопровождаемый одновременным увеличением анодной поляризации, обусловлен, очевидно, повышением концентрации VO^{2+} в приповерхностном слое раствора и ускорением процесса электрохимического образования V_2O_5 . Необходимо учитывать вклад побочной реакции выделения O_2 в энергетический баланс анодного процесса, который является весьма существенным при повышении величины

поляризующего тока. Характерно, что кривая I' (рис. 2) отдельного осаждения V_2O_5 является почти точной копией суммарной кривой I (рис. 2). Тафелевские наклоны нижнего и верхнего прямолинейных участков отдельной кривой составляют 0.32 и 0.48 В соответственно и отвечают близким значениям кривой I (рис. 2). Более высокая анодная поляризация отдельного образования V_2O_5 объясняется незначительным влиянием побочного выделения O_2 и повышением скорости электролитического образования V_2O_5 .

Характер и расположение частных кривых $2'$, $3'$ (рис. 2) отдельного осаждения V_2O_5 и оксида V—Co свидетельствуют о том, что соответствующие анодные процессы протекают при значительной анодной поляризации. Отвечающая им величина $\partial E/\partial \lg I_a$ составляет приблизительно 0.6 и 0.5 В. Она обусловлена, с одной стороны, высоким перенапряжением разряда Co^{2+} , образования Co_2O_3 и низкой скоростью их диффузии, а с другой — вытеснением ионов VO^{2+} из внешней обкладки двойного слоя и снижением скорости их разряда. Это в итоге приводит к резкому повышению скорости выделения O_2 , сопровождаемого повышением анодной поляризации.

Последовательность процессов, связанных с образованием V_2O_5 при электролизе ванадий-аммонийного раствора, можно представить следующей схемой:

- 1) наработка ионов VO^{2+} за счет катодной реакции (1);
- 2) химическое осаждение V_2O_5 на аноде по реакции (4);
- 3) разряд VO^{2+} (2) с одновременным образованием молекулы V_2O_5 и адсорбционного молекулярного слоя V_2O_5 ;
- 4) конденсация адсорбционного молекулярного слоя и образование зародышей новой фазы;
- 5) формирование структуры кристаллического осадка оксидного материала.

Исходя из анализа приведенной схемы, наиболее ответственными стадиями, определяющими характер кинетики анодных процессов и природу электрокристаллизации, представляются стадии 2, 3 одновременного химического и электрохимического осаждения V_2O_5 . Для выделяющихся осадков характерен темно-оранжевый цвет, отличающийся от более светлых оттенков материала, полученного термически по керамической технологии. На гладкой анодной поверхности осадки достаточно равномерны и однородны. Согласно дан-

ными микроскопическими исследованиями морфологии поверхности и микроструктуры, осадки V_2O_5 обладают крупнозернистой кристаллической структурой с заметно выраженной огранкой и определенной кристаллографической ориентацией. Размер зерен колеблется в пределах от 0.7 до 5 мкм, что позволяет рассматривать их в обычном бинокулярном микроскопе при увеличении в 100 раз. Структура такого кристаллического агрегата приведена на рис. 3, а и представляет собой типичный пример классического формирования кристаллического агломерата. Последний характеризуется наличием четко выступающих граней параллельного роста образующих его кристаллических

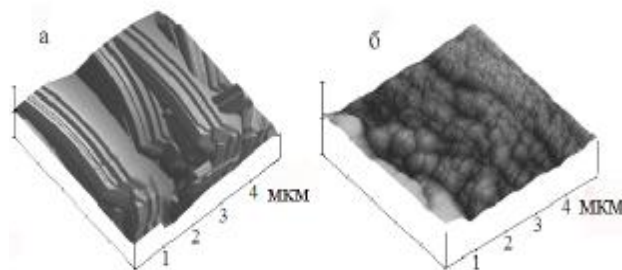


Рис. 3. Морфология и микроструктура анодных осадков, полученных при электролизе из насыщенного раствора NH_4VO_3 (а) и с добавками $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} Co(NO_3)_2$ (б). Здесь и на рис. 4 $T=85^\circ C$, pH 6.5.

пакетов. Наружные их грани отличаются гладкой поверхностью без видимых дефектов и располагаются ступенчато на равном расстоянии друг от друга. Формирование такой структуры возможно только в случае роста кристаллов в условиях, близких к равновесным, которые отвечают фактически насыщению поверхности выделяющимися молекулами оксида. Эти условия в данном случае вызваны, очевидно, одновременным химическим и электрохимическим образованием анодного осадка. Роль химической реакции в этом случае заключается в инициировании процесса зарождения новой фазы за счет создания центров кристаллизации, облегчающих процесс зарождения кристаллов оксидного соединения при одновременном электрохимическом выделении молекул оксида. Этому благоприятствует одностадийность реакции химического образования V_2O_5 , протекающей практически без энергетических затрат.

На основании рассмотренной выше морфологии поверхности и микроструктуры анодных осадков (рис. 3, а) можно заключить, что зарождение и рост кристаллов V_2O_5 происходят путем перво-

sition of the nucleus leads to the multilayer crystal formation packets. Binary deposits consist of V_2O_5 , Co_2O_3 oxide phases and CoV_2O_5 chemical composite.

1. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 9. -С. 1433—1437.

2. Andrukaitis E., Jacobs P.W., Lorimer J. W. // Solid State Ionics. -1990. -37, № 2. -P. 157—159.

3. Potiron E., Le Gal la Sale A., Verbaere A. et al. // Electrochim. Acta. -1999. -45. -P. 197—214.

4. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. -1987. -VLI, № 7. -С. 1082—1102.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 19.04.2010

УДК 544.351.3-143: 544.6.076.327

В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько, К.Н. Беликов, Е.Ю. Брылева

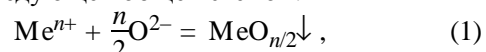
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА В РАСПЛАВЕ CsI ПРИ 700 °С

Потенциометрическим методом (осадительное титрование) с использованием мембранного кислородного электрода определены произведения растворимости ZnO и NiO в расплаве CsI при 700 °С. Установлено, что значения произведений растворимости оксидов в иодидном расплаве $pL_{ZnO} = 10.0 \pm 0.5$ и $pL_{NiO} = 11.2 \pm 0.2$ (в моляльной шкале) существенно ниже, чем в хлоридных, и приблизительно равны растворимости в бромидных расплавах. Полученный результат объяснен в рамках концепции ЖМКО ослаблением степени взаимодействия оксидов как аддуктов жесткая кислота—жесткое основание с ионом I^- (мягкая кислота) по сравнению с хлорид-ионом (жесткое основание). Найдена корреляция растворимости оксидов в изученном расплаве с величиной поляризующего действия катиона по Гольдшмидту. Она практически линейна и может быть использована для расчета растворимости оксида на основании заряда и радиуса составляющего его катиона.

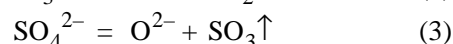
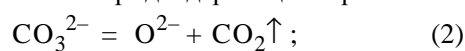
ВВЕДЕНИЕ. Иодид цезия находит широкое применение в сцинтилляционной технике для получения сцинтилляционных монокристаллов с широким спектром эксплуатационных параметров (световых выход, быстродействие, максимум спектра люминесценции), которые можно варьировать, вводя в ростовой расплав различные легирующие добавки (Na^+ , Tl^+) [1]. В то же время качество монокристаллов CsI существенно зависит от наличия в них кислородсодержащих примесей, которые приводят к снижению радиационной прочности, окрашиванию кристаллов и увеличению послесвечения [2]. Поэтому разработка способов очистки расплавов от кислородсодержащих примесей является важной практической задачей для этого и подобных ему материалов.

Один из наиболее перспективных и технологически несложных способов очистки расплавов с помощью катионных кислот состоит в добавлении к расплаву галогенида металла, образующего практически нерастворимый в данной среде оксид. Реакция взаимодействия может быть пред-

ставлена следующей общей схемой:



где Me — обозначение металла. Связывание оксид-ионов сдвигает вправо равновесия диссоциации анионных кислородсодержащих примесей:



с удалением газообразных продуктов в газовую фазу. Поскольку оксид-ионы также удаляются из расплава по реакции (1), такая обработка ведет к практически полной очистке расплава от кислородсодержащих соединений.

Степень очистки расплавов от примесей по этому способу зависит от величины произведения растворимости оксида, образующегося вследствие реакции (1), — L_{MeO} . в случае катионов Me^{2+} она выражается следующим уравнением:

$$L_{MeO} = m_{Me^{2+}} \cdot m_{O^{2-}}$$

($m_{Me^{2+}}$ и $m_{O^{2-}}$ — моляльности Me^{2+} и O^{2-} соответ-

© В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько, К.Н. Беликов, Е.Ю. Брылева, 2010