

УДК 621.357.6

## СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА КОБАЛЬТА (III) С ОКСИДАМИ НИКЕЛЯ (II) И ХРОМА (III) И ОБРАЗОВАНИЕ БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

**В. М. Нагирный, Ю. В. Полищук**
*Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина*

E-mail: impus@fort-dks.dp.ua

Поступила в редакцию 04.02.10 г.

С помощью метода поляризационных кривых ( $E\text{-}I_{\text{a}}$ ) исследованы анодные процессы при анодном осаждении  $\text{Co}_2\text{O}_3$  совместно с легирующими добавками — оксидами никеля ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) и хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) при электролизе из смешанных сульфатных растворов. Рассмотрены возможные механизмы взаимосвязи этих процессов с зарождением и ростом кристаллов бинарных оксидных соединений  $\text{Co-Ni}$  и  $\text{Co-Cr}$  и формированием кристаллической структуры анодных осадков.

*Ключевые слова:* электрод, оксид, соосаждение, бинарные соединения.

With the help of the polarization curves method ( $E\text{-}I_{\text{a}}$ ) there are investigated the anode processes at  $\text{Co}_2\text{O}_3$  anode deposition together with the doping additives — nickel ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) and chromium ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) oxides at the electrolysis from the mixed sulfate solutions. The possible mechanisms of these processes interconnection with nucleation and crystal growth of binary oxide compounds of  $\text{Co-Ni}$  and  $\text{Co-Cr}$  and crystal structure formation of anode deposits are considered.

*Key words:* electrode, oxide, co-deposition, binary compounds.

Анализ последних работ зарубежных авторов показал, что перспективными для использования в литий-ионных аккумуляторах являются оксиды кобальта, никеля и олова и их бинарные соединения. Из возможных нелитированных оксидов кобальта в качестве анодного материала в основном используют:

—  $\text{CoO}$  [1], который характеризуется обратной ёмкостью около 300 мА·ч/г в течение 30-заряд-разрядных циклов;

—  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [2, 3], у которого обратимая ёмкость, в некоторых случаях, может достигать 740 мА·ч/г на протяжении 50-ти циклов. Ряд публикаций, посвящённых синтезу таких соединений, свидетельствует о достаточно сложной процедуре получения оксидов из неводных растворов с использованием различных прекурсоров [4] либо ещё более сложной технологии пиролиза [5]. Авторами [6] был предложен более простой метод электролитического синтеза анодов на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Оксиды никеля можно использовать в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах [7] и в щелочных системах [8].

Оксиды кобальта (III) в соединения с литием являются эффективными катодными материалами для литиевых аккумуляторов. К их достоинствам можно отнести высокую ёмкость и относительно стабильную работу при циклировании [9, 10]. Согласно данным многих работ [11, 12], указанные характеристики можно значительно повысить при

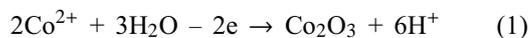
сочетании с другими оксидными материалами, например соединениями типа  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  и др.

В работе [13] подробно рассмотрена кинетика анодных процессов при осаждении  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в присутствии ионов никеля (II) и хрома (III) из смешанных водных сульфатных растворов и дано обоснование количественного образования бинарных оксидных соединений  $\text{Co-Ni}$  и  $\text{Co-Cr}$ . В настоящей работе указанные процессы рассматриваются в их взаимосвязи с механизмами фазовых превращений и формирования кристаллических структур соответствующих оксидных систем. Работа может быть полезной для дальнейшего совершенствования метода и расширения областей его практического применения. Она представляет также определённый научный интерес, так как впервые затронутые выше вопросы рассматриваются под новым углом зрения. В литературе подобные данные отсутствуют.

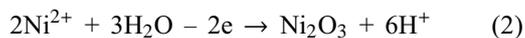
Для исследования использовали водные растворы смеси сульфатов сочетающихся металлов при разных соотношениях их концентраций. Концентрация  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в растворе без легирующей добавки составляла  $0.09 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , суммарная —  $0.12\text{--}0.13$  для системы  $\text{Co-Ni}$  и  $0.09\text{--}0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  для комбинации  $\text{Co-Cr}$  при соотношениях концентрации солей  $1 : 1\text{--}1 : 5$  и  $1 : 1\text{--}5 : 1$  соответственно (первые цифры относятся к базисному, а вторые — к легирующему компоненту). Растворы готовили из реактивов марок «ч» и «чда» и дистиллированной воды. Электролиз проводили в стеклянной ячейке ёмко-

стью 200 мл. Исследуемые материалы осаждали в виде компактных покрытий толщиной 1–25 мкм на гладкие пластинчатые аноды из стали 12Х18Н9Т размером 1 · 1 · 0.03 см (с обеих сторон) при соотношении  $S_a : S_k = 1 : 5$ . Для дифрактометрического анализа получали дисперсные осадки массой 0.10–0.15 г на гладкой пластине из технического титана ВТ-1. Катодами служили гладкие пластины из этого же материала. Все опыты проводили при температуре 82–85°C и pH 2.5–3.0, которые были установлены на основании предварительной экспериментальной проверки. Для измерения выхода по току анодного продукта (Вт) в схему подключали медный кулонометр. Вт рассчитывали исходя из допущения, что весь полезный ток расходовался на образование  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (электрохимический эквивалент — 3.08 г·(А·ч)<sup>-1</sup>). Поляризационные кривые снимали в трёхкамерной ячейке на аноде, изготовленном из указанной выше стали ( $V$  7–8,  $S_a = 1 \text{ см}^2$ ,  $S_a : S_k = 1 : 5$ ), изготовленном при указанных выше параметрах электролиза в интервале  $I_a = 0.5\text{--}60 \text{ мА·см}^{-2}$ . Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ( $E = +0.255 \text{ В}$ ) с помощью цифрового прибора В7-16А. Фазовый состав осадков и приближённую его количественную оценку определяли на основании данных рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра ДРОН-2 и сравнения со стандартной съёмкой по градуировочному графику [14]. Микроструктуру и морфологию поверхности осадков изучали на тонкоплёночных покрытиях (2.5–3.3 мкм) с помощью цифрового наноскопа (Nano Scope III a-Digital Instruments).

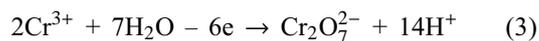
Вероятность электролитического образования рассматриваемых оксидных соединений при анодной поляризации в водных растворах их солей основана на соответствующих стандартных электродных реакциях [15]:



$$(E_0 = + 1.83 \text{ В}),$$



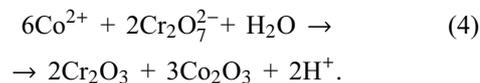
$$(E_0 = + 1.75 \text{ В}),$$



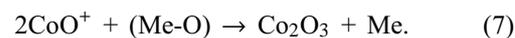
$$(E_0 = + 1.33 \text{ В}).$$

Количественно при электролизе из собственного сульфатного раствора на аноде выделяется только  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . В реальных условиях  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  весьма неустойчив, однако при электролизе из смешанного раствора сульфатов кобальта и никеля соосаждается на аноде совместно с оксидом кобальта, образуя

бинарное оксидное соединение Co-Ni [13]. Образование бинарного оксида Co-Cr осложняется тем, что легирующий компонент входит в его состав в виде соединения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это говорит о том, что включению оксида хрома (III) в анодный осадок предшествует окислительно-восстановительная реакция, например:



При одновременном формировании на поверхности анода компактного осадка реакция (4), равно как и реакции (1)–(3), протекает многоступенчато через образование промежуточных оксидных радикалов. В работе [15] рассматривается одна из возможных схем стадийного образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$  с участием хемосорбированного кислорода:



Исходя из этого предполагаем, что реакции (2) и (3) проходят, по-видимому, также через несколько стадий:

1 — разряд иона оксидообразующего легирующего компонента;

2 — образование и адсорбция промежуточных оксидных радикалов;

3 — поверхностное взаимодействие промежуточных оксидных радикалов и образование собственно молекулы легирующего компонента. Образование  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проходит через дополнительные стадии, связанные с протеканием окислительно-восстановительной реакции (4).

Возможность количественного соосаждения оксидов никеля и хрома совместно с базисным оксидом ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) и образования легирующей фазы в составе смешанного осадка достигается благодаря выравниванию потенциалов выделения сочетающихся в нем компонентов. Однако при этом значительно возрастает перенапряжение основной реакции, что приводит одновременно к повышению интенсивности побочной реакции выделения кислорода.

Содержание легирующего компонента в бинарном осадке невелико. Предельное его значение для системы Co-Ni при соотношении концентраций  $\text{Co} : \text{Ni} = 1 : 5$  в растворе не превышает 5 мас.% (таблица). Для системы Co-Cr указанная величина составляет не более 2.5 мас.% (оптимальное содержание хрома в растворе:  $\text{Co} : \text{Cr} = 1 : 1$ ), причём включение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в бинарный оксид начинается только при  $I_a = 25 \text{ мА·см}^{-2}$ .

Эти же соотношения характерны и для зависимости Вт анодного осадка от условий электролиза.

Содержание легирующей фазы в осадке, мас.%

Co : M, моль:моль, $T = 85^\circ\text{C}$ , pH 2.5–3.0	$I_a, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$				
	15	20	25	30	35
Co : Ni					
5:1	-	-	1.5	2.0	-
1:1	-	1.0	2.0	3.0	-
1:5	1.5	3.0	3.0	5.0	-
Co : Cr					
1:1	-	-	1.5	2.0	2.5
3:1	-	-	1.0	1.5	2.0
5:1	-	-	-	0.5	1.0

Он убывает при повышении  $I_a$  и относительной концентрации легирующей добавки в растворе (рис. 1). Одновременно возрастает Вт кислорода, который для оксида Co-Ni достигает 95–98 мас.%, а для Co-Cr — почти 99 мас.%. Это говорит о сложной динамике соответствующих анодных процессов, связанной с воздействием многих факторов, взаимное наложение которых приводит к качественному изменению природы индивидуальной реакции. К числу характерных проявлений этого воздействия следует отнести замедление скорости основного процесса при соосаждении оксида кобальта с легирующим компонентом. Очевидную роль в данном случае играет характер формирующейся структуры двойного слоя. Внешняя его обкладка достаточно легко размывается из-за отсутствия электростатического взаимодействия ионов соответствующих металлов с анодной поверхностью, соприкосновение с которой достигается, главным образом, за счёт тепловых соударений и диффузии. Поэтому ионы кобальта, примыкающие к подложке, частично вытесняются ионами сопутствующих металлов, вызывая повышение энергетического барьера перехода. Это сопровождается одновременно резким увеличением скорости выделения кислорода.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые ( $E-\lg I_a$ ) суммарных анодных процессов 1, 3, 5 при выделении  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и бинарных оксидных соединений Co-Cr и Co-Ni соответственно, а также отдельного выделения  $\text{O}_2$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $1'$ ), Co-Cr ( $3'$ ), Co-Ni ( $5'$ ). Рассматриваемые зависимости  $E-\lg I_a$  имеют вид ломаной кривой, состоящей из нескольких прямолинейных восходящих участков. Суммарная кривая  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и связанная с ней частная кривая выделения  $\text{O}_2$  2 проходят через три зоны. Соответствующие же кривые бинарных оксидов Co-Cr 3 и Co-Ni 5, а также сопряжённой с процессом осаждения оксидов Co-Cr 3 отдельной

кривой  $\text{O}_2$  4 — через четыре зоны. Суммарные кривые располагаются относительно оси  $\lg I_a$  в порядке возрастания анодной плотности тока в последовательности  $\text{Co}_2\text{O}_3 < \text{Co-Ni} < \text{Co-Cr}$ , что обусловлено соответствующим повышением скорости выделения  $\text{O}_2$  и связанного с этим снижением анодной поляризации. Вид кривых и относительное их расположение в каждой зоне определяются кинетикой анодного процесса. Характерные изменения их хода с переломным скачком анодного потенциала и величины  $\partial E/\partial \lg I_a$  после каждой экстремальной точки обусловлены, главным образом, природой реакций образования соответствующего оксидного соединения.

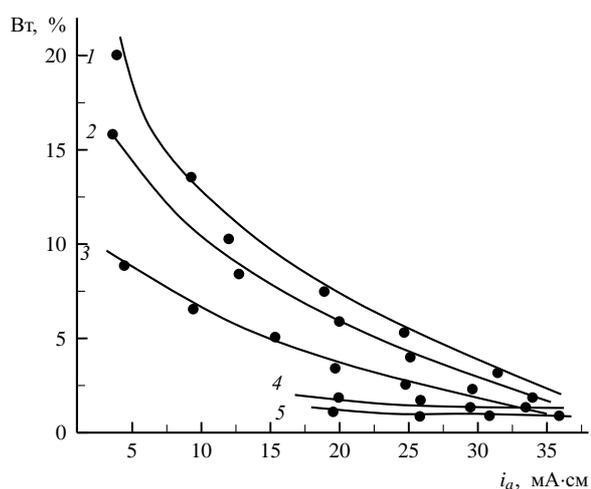


Рис. 1. Зависимости выхода по току анодного продукта от плотности тока при электролизе из сульфатных растворов с соотношением концентраций компонентов в растворе: 1 — Co; 2 — Co:Ni = 5:1; 3 — Co:Ni = 1:1; 4 — Co:Cr = 3:1; 5 — 1:1.  $T = 85^\circ\text{C}$ , pH 2.5–3.0

Каждый отрезок кривых с учётом зонального его расположения служит отображением происходящих на данном участке анодных процессов.

Так, нижние участки (зона I) характеризуют обусловленное при воздействии анодной поляризации уплотнение прилегающих к электродной поверхности ионов кобальта и молекул воды. Для бинарных систем возможно также соучастие в этом процессе ионов никеля и хрома. В области участков, расположенных в зоне II, наиболее вероятным является разряд кислорода и образование внешней обкладки двойного слоя за счёт диффундирующих ионов кобальта, молекул воды и адсорбированного кислорода.

Анодный потенциал совершает при этом скачок вплоть до начала разряда  $\text{Co}^{2+}$ , то есть вблизи его стандартного электродного потенциала. В бинарных системах (кривые 3, 5) диффузный слой может пополняться частично ионами никеля и хрома. Переход кривой (1) в зону III связан уже непосредственно с разрядом  $\text{Co}^{2+}$  и образованием  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Этот процесс преобладает также в области участков кривых 3, 5 (зона III) при сравнительно низком соосаждении совмещённых с ним оксидов никеля и хрома. На присутствие последних в образующихся анодных осадках указывает изменение величины угловых коэффициентов соответствующих участков кривых в сторону их последовательного уменьшения: 0.55, 0.47, 0.40. Это является следствием значительного повышения скорости выделения кислорода в той же последовательности и адекватного снижения скорости образования анодного осадка, что обусловлено присутствием и частичным соосаждением легирующего компонента совместно с  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Дополнительно это подтверждается конфигурацией кривой 4 раздельного выделения  $\text{O}_2$  в суммарном процессе (3) на участках, расположенных в зонах III и IV. Вид и относительное расположение участков кривых 3 и 4 в зоне IV, сопровождаемое значительным повышением анодной поляризации, свидетельствуют о качественных изменениях природы анодного процесса в этой области. Данные изменения связаны, главным образом, с соосаждением на этой стадии совместно  $\text{Co}_2\text{O}_3$  легирующих компонентов и образованием смешанных оксидных систем Co-Ni и Co-Cr. Связанное с этим увеличение перенапряжения приводит к стимулированию интенсивности выделения кислорода и, как следствие, к одновременному снижению скорости выхода основного анодного продукта. Высокое значение величины  $\partial E/\partial \lg I_a$  этих участков кривых (зона IV) (0.87 и 0.78 В соответственно) обязано протеканию соответствующих процессов в диффузионном режиме, что находит обоснование в обобщённых соотношениях диффузионной и электрохимической кинетики [14].

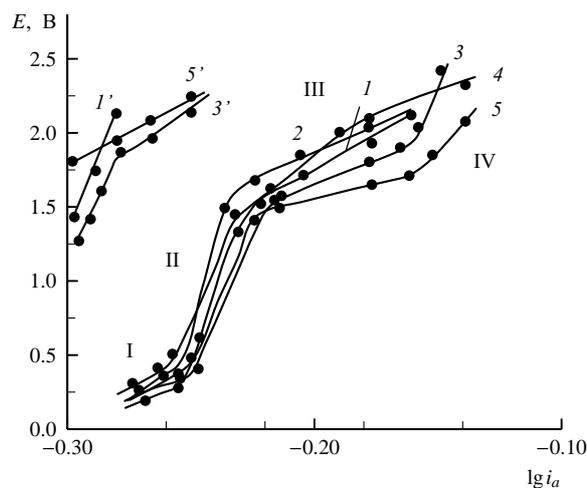


Рис. 2. Зависимости  $E-\lg I_a$  суммарных анодных процессов образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (1), бинарных оксидов Co-Cr (3), Co-Ni (5), раздельного образования  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (1'), бинарных оксидов Co-Cr (3'), Co-Ni (5') и раздельного выделения кислорода в процессе выделения  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (2) и бинарного оксида Co-Cr (4). Соотношение концентраций в растворе: Co:Cr = 1:1, Co:Ni = 1:1,  $T = 85^\circ\text{C}$ , pH 2.5–3.0

Частные кривые выделения  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и бинарных оксидов Co-Ni и Co-Cr (1', 3', 5' соответственно) представлены небольшими прямолинейными участками. Кривая 3' (Co-Cr) преломляется, образуя нижний и верхний участки. Обращает на себя внимание наличие некоторого параллелизма кривых: нижний участок кривой 3' параллелен кривой 1' ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), а её верхний участок соотносится параллельно с кривой 5' (Co-Ni). Анализируя характер их расположения и отвечающую им величину угловых коэффициентов, можно с достаточной достоверностью утверждать, что нижний участок кривой 3' является практически отражением процесса выделения  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , верхний же участок отвечает процессу образования смешанного оксида Co-Cr. Близкое к горизонтальному относительное его расположение говорит о том, что последний выделяется в предельных условиях. То же следует из рассмотрения кривой 5' образования бинарного оксида Co-Ni. Незначительное отклонение этих кривых (кривая 5' и верхний участок кривой 3') от горизонтального положения обусловлено, очевидно, искажениями микрокинетики электроосаждения бинарных оксидов превосходящим выделением кислорода в соответствующих суммарных процессах. Преимущественной диффузионной природе электроосаждения  $\text{Co}_2\text{O}_3$  обязан также высокий угловой коэффициент кривой 1'.

Приведённую выше схему ступенчатого образования молекул и соответственно поверхностного «молекулярного пара» оксидного соединения следует рассматривать как первоначальную стадию процесса электрокристаллизации. Для бинарной оксидной системы этот процесс характеризуется

усложнением кинетики молекулярного зарождения и роста кристаллов, а также взаимным влиянием сопутствующих компонентов при «строительстве» кристаллической решётки. Учитывая, что формирование смешанного (бинарного) анодного осадка происходит при опережающей скорости образования базисного оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , влияние легирующих компонентов проявляется в изменении его исходной структуры, отчётливо выраженном в различии морфологии поверхности соответствующих оксидных систем (рис. 3). Осадки  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а) характеризуются крупнозернистой структурой, состоящей из кристаллических агрегатов (зёрен), поверхность которых обнаруживает тенденцию к округлению. Зёрна образованы плотноупакованными ступенями (пакетами) роста, которые можно видеть на рисунке. Образование такой (глобулярной) структуры, по мнению авторов [15], возможно, обусловлено беспорядочным отложением молекул оксида на ступенях роста и в дефектах структуры при низкой скорости их поступления. Немаловажное значение может иметь в данном случае сглаживание кромок граней кристаллов за счёт их частичного растворения при значительном подкислении прилегающего к анодной поверхности слоя раствора. Однако при этом следует учитывать также тенденцию системы к достижению термодинамической устойчивости.

Соосаждение совместно с  $\text{Co}_2\text{O}_3$  легирующего компонента качественно изменяет структуру осадков базисного оксида. Это выражено в значительном уменьшении размера кристаллических зёрен, изменении их конфигурации и характера упаковки, что сопровождается одновременно усложнением микрорельефа поверхности осадков (рис. 3, б, в). Для смешанных осадков оксида Co-Ni характерно образование ветвистой нитеобразной структуры с протяжённостью нитей от 0.2 до 0.4 мкм. Её характер, возможно, обусловлен торможением роста граней по периметру кристаллических пакетов оксида кобальта и развитию их вдоль поверхности подложки оседающими молекулами оксида никеля ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , NiO). Это приводит к вынужденному росту зёрен нормально к поверхности и вдоль узкого «коридора», не заблокированного молекулами легирующего компонента. Специфичность формирования такой структуры связана, очевидно, с усложнением микрокинетики процесса электрокристаллизации смешанного оксида, определяемой в данном случае опережающей скоростью образования и роста кристаллов  $\text{Co}_2\text{O}_3$  по сравнению с аналогичной скоростью легирующего оксида. При соотношении  $\text{Co} : \text{Ni} = 2 : 1$  в растворе происходит упорядочение структуры образующихся осадков бинарного оксида Co-Ni, проявляющееся в укрупнении

кристаллических зёрен и равномерном их распределении в объёме материала (рис. 3, в). Зёрна осадка характеризуются достаточно определённой кристаллографической ориентацией, имеют почти одинаковую форму и размер. Соответствующую структуру можно отнести к типу равноосной.

Подобные качественные преобразования претерпевают также смешанные осадки оксида Co-Cr. В отличие от оксида Co-Ni, эти осадки при соотношении концентраций  $\text{Co} : \text{Cr} = 1 : 1$  в растворе представляют собой отложения с однородной столбчатой структурой и компактным равномерным расположением вытянутых нормально к поверхности подложки кристаллитов. Их вершины расположены на одном уровне, образуя сглаженный рельеф поверхности осадков (рис. 3, г). Происхождение такой структуры можно объяснить блокированием возникающих зародышей оксида кобальта по периметру на стадии их формирования молекулами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Благодаря этому рост зёрен происходит путём напластования друг на друга двумерных зародышей нормально к поверхности основы. Снижение относительной концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  в растворе ( $\text{Co} : \text{Cr} = 3 : 1$ ) приводит к ослаблению воздействия легирующей фазы. Это способствует упорядочению структуры осадков, что находит отражение в образовании небольших кристаллических блоков с достаточно чёткой огранкой и определённой кристаллографической ориентацией (рис. 3, д).

Таким образом, совместное анодное осаждение базисного оксида ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) с сопутствующими легирующими оксидными соединениями ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно) приводит к получению качественно новых оксидных материалов в виде бинарных систем Co-Ni и Co-Cr. По данным дифрактометрического анализа [13] базисная и легирующая фазы в этих материалах сосуществуют параллельно. На этом основании образующиеся соответственно бинарные системы принципиально можно рассматривать как однородные механические смеси, в которых кристаллические зёрна представляют собой агрегаты, состоящие из кристаллов  $\text{Co}_2\text{O}_3$  с вкраплениями мелких кристаллов легирующего агента. Однако вполне очевидно, что сосуществующие фазы в соответствующих структурных формированиях не могут быть совершенно самостоятельны, так как между ними неизбежны проявления молекулярного обмена и взаимодействия. В частности, это может происходить путём проникновения молекул легирующего оксида в междоузлия решётки  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , замещения её отдельных узлов, заполнения вакансий и дефектов структуры и т. п. Исходя из этого рассматриваемые материалы можно, с некоторой оговоркой, отнести к классу твёрдых растворов внедрения  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

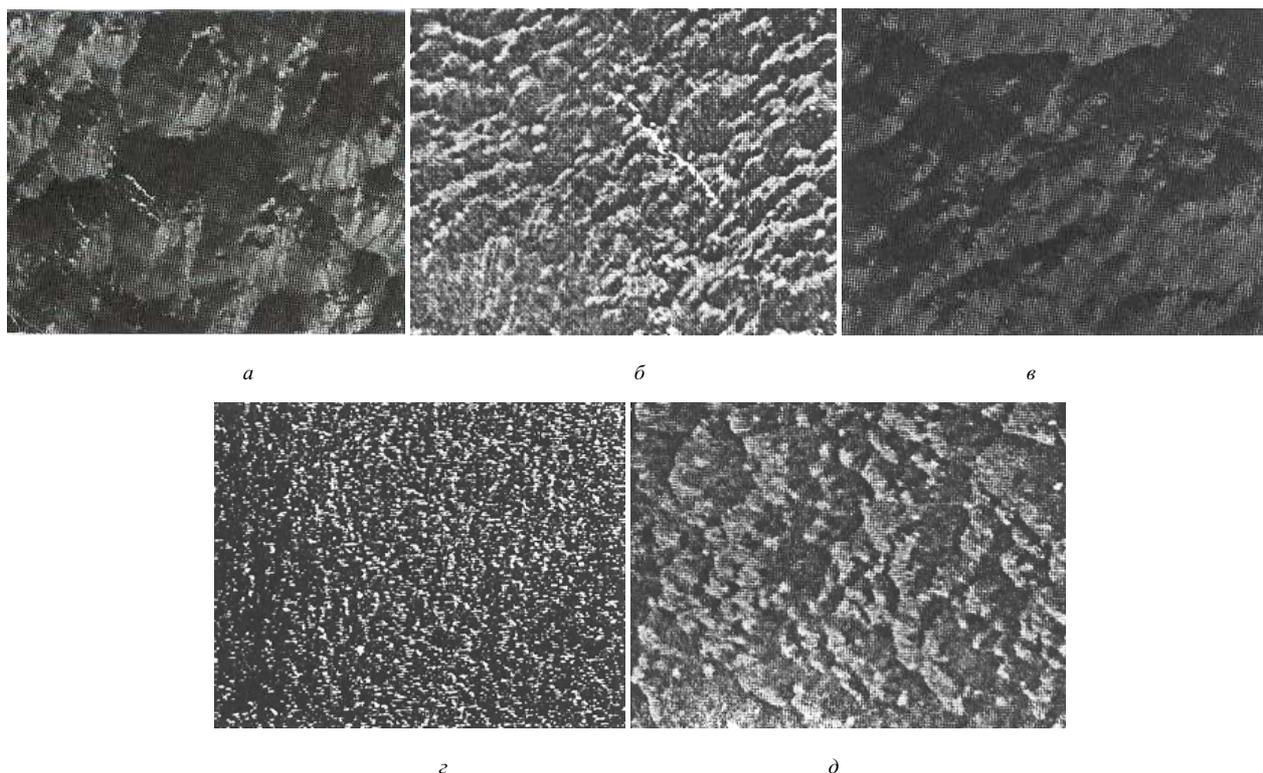


Рис. 3. Микроструктура поверхности анодных осадков  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , (а) и бинарных оксидов, полученных при соотношении концентраций в растворе:  $\text{Co}:\text{Ni} = 1:2$  (б),  $\text{Co}:\text{Ni} = 2:2$  (в),  $\text{Co}:\text{Cr} = 3:1$  (г),  $\text{Co}:\text{Cr} = 1:1$  (д). Условия получения  $T = 85^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} 2.5\text{--}3.0$

## ВЫВОДЫ

1. На основании сравнительного анализа зависимостей  $E\text{-lg}I_a$  детально исследована кинетика анодных процессов при осаждении  $\text{Co}_2\text{O}_3$  совместно с легирующими ингредиентами:  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  из сульфатных растворов. Показано, что в результате этих процессов происходит образование качественно новых бинарных оксидных систем  $\text{Co-Ni}$  и  $\text{Co-Cr}$ . Эти процессы протекают практически в предельных диффузионных условиях и сопровождаются торможением скорости образования основного анодного продукта. Одновременно это приводит к стимулированию повышения интенсивности выделения кислорода по ряду  $\text{Co}_2\text{O}_3 < \text{Co-Ni} < \text{Co-Cr}$ .

2. Рассмотрены вероятные механизмы формирования структуры смешанных анодных осадков бинарных оксидных систем  $\text{Co-Ni}$  и  $\text{Co-Cr}$ . Установлено, что решающим фактором, определяющим характер этих механизмов, является опережающее зарождение и рост кристаллов базисного оксида  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

3. Соосаждение легирующих оксидных соединений с оксидом кобальта (III) приводит к качественному изменению природы и структуры анодных осадков, что выражено в значительном умень-

шении размера кристаллических зёрен базисного оксида, преобразовании их формы и характера упаковки. Это влечёт за собой изменение микроструктуры и морфологии поверхности осадков. Снижение доли легирующего компонента в смешанном оксидном материале обуславливает упорядочение структуры осадков, выраженное в укрупнении зёрен с блочным строением и достаточно определённой ориентацией. Рассмотрены возможные механизмы зарождения и роста кристаллов, ответственные за указанные структурные превращения при электроосаждении бинарных оксидных систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang G. X., Chen Y., Konstantinov K., Lindsay M., Liu H. K., Dou S. X. // *Power J. Sources*. 2002. Vol. 109, № 1. P. 142–147.
2. Wang G. X., Chen Y., Konstantinov K., Yao Jane, Ahn Jung-ho, Liu H. K., Dou S. X. // *J. Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 340, № 1–2. P. L5 – L10.
3. Li Ya., Tan B., Wu Yi. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8 (1). P. 265–270.
4. Zhao Z. W., Guoa Z. P., Liua H. K. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 147, № 1–2. P. 264–268.
5. Chena Z., Qiana Ji., Aia X., Cao Yu., Yanga H. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189, № 1. P. 730–732.
6. Пат. 79676 Украина, МКИ НОИМ 4/48, 4/52. Способ изготовления анода для литий-ионных батарей.
7. Nuli Yan-Na, Zhao Sheng-Li, Qin Qi-Zong // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 114, № 1. P. 113–120.

8. *Vazei A. S., Sawant S. B., Pangarkar G.* // J. Applied Electrochem. 1997. Vol. 27. № 5. P. 584–588.
9. *Levi M. D., Salitra G., Markovsky B.* // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, №4. P. 158–162.
10. *Potyomkin G. A., Postnikov A. Y., Malishev A. L., Kozhukar N. G.* // 19th Meeting of the Electrochem. Soc. Toronto, 1999. P. 165.
11. *Ольшанская Л. Н., Попова С. С.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С. 75.
12. *Gover R. K. B., Yonemura M., Hirano A.* // J. Power Sources. 1999. Vol. 81, № 9. P. 558–561.
13. *Нагирный В. М., Артамонов В. Г.* // Вопросы химии и хим. технологии. 2009. № 2. С. 151–155.
14. *Скорчеллетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Л.: ГосНТИ по хим. лит., 1959. 608 с.
15. *Нагирный В. М., Апостолова Р. Д., Шембель Е. М.* // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 9. С. 1459–1462.