

УДК 541.135

**АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО СИНТЕЗА КАЛЬЦИЕВЫХ АНОДОВ  
В АПРОТОННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО АНИОННОГО СОСТАВА**

**О. Н. Щербинина<sup>1</sup>✉, А. Н. Мурзагалиев<sup>2</sup>, С. С. Попова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.  
413100, Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17  
Когалымский филиал ООО «Буровая компания Евразия»  
628486, Россия, Когалым, Тюменская обл. Ханты-Мансийский автономный округ – Югра,  
ул. Центральная, 8

✉ E-mail: schvabauer11@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.17 г.

Методом катодного внедрения получены матричные электроды на основе меди и свинца – CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa – в апротонных органических растворах солей кальция различного анионного состава. Рентгенофазовым анализом и измерением потенциала в разомкнутой цепи идентифицирован их состав. Исследовано влияние компонента (металла переходного ряда) в структуре медной и свинцовой матрицы на эффективность циклируемости CuCa-, PbCa-, CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-электродов в хлоридном, ацетатном и нитратном апротонном растворах соли кальция.

Обнаружено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в медные и свинцовые электроды, модифицированные висмутом и свинцом, возрастают в ряду анионов:  $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ , что обусловлено особенностями их строения и физико-химических свойств и, как следствие, возрастанием роли процессов ассоциации и сольватации в указанном ряду.

Установлено, что содержание кальция в поверхностном слое всех исследуемых электродов наиболее высокое, если его внедрять из раствора хлорида кальция. Присутствие в матрице электрода кислородсодержащих фаз, различающихся по величине окислительно-восстановительного потенциала, способствует накоплению кальция в электроде. При введении в состав медных и свинцовых электродов висмута и свинца, без затруднений встраивающихся в структуру благодаря возможности электронных переходов  $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$ ,  $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$ , повышается эффективность циклирования электродов.

*Ключевые слова:* метод электрохимического катодного внедрения, твёрдый раствор, интерметаллическое соединение, потенциал, диффузия.

**ACTIVATION OF THE PROCESS OF CATHODE SYNTHESIS OF CALCIUM ANODES IN APROTON SOLUTIONS OF CALCIUM SALTS OF VARIOUS ANION COMPOSITION**

**Oksana N. Scherbinina<sup>1</sup>✉**, ORCID: 0000-0003-2759-1907, schvabauer11@mail.ru

**Arman N. Mursagaliev<sup>2</sup>**, ORCID: 0000-0002-5863-5290, kz-arman@mail.ru

**Svetlana S. Popova<sup>1</sup>**, ORCID: 0000-0002-9389-3594, tep@techn.sstu.ru

<sup>1</sup>Engels Echnological institute (Branch) of Saratov State Technical University named after Gagarin Yu. A.  
17, Sq. Svobody, Engels, Saratov Region, 413100, Russia

<sup>2</sup>LLC Eurasia Drilling Company  
8, Central, Kogalym, Tyumen Region, Khanty-Mansi Independent District Yugra, 628486, Russia

Received 30.05.17

Matrix electrodes based on copper and lead, CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa, were obtained by cathode intercalation, their composition was identified in aprotic organic solutions of calcium salts of various anionic composition by means of X-ray phase analysis and open-circuit potential measurement. The effect of the component (transition metal) in the structure of the copper and lead matrix on the efficiency of cycling of CuCa-, PbCa-, CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-electrodes in chloride, acetate and nitrate aprotic calcium salt solutions was studied.

It has been found that the diffusion-kinetic characteristics of the process of calcium intercalation into copper and lead electrodes modified with bismuth and lead increase in the series of anions:  $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ , which is due to the peculiarities of their structure and physicochemical properties, and as a result, the importance of the role of the processes of association and solvation in this series.

It has been established that the calcium content in the surface layer of all the electrodes under investigation is the highest, if it is intercalated from a solution of calcium chloride  $\text{CaCl}_2$ . The presence of oxygen-containing phases in the electrode matrix, which differ in the value of the oxidation-reduction potential, contributes to the accumulation of calcium in the electrode. When bismuth and lead are intercalated into the composition of copper and lead electrodes, which are easily integrated into the structure due to the possibility of electronic transitions of  $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$ ,  $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$  their cycling efficiency and the capacitance of the electrodes increase.

*Key words:* method of electrochemical cathode intercalation, solid solution, intermetallic compound, potential, diffusion.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-3-143-158

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится интенсивный поиск новых электродных материалов, структура которых содержит в своём составе сложные оксидные соединения переходных металлов, имеющих высокую ионную проводимость по кислороду. В ходе этих исследований накоплен обширный материал по влиянию замещения катионов переходных металлов, а также редкоземельных и щёлочноземельных катионов на структуру и свойства синтезируемого соединения. Замещение трёхвалентного редкоземельного катиона на двухвалентный металл приводит к образованию дефектов в кислородной подрешётке и, как следствие, к увеличению ионной проводимости. В качестве двухвалентного металла можно использовать кальций, который является более дешёвым материалом. Согласно исследованиям [1, 2] определённый интерес вызывают сплавы на основе меди и свинца, модифицированные металлами переходного ряда и щёлочноземельным металлом кальцием, имеющие широкие перспективы в качестве электродного материала для ХИТ.

Свойства металлургических и электрохимических сплавов достаточно близки. В [3] обнаружено, что при формировании сплавов, полученных как металлургическим способом, так и по методу катодного внедрения, введение третьего компонента (металла переходного ряда) положительно сказывается на процессе электрохимического формирования сплава щёлочноземельного метал-

ла с металлом основы и его электрохимических свойствах. При протекании процесса катодного внедрения в ходе катодной поляризации твёрдых электродов и сплавов в неводных растворах может происходить параллельное или последовательное образование нескольких соединений, количественное соотношение между которыми зависит от условий реакции (плотность тока, потенциал электрода) [4]. Природа аниона электролита, как показали исследования [5], играет важную роль в процессах электрохимического сплавообразования. При изменении характеристик электролита (электропроводность, буферная ёмкость и другие свойства) выбор аниона оказывает влияние на кинетику и свойства формирующихся сплавов, обусловленный изменением качественного и количественного состава раствора в результате процесса комплексообразования.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики и механизма твёрдофазных реакций, протекающих при модифицировании матричных электродов на основе меди и свинца, интеркалированных металлами переходного ряда, в апротонных органических растворах солей кальция различного анионного состава, а также исследование структурных превращений, происходящих в процессе циклирования  $\text{PbCa}$ -,  $\text{CuCa}$ -,  $\text{CuBiCa}$ -,  $\text{PbBiCa}$ -,  $\text{CuPbBiCa}$ -электродов в апротонных  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$  растворах в потенциодинамическом режиме.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили медные (ГОСТ 859-2014) и свинцовые (ГОСТ 3778-2010) пластины с содержанием основного металла 99.99%. Перед каждым опытом медный и свинцовый электроды полировали тонкодисперсным стеклянным порошком до зеркального блеска, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу, затем подвергали обработке согласно методике [6].

Получение CuVi-электрода осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации  $E_k = -0.4$  В из водного 0.1 М раствора  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ . Плёночный PbVi-электрод готовили путём катодного внедрения висмута в свинец при потенциале катодной поляризации  $E_k = -0.35$  В из 0.1 М водного раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Для получения плёночного CuPbVi электрода использовали метод последовательного катодного внедрения свинца и висмута в медный электрод при потенциалах поляризации:  $-0.35$  В (CuPb) и  $-0.40$  В (CuPbVi) из 0.1 М растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ . Время каждого опыта составляло 1 ч. В качестве противоиэлектрода использовали электрод из спектрального графита. По окончании процесса электроды промывали бидистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при  $75-80^\circ\text{C}$ .

Получение CuCa-, PbCa-, CuViCa-, PbViCa-, CuPbViCa-электродов осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале катодной поляризации  $-2.6$  В в 0.1 М растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в диметилформамиде. Время каждого опыта составляло 1 ч. Потенциалы электродов, формирующихся в водных растворах, контролировали с помощью водного хлоридсеребряного электрода (ХСЭ) в насыщенном растворе KCl, а в апротонных растворах относительно неводного хлоридсеребряного электрода в насыщенном растворе  $\text{CaCl}_2$  в ДМФ, изготовленных по методике [7].

Для определения диффузионно-кинетических параметров формируемых плёноч-

ных электродов начальные участки  $i-t$ -кривых, отвечающие стадии образования твёрдого раствора внедряющихся ионов в материале электрода, перестраивали в координатах  $i-\sqrt{t}$ ,  $i-1/\sqrt{t}$  и по угловым коэффициентам наклона определяли константу внедрения  $k_b$  как отношение  $\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$  и соответственно произведение  $C\sqrt{D}$ . Путём экстраполяции зависимости  $i-\sqrt{t}$  на ось ординат ( $i$ ) определяли величину  $i_{(0)}$ , отвечающую скорости стадии акта электрохимического внедрения.

О формировании сплавов соответствующих составов судили по сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону с помощью метода бестоковой хронопотенциометрии. Присутствие кальция в структурах исследуемых матричных электродов определяли с помощью методов рентгенофазового анализа и лазерного микроструктурного анализа. Все электрохимические исследования в условиях заданного потенциостатического режима проведены на потенциостате П-5848. Регистрация тока и потенциала во времени осуществлялась с помощью самопишущих потенциометров КСП-4 и Н-307/1. Потенциодинамическое циклирование PbCa-, CuCa-, CuViCa-, PbViCa-, CuPbViCa-электродов проводили в диапазоне потенциалов от  $+0.1$  до  $-3.0$  В при скорости развёртки потенциала  $80$  мВ/с в 0.1 М растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в диметилформамиде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

### *1. Влияние природы аниона на диффузионно-кинетические характеристики катодного внедрения кальция в структуру свинцового и свинцово-висмутового электродов*

Характер хода потенциостатических  $i-t$ -кривых, полученных как на свинцовом (рис. 1), так и на свинцово-висмутовом электроде (рис. 2), указывает, что в заданных условиях эксперимента происходит накопление кальция в виде твёрдого раствора, что подтверждено результатами рентгенофазо-

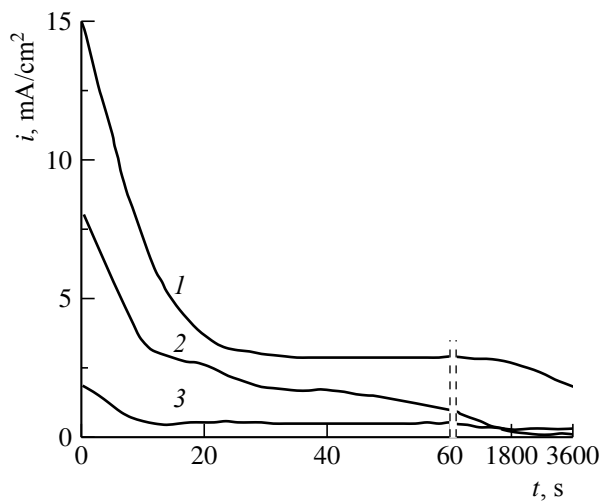


Рис. 1. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в свинцовый электрод из 0.1 М растворов: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 1. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the lead electrode from 0.1 M solution: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

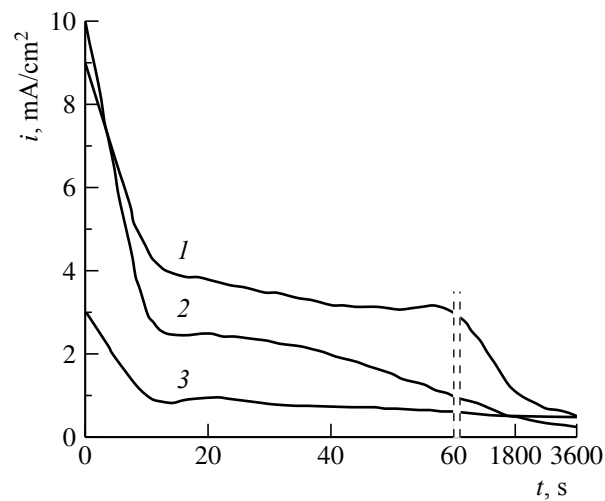


Рис. 2. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в PbBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 2. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the PbBi-electrode from 0.1 M solution: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

вого анализа (рис. 3, 4) и согласуется с фазовыми диаграммами систем Ca–Pb, Ca–Bi–Pb [8]. На потенциостатических  $i-t$ -кривых (рис. 1, 2) катодного внедрения кальция прослеживаются три участка, различающиеся по виду кинетического контроля. На начальном этапе до 10 с процесс протекает с диффузионным контролем по линейному закону  $i = f(\sqrt{t})$ . При более длительной поляриза-

ции от 10 до 60 с спад тока замедляется, и зависимость тока от времени линейризуется в координатах  $i - 1/\sqrt{t}$ . На третьем этапе изменение тока во времени практически контролируется скоростью роста формирующегося слоя сплава в толщину (60–10800 с) [9].

Измерение бестокового потенциала PbCa-, PbBiCa-электродов до и после катодной обработки в растворе соли каль-

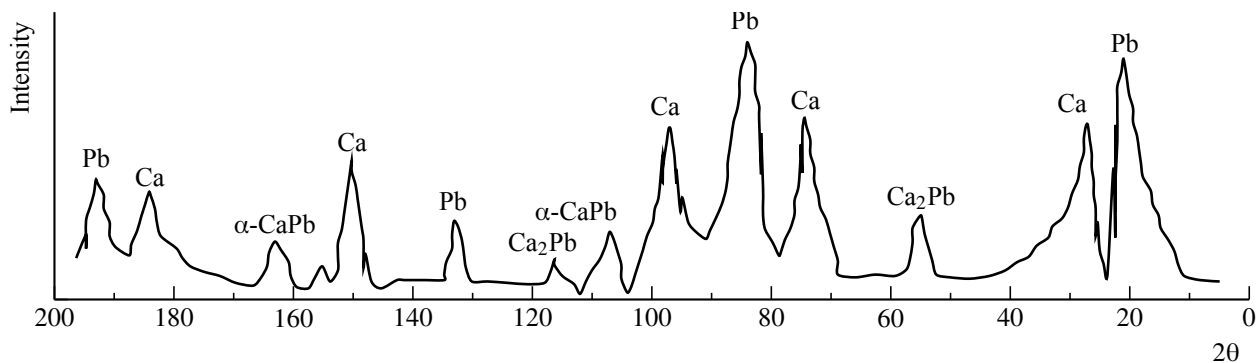


Рис. 3. Рентгенограмма PbCa-электрода, полученного путём катодной обработки Pb в 0.1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ В}$

Fig. 3. Diffractogram of PbCa-electrodes obtained by cathodic treatment of lead in 0.1 M  $\text{CaCl}_2$  solution,  $E_{\text{к}} = -2.6 \text{ V}$

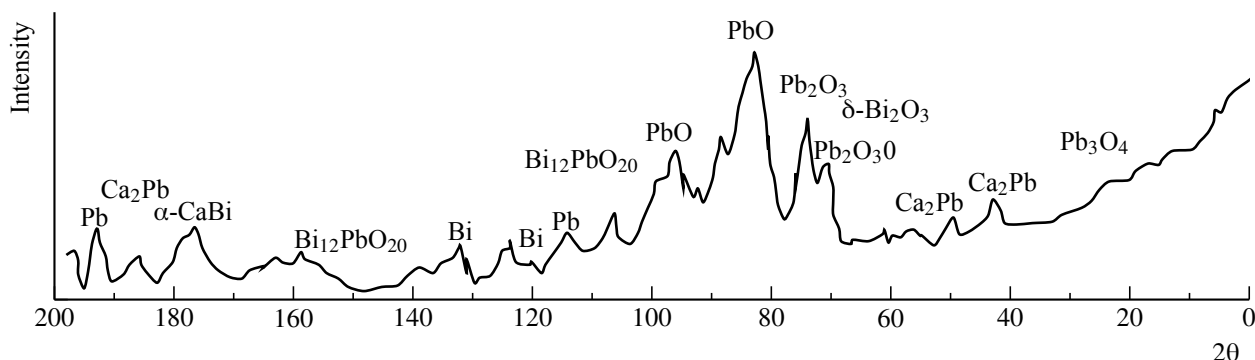


Рис. 4. Рентгенограмма PbBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки PbBi-электрода в 0.1 M растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В

Fig. 4. Diffractogram of PbBiCa-electrodes obtained by cathodic treatment of PbBi-electrodes in 0.1 M CaCl<sub>2</sub> solution, E<sub>к</sub> = -2.6 V

ция в течение длительной поляризации (30–180 мин) (табл. 1) показало, что потенциал может смещаться в отрицательную сторону на 1.5–2.0 В. Это указывает на очевидные структурные изменения в поверхностных слоях исследуемых электродов, вызванные внедрением кальция. Отмечено, что степень смещения потенциала поляризации после проведения процесса в отрицательную сторону зависит не только от длительности катодной обработки, но и от природы аниона. Наиболее высокое отрицательное значение E<sub>б/т</sub> характерно для PbCa-, PbBiCa-элек-

тродов катодно-обработанных в растворе CaCl<sub>2</sub> (см. табл. 1). Определение содержания кальция в их составе с помощью лазерного микроанализа (см. табл. 2) подтвердило активное проникновение и продвижение кальция в их структуру. Количество кальция в Pb- и PbBi-электродах, его распределение по глубине, скорость внедрения снижаются в ряду солей CaCl<sub>2</sub> >> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> >> Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

На основании вышеизложенного было предположено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внед-

Таблица 1 / Table 1

Значения потенциалов Pb- и PbBi-электродов до (E<sub>0</sub>) и после (E<sub>к</sub>) поляризации в 0.1 M растворах CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В (t<sub>к</sub> = 30, 60, 120, 180 мин)

The potentials of Pb- and PbBi-electrodes before (E<sub>0</sub>) and after (E<sub>к</sub>) the polarization process in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V (t<sub>к</sub> = 30, 60, 120, 180 min)

Электрод	Потенциал, В	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
Pb	E <sub>0</sub>	-0.84 ± 0.01	-0.52 ± 0.01	-0.48 ± 0.01
	E <sub>к</sub> , 30 мин	-0.94 ± 0.02	-0.70 ± 0.02	-0.58 ± 0.02
	E <sub>к</sub> , 60 мин	-0.97 ± 0.01	-0.76 ± 0.01	-0.59 ± 0.01
	E <sub>к</sub> , 120 мин	-1.03 ± 0.02	-0.80 ± 0.02	-0.62 ± 0.02
	E <sub>к</sub> , 180 мин	-1.10 ± 0.01	-0.84 ± 0.01	-0.81 ± 0.01
PbBi	E <sub>0</sub>	-0.66 ± 0.04	-0.30 ± 0.05	-0.44 ± 0.06
	E <sub>к</sub> , 30 мин	-0.74 ± 0.02	-0.40 ± 0.05	-0.48 ± 0.04
	E <sub>к</sub> , 60 мин	-0.93 ± 0.02	-0.50 ± 0.02	-0.50 ± 0.02
	E <sub>к</sub> , 120 мин	-1.22 ± 0.01	-0.56 ± 0.01	-0.54 ± 0.1
	E <sub>к</sub> , 180 мин	-1.54 ± 0.01	-0.62 ± 0.01	-0.56 ± 0.01

рения кальция в исследуемые электроды должны быть наиболее высокими в растворе  $\text{CaCl}_2$ . Действительно, анализ потенциостатических  $i$ ,  $t$ -кривых катодного внедрения кальция путём построения зависимостей  $i-\sqrt{t}$  и  $i-1/\sqrt{t}$  показал, что диффузионно-кинетические параметры процесса (табл. 3) снижаются почти на порядок в ряду солей:  $\text{CaCl}_2 \gg \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \gg \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Величины  $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$ , рассчитанные согласно уравнению [9]:

$$k_b = \Delta i / \Delta(1/t) = zF / \sqrt{\pi} C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}, \quad (1)$$

резко снижались при замене хлорида кальция на его ацетат. Довольно значительным было уменьшение величин  $k_b$ ,  $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$ ,

$i_{(0)}$  и в случае использования раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (см. табл. 3).

Это может быть связано с высокой сольватирующей активностью анионов уксусной кислоты и снижением скорости перемещения ацетатных комплексов в объёме раствора к межфазной границе электрод – раствор [5]. В случае раствора нитрата кальция скорость процесса внедрения заметно возрастает, однако она ниже, чем при использовании хлоридного раствора.

При катодном внедрении кальция в свинец в структуре  $\text{CaPb}$ -электрода с помощью рентгенофазового анализа обнаружены кроме металлических фаз  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ca}$  фазы твёрдого раствора  $\alpha\text{-CaPb}$  и интерметаллического соединения  $\text{Ca}_2\text{Pb}$  (см. рис. 3). В структуре  $\text{PbBiCa}$ -электрода (см. рис. 4) в задан-

Таблица 2 / Table 2

Содержание кальция в структуре  $\text{Pb}$ - и  $\text{PbBi}$ -электродов после их катодной обработки в 0.1 М растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В, %  
 Calcium content in the structure of  $\text{Pb}$ - and  $\text{PbBi}$ -electrodes after their cathode treatment in 0.1 M solution of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V, %

Электрод	Раствор соли	Глубина, мкм			
		145	185	210	230
Pb	$\text{CaCl}_2$	$43.6 \pm 0.2$	$31.9 \pm 0.2$	$14.6 \pm 0.2$	$10.3 \pm 0.2$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$9.3 \pm 0.1$	$7.6 \pm 0.1$	$5.3 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.1$
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$2.4 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.2$
PbBi	$\text{CaCl}_2$	$14.70 \pm 0.2$	$10.2 \pm 0.2$	$9.5 \pm 0.2$	$8.4 \pm 0.2$
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$11.0 \pm 0.1$	$9.8 \pm 0.1$	$4.8 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.1$
	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$2.5 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.2$	$0.6 \pm 0.2$

Таблица 3 / Table 3

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на  $\text{Pb}$ - и  $\text{PbBi}$ -электродах в 0.1 М растворах солей кальция,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В  
 Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on  $\text{Pb}$ - and  $\text{PbBi}$ -electrodes in 0.1 M solution of calcium,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V

Электрод	Диффузионно-кинетические характеристики	Раствор соли		
		$\text{CaCl}_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Pb	$k_b 10^{-3}$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	$14.6 \pm 0.01$	$9.7 \pm 0.05$	$2.5 \pm 0.05$
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7}$ моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	$4.1 \pm 0.01$	$0.9 \pm 0.03$	$0.2 \pm 0.02$
	$i_{(0)}$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	15.0	8.2	1.9
PbBi	$k_b 10^{-3}$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	$14.1 \pm 0.05$	$11.2 \pm 0.05$	$2.9 \pm 0.04$
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7}$ моль $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	$5.8 \pm 0.03$	$1.0 \pm 0.03$	$0.3 \pm 0.03$
	$i_{(0)}$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.0	10.0	3.0

ных условиях эксперимента кроме металлических фаз Pb, Bi,  $\alpha$ -CaBi,  $\text{Ca}_2\text{Pb}$ - обнаружены оксиды висмута и свинца:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ;  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

2. Влияние природы аниона на диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения кальция в структуру Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов

При замене свинцовой матрицы на медную характер зависимости диффузионно-кинетических характеристик процесса внедрения кальция от природы аниона сохраняется: величины  $k_b$ ,  $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$  и  $i_{(0)}$  возрастают в ряду анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$  (табл. 4). Как и в случае электродов на свинцовой основе, в структуре CuCa-, CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов до и после их катодной обработки в растворах солей кальция (рис. 5–7) потенциал смещается в отрицательную сторону, свидетельствуя о структурных изменениях в поверхностных слоях Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов, вызванных внедрением кальция (табл. 4).

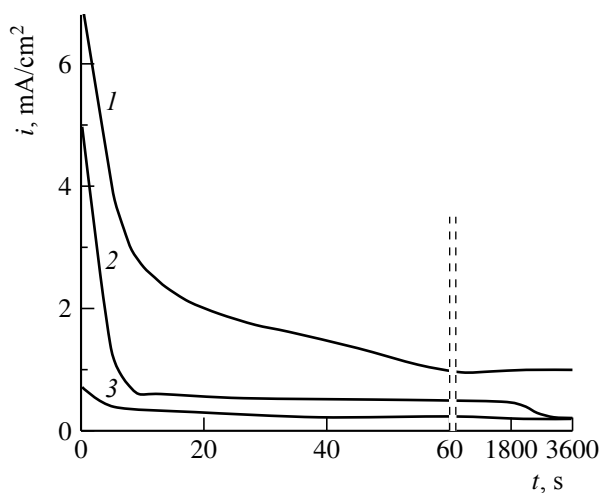


Рис. 5. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в Cu-электрод из 0.1 М растворов: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6$  В

Fig. 5. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the Cu-electrode from 0.1 M solution: 1 –  $\text{CaCl}_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6$  V

Согласно результатам лазерного эмиссионного микроанализа (табл. 6), внедрение кальция в структуру матричных Cu-, CuBi-,

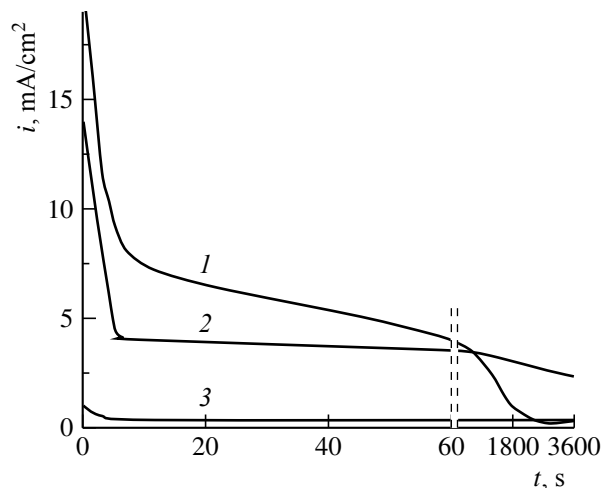


Рис. 6. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в CuBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 –  $\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В

Fig. 6. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the CuBi-electrode from 0.1 M solution: 1 –  $\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V

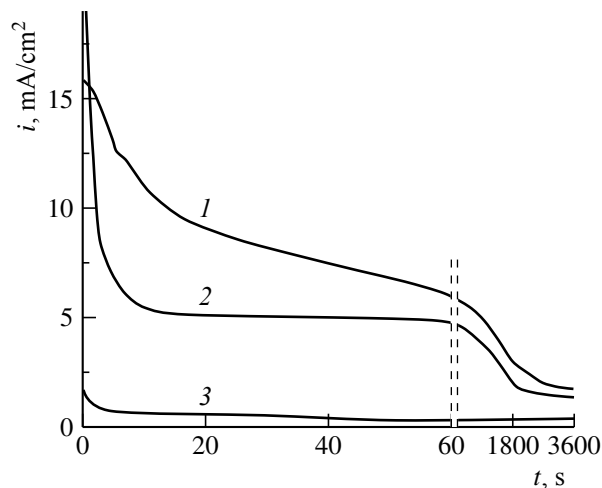


Рис. 7. Хронопотенциограммы процесса внедрения кальция в CuPbBi-электрод из 0.1 М растворов: 1 –  $\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6$  В

Fig. 7. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the CuPbBi-electrode from 0.1 M solution: 1 –  $\text{CaCl}_2$ ; 2 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 –  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ;  $E_{\text{к}} = -2.6$  V

CuPbBi-электродов на медной основе и активное продвижение вглубь зависят от природы материала матрицы электродов и от

Таблица 4 / Table 4

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродах в 0.1 М растворах солей кальция,  $E_K = -2.6$  В

Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes in 0.1 M solution of calcium,  $E_K = -2.6$  V

Электрод	Диффузионно-кинетические характеристики	Раствор соли		
		CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
Cu	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	4.7 ± 0.02	11.8 ± 0.04	1.6 ± 0.04
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	1.1 ± 0.02	0.4 ± 0.04	0.02 ± 0.04
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	22.0	5.0	0.8
CuBi	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	17.6 ± 0.04	24.7 ± 0.04	1.2 ± 0.03
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	2.2 ± 0.04	1.6 ± 0.04	0.01 ± 0.03
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	6.8	14.0	0.8
CuPbBi	$k_b 10^{-3}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$	22.3 ± 0.05	46.5 ± 0.03	2.1 ± 0.05
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} 10^{-7} \text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	4.2 ± 0.05	2.0 ± 0.03	0.02 ± 0.05
	$i_{(0)}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	20.0	16.0	1.8

Таблица 5 / Table 5

Значения потенциалов Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов до ( $E_0$ ) и после ( $E_K$ ) поляризации в 0.1 М растворах CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,  $E_K = -2.6$  В ( $t_K = 30, 60, 120, 180$  мин)

The potentials of Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes before ( $E_0$ ) and after ( $E_K$ ) the polarization process in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,  $E_K = -2.6$  V ( $t_K = 30, 60, 120, 180$  min)

Электрод	Потенциал, В	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
Cu	$E_0$	+0.41 ± 0.01	-0.14 ± 0.01	-0.12 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.22 ± 0.02	-0.24 ± 0.01	-0.20 ± 0.01
	$E_K, 60$ мин	-0.51 ± 0.01	-0.31 ± 0.02	-0.26 ± 0.01
	$E_K, 120$ мин	-0.83 ± 0.01	-0.48 ± 0.01	-0.52 ± 0.02
	$E_K, 180$ мин	-1.30 ± 0.02	-0.64 ± 0.01	-0.70 ± 0.01
CuBi	$E_0$	-0.45 ± 0.02	-0.18 ± 0.01	-0.40 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.62 ± 0.01	-0.50 ± 0.02	-0.48 ± 0.01
	$E_K, 60$ мин	-0.95 ± 0.01	-0.55 ± 0.01	-0.54 ± 0.02
	$E_K, 120$ мин	-1.38 ± 0.01	-0.60 ± 0.01	-0.61 ± 0.01
	$E_K, 180$ мин	-2.0 ± 0.01	-0.86 ± 0.01	-0.68 ± 0.01
CuPbBi	$E_0$	-0.38 ± 0.02	-0.35 ± 0.01	-0.30 ± 0.01
	$E_K, 30$ мин	-0.54 ± 0.01	-0.52 ± 0.02	-0.40 ± 0.02
	$E_K, 60$ мин	-0.72 ± 0.01	-0.62 ± 0.01	-0.44 ± 0.01
	$E_K, 120$ мин	-1.28 ± 0.01	-0.74 ± 0.02	-0.48 ± 0.01
	$E_K, 180$ мин	-2.00 ± 0.01	-0.85 ± 0.02	-0.50 ± 0.02

природы анионов раствора: наибольшее количество кальция в электродах обнаружено при их катодной обработке в хлоридном растворе. Рентгенофазовый анализ обнаружил в структуре Cu-электрода формирова-

ние твёрдого раствора  $\alpha$ -CuCa (рис. 8), в структуре CuBiCa-электрода (рис. 9) – металлических фаз Cu и Bi, сложных оксидных систем,  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, твёрдого раствора CaBi и интерметаллического



Таблица 6 / Table 6

Содержание кальция в Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродах после их катодной обработки в 0.1 М растворах CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В, %

Calcium content in the structure of Cu-, CuBi-, CuPbBi-electrodes after their cathode treatment in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V, %

Электрод	Раствор соли	Глубина, мкм			
		145	185	210	230
Ca <sub>x</sub> Cu	CaCl <sub>2</sub>	11.2 ± 0.1	9.8 ± 0.4	8.3 ± 0.1	8.0 ± 0.2
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.8 ± 0.1	2.6 ± 0.4	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2
	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1.7 ± 0.1	0.8 ± 0.4	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.2
Ca <sub>x</sub> CuBi	CaCl <sub>2</sub>	17.3 ± 0.2	12.4 ± 0.2	10.1 ± 0.2	9.6 ± 0.2
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24.2 ± 0.2	18.8 ± 0.2	10.6 ± 0.2	5.4 ± 0.2
	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1.6 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.2
Ca <sub>x</sub> CuPbBi	CaCl <sub>2</sub>	46.2 ± 0.2	40.2 ± 0.2	26.4 ± 0.2	18.4 ± 0.2
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.9 ± 0.2	16.8 ± 0.2	9.3 ± 0.2	5.6 ± 0.2
	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	1.9 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.2

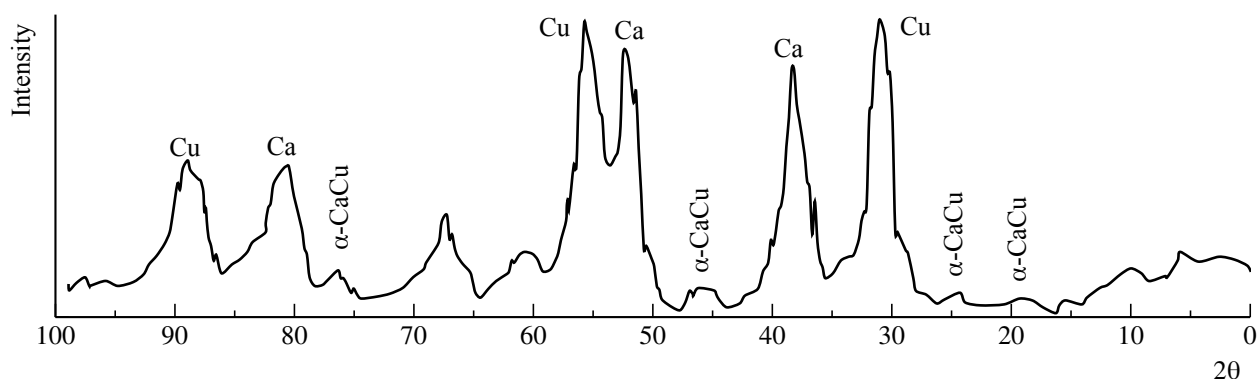


Рис. 8. Рентгенограмма CuCa-электрода, полученного путём катодной обработки Cu в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub> при E<sub>к</sub> = -2.6 В

Fig. 8. Diffractogram of CuCa-electrode obtained by cathodic treatment of copper in 0.1 M CaCl<sub>2</sub> solution, E<sub>к</sub> = -2.6 V

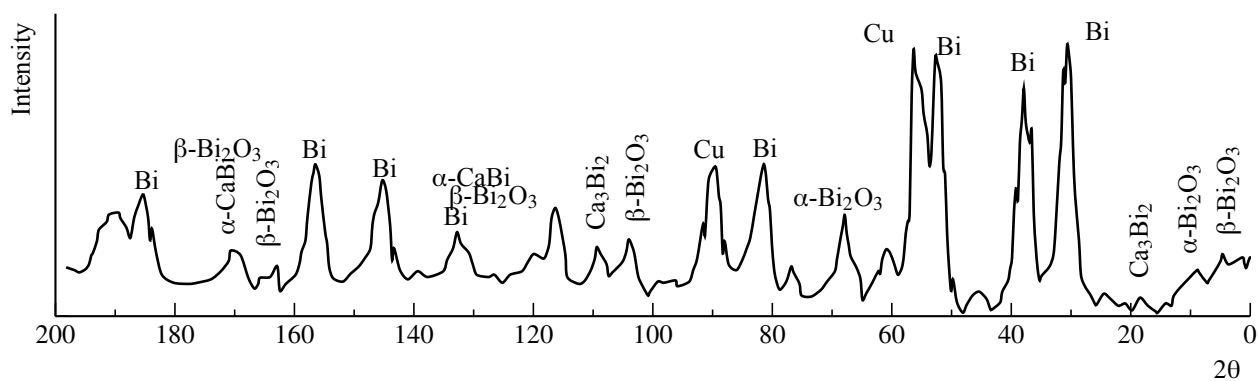


Рис. 9. Рентгенограмма CuBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки CuBi-электрода в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В

Fig. 9. Diffractogram of CuBiCa-electrode obtained by cathodic treatment of CuBi-electrode in 0.1 M CaCl<sub>2</sub> solution, E<sub>к</sub> = -2.6 V

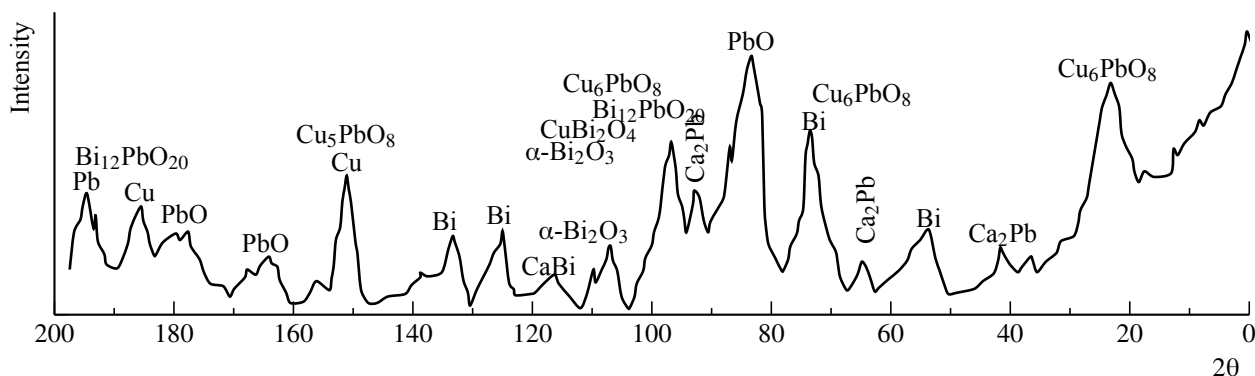


Рис. 10. Рентгенограмма CuPbBiCa-электрода, полученного путём катодной обработки CuPbBi-электрода в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В

Fig. 10. Diffractogram of CuPbBiCa-electrode obtained by cathodic treatment of CuPbBi-electrode in 0.1 M CaCl<sub>2</sub> solution, E<sub>к</sub> = -2.6 V

соединения Ca<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. В структуре CuPbBiCa-электрода (рис. 10) присутствуют металлические фазы Cu, Bi Pb, твёрдый раствор CaBi, интерметаллиды Ca<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>Pb, оксиды различного стехиометрического состава: PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>6</sub>PbO<sub>8</sub>.

С целью изучения влияния модифицирующих добавок на структуру матричных электродов и обратимость их работы в растворах соли кальция различного анионного состав были сняты потенциодинамические (ЦПДК) кривые. Сравнительный анализ этих кривых (рис. 11–20) показал, что в случае сплава CuCa (рис. 11) скорость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция в медной матрице к пятому циклу снижается, и, как следствие, снижается отдаваемая электродом ёмкость, как в катодном, так и в анодном полуциклах. Модифицирование медной матрицы висмутом (рис. 12) увеличивает скорость процесса почти вдвое. Отмечено, что на пятом цикле происходит смещение катодной и анодной кривой в область более отрицательных значений потенциала. Отдаваемая CuBiCa-электродом ёмкость в анодном полуцикле в шесть раз превышает ёмкость CuCa-электрода, что, на наш взгляд, связано с формированием в структуре меди дислокаций, повышающих скорость процесса внедрения кальция из нитратного раствора. Та-

кой ход кривых (см. рис. 12) может указывать на увеличение содержания соединений кальция в матричной структуре медно-висмутового электрода при разработке структуры CuBiCa-электрода от первого к пятому циклу, а также на структурные изменения, связанные с инжекцией вакансий.

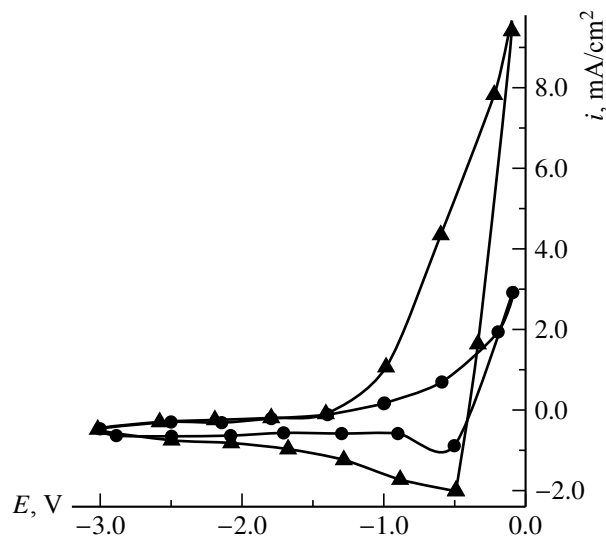


Рис. 11. Циклические потенциодинамические кривые CuCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 11. Cyclic potentiodynamic curves of CuCa-electrode obtained in 0.1 M solution of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (E<sub>к</sub> = -2.6 V): ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

Введение в CuBi-матрицу свинца (рис. 13) приводит к дополнительному насыщению структуры атомами кислорода,

оксидными соединениями меди, свинца и висмута, что существенным образом влияет на формирование соединений кальция с компонентами электрохимического сплава CuPbBiCa. Наблюдаемые на циклических потенциодинамических кривых CuCa- (см. рис. 11) и CuBiCa- (см. рис. 12) электродов пики и площадки смещены для CuPbBiCa-электрода (см. рис. 13) в область отрица-

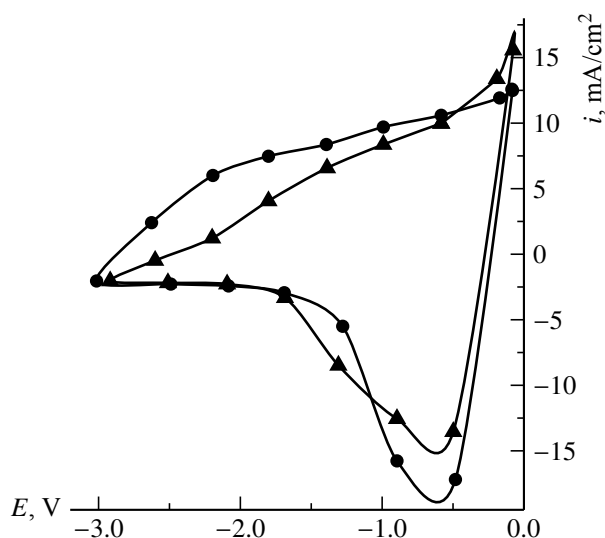


Рис. 12. Циклические потенциодинамические кривые CuBiCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В:  $\blacktriangle$  – 1-й цикл,  $\bullet$  – 5-й цикл

Fig. 12. Cyclic potentiodynamic curves of CuBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V:  $\blacktriangle$  – 1st cycle,  $\bullet$  – 5th cycle

тельных значений потенциалов, что свидетельствует о формировании фаз, имеющих потенциал более отрицательный по значению, чем для фаз в CuCa- и CuBiCa-электродах. В то же время скорость процесса восстановления и растворения кальция по сравнению с CuBiCa-электродом снижается примерно втрое. Особенностью нитратных растворов является то, что в ходе процесса восстановления катионов из нитратного электролита электрохимически активный нитрат-анион стремится конкурировать с катионом, восстанавливается и встраивается в структуру исследуемого электрода, изменяя стехиометрический состав формирующегося сплава в результате нежелательных продуктов химической реакции. Скорость

процесса внедрения и окисления кальция в структуре матричных электродов на основе меди в зависимости от подложки увеличивается в ряду  $\text{CuCa} < \text{CuPbBiCa} < \text{CuBiCa}$ . Зависимость такого рода может быть связана с присутствием простых и двойных оксидов в структуре электродов и их накоплением в ходе циклирования.

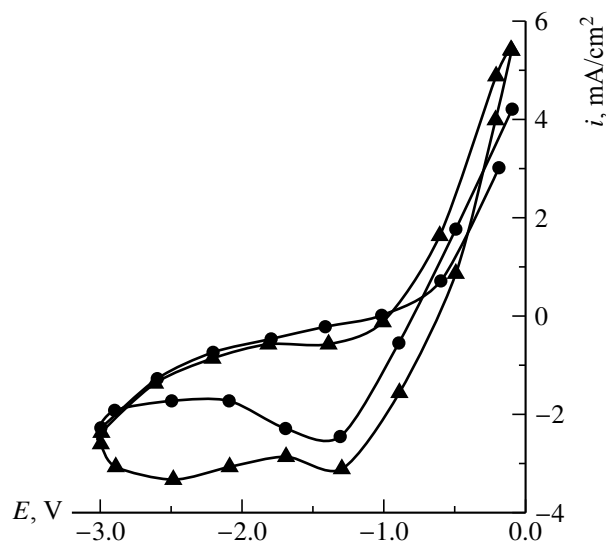


Рис. 13. Циклические потенциодинамические кривые CuPbBiCa-электрода, полученные в 0.1 М растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В:  $\blacktriangle$  – 1-й цикл,  $\bullet$  – 5-й цикл

Fig. 13. Cyclic potentiodynamic curves of CuPbBiCa electrode obtained in 0.1 M solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V:  $\blacktriangle$  – 1st cycle,  $\bullet$  – 5th cycle

В случае матричных электродов на свинцовой основе (рис. 14) модифицирование свинца висмутом не оказало существенного влияния на скорость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция. Модифицирование привело лишь к небольшому смещению тока, как на первом, так и на пятом циклах в анодную сторону, связанному с процессами образования оксидов в структуре, которые способны интеркалировать дополнительное количество ионов кальция и накапливать их в ходе циклирования. Для электродов на свинцовой основе можно отметить достаточно хорошую воспроизводимость токовой нагрузки в ходе циклирования. Гистерезис прямого и обратного хода в катодной области незначителен.

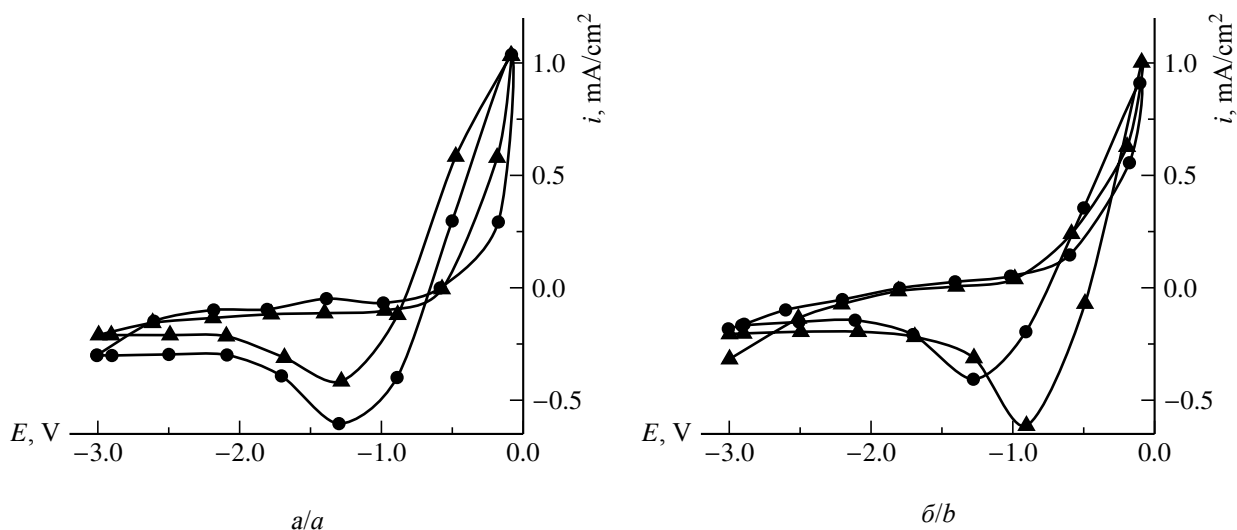


Рис. 14. Циклические потенциодинамические кривые PbCa- (а), PbBiCa- (б) электродов полученных в 0.1 M растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В:  $\blacktriangle$  – 1-й цикл,  $\bullet$  – 5-й цикл

Fig. 14. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa- (a), PbBiCa- (b) electrodes obtained in 0.1 M solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V:  $\blacktriangle$  – 1st cycle,  $\bullet$  – 5th cycle

Это указывает на достаточно высокую стабильность исследуемых электродов.

PbCa-электрод, катодно-синтезированный в растворе  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (рис. 15, а), имеет характеристики и скорость формирования соединений кальция ниже, чем электрод, катодно-синтезированный в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Очевидно, определённые за-

труднения диффузии ионов кальция связаны со свойствами растворов, содержащих ацетаты. Согласно результатам лазерной эмиссионной микроскопии (см. табл. 2) сплав PbCa, полученный в нитратном растворе, в процентном соотношении содержит в 4 раза больше кальция, чем сплав, полученный из ацетатного раствора. PbBiCa-электрод

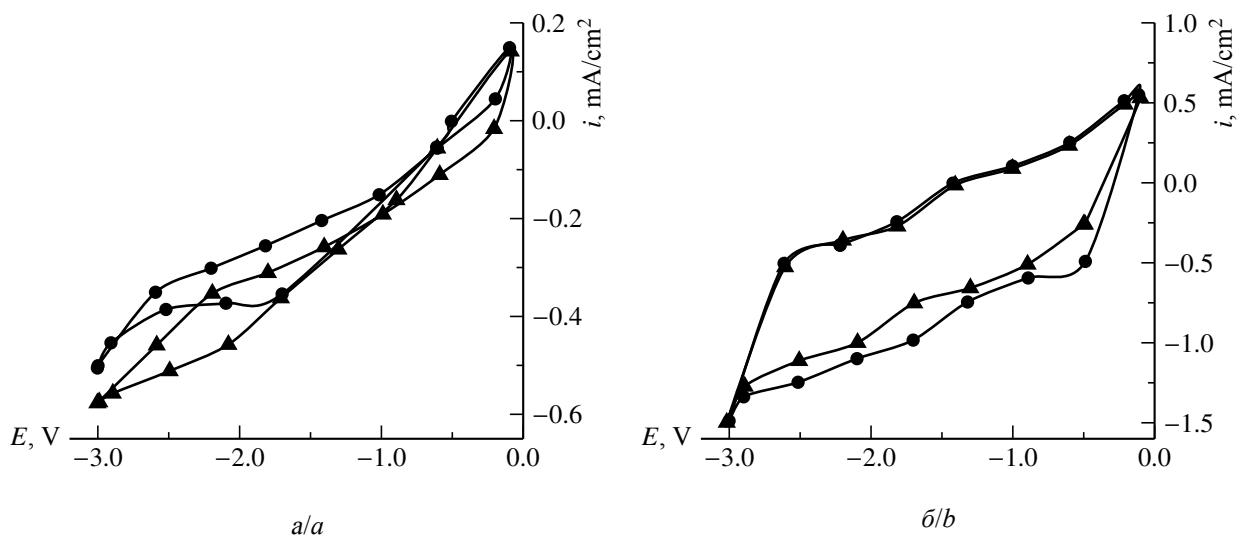


Рис. 15. Циклические потенциодинамические кривые PbCa- (а), PbBiCa- (б) электродов, полученных в 0.1 M растворе  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  В:  $\blacktriangle$  – 1-й цикл,  $\bullet$  – 5-й цикл

Fig. 15. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa- (a), PbBiCa- (b) electrodes obtained in 0.1 M solution of  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $E_{\text{к}} = -2.6$  V:  $\blacktriangle$  – 1st cycle,  $\bullet$  – 5th cycle

(рис. 15, б), катодно-синтезированный в ацетатном растворе, имеет неудовлетворительную обратимость и существенные различия между скоростью растворения и формирования соединений кальция в структуре PbBi-сплава. Кроме того, на глубине 210 мкм для электрода, полученного из ацетатного раствора, (см. табл. 2) присутствие кальция обнаружить не удалось.

В ацетатном растворе катодно-синтезированные электроды на медной основе показали низкие скорости процесса внедрения кальция, что связано с особенностями строения и физико-химическими свойствами ацетат-анионов.

Сравнительный анализ результатов по циклированию CuCa-, CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов в хлоридных растворах показал, что в случае CuCa- и CuBiCa-электродов гистерезис прямого и обратного хода в катодной области незначителен, что свидетельствует о высокой стабильности исследуемых систем (рис. 16–17). При этом ЦПДК прямого и обратного хода мало различаются по величинам тока.

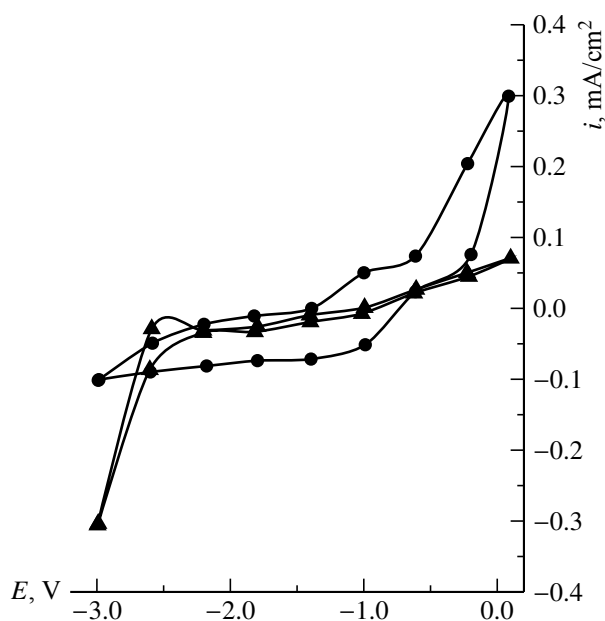


Рис. 16. Циклические потенциодинамические кривые CuCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 16. Cyclic potentiodynamic curves of CuCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

Введение в матрицу CuCa-электрода висмута (см. рис. 17) приводит к резкому возрастанию плотности тока в анодной и катодной области потенциалов: на 1–2 порядка. Сохраняется высокая обратимость процесса катодного внедрения – анодного растворения кальция, а сам процесс значительно смещается в область отрицательных потенциалов. Это обусловлено высокой концентрацией кальция в матричном CuBiCa-электроде, сформированном при использовании хлоридного раствора, подтвержденной данными лазерной эмиссионной микроскопии (см. табл. 6). В катодной области потенциалов на циклических ПДК наблюдается пик тока, имеющий продолжительность в области потенциалов от -1.7 до -2.3 В, и его положение с циклированием практически не меняется, что может являться доказательством идентичности (в количественном и качественном отношении) формирующихся в составе электрода фаз.

Введение свинца в CuBiCa-электрод (рис. 18) приводит к смещению области потенциалов процесса циклирования из анод-

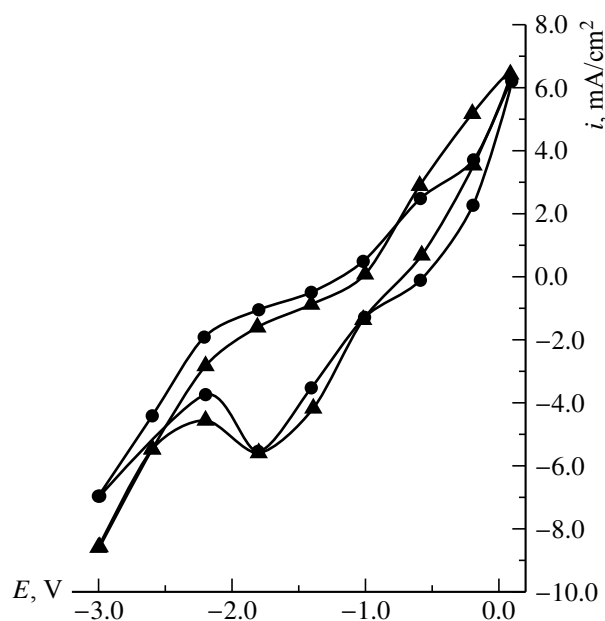


Рис. 17. Циклические потенциодинамические кривые CuBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл

Fig. 17. Cyclic potentiodynamic curves of CuBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

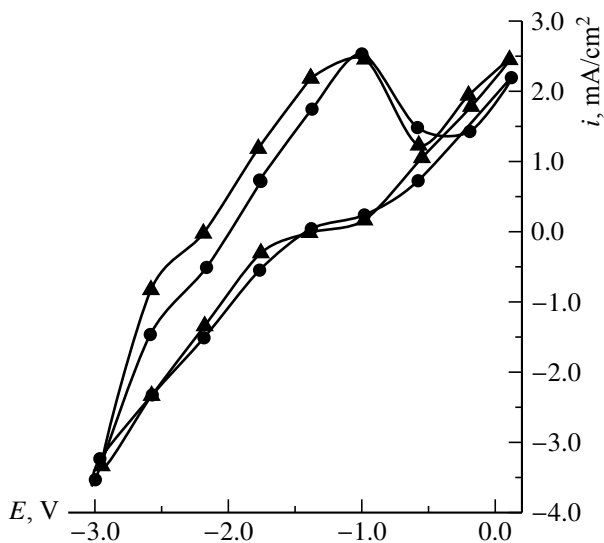


Рис. 18. Циклические потенциодинамические кривые CuPbBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл  
 Fig. 18. Cyclic potentiodynamic curves of CuPbBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

ного режима в катодный: от величины ~-0.6 В к диапазону ~-1.2—2.2 В. Максимум тока при катодных потенциалах пережидается в слабовыраженный предельный

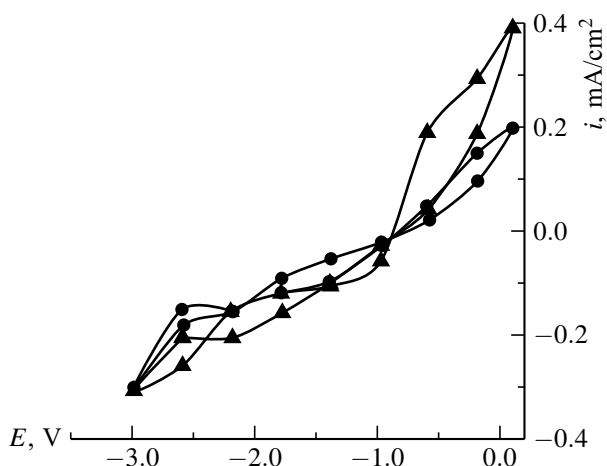


Рис. 19. Циклические потенциодинамические кривые PbCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл  
 Fig. 19. Cyclic potentiodynamic curves of PbCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

ток и, напротив, чётко выражен в области анодной ветви ЦПДК. Это указывает на затруднённость твёрдофазных превращений в структуре CuPbBiCa-электрода в результате заполнения части дефектов атомами свинца. Введение свинца в CuBiCa-электрод приводит к заметному снижению ёмкости на начальных циклах. Изменение плотности тока при циклировании, согласно [3, 4], объясняется затруднённостью или облегчением кристаллизационно-химической стадии формирования интерметаллидов вследствие снижения или увеличения концентрации дефектов потенциалоопределяющего металла в структуре электрода.

Сравнительный анализ ЦПДК на PbCa- и PbBiCa-электродах (рис. 19, 20) свидетельствует о снижении скорости формирования соединений кальция и отдаваемой электродами разрядной ёмкости в катодном и анодном полуциклах при введении в свинцовую матрицу висмута в процессе циклирования. Ёмкость PbCa-, PbBiCa-электродов на 1–2 порядка ниже по сравнению с CuCa-, CuBiCa-электродами. Активирую-

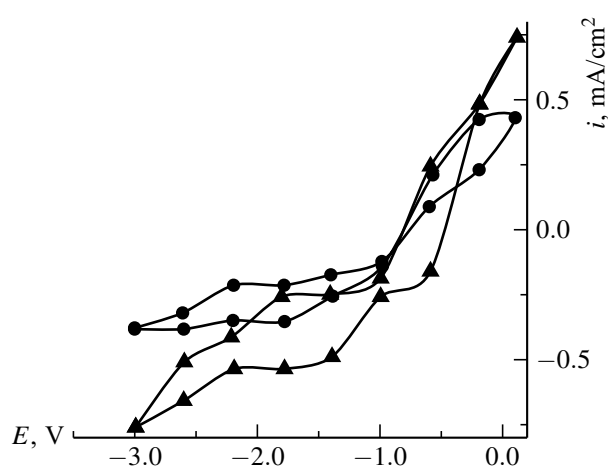


Рис. 20. Циклические потенциодинамические кривые PbBiCa-электрода, полученного в 0.1 М растворе CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 В: ▲ – 1-й цикл, ● – 5-й цикл  
 Fig. 20. Cyclic potentiodynamic curves of PbBiCa-electrode obtained in 0.1 M solution of CaCl<sub>2</sub>, E<sub>к</sub> = -2.6 V: ▲ – 1st cycle, ● – 5th cycle

щее действие висмута в ходе циклирования подтверждено для электродов как на медной, так и на свинцовой основе. Введение свинца в матрицу CuBiCa-электрода приводящее к заметному снижению плотности рабочих токов, связано с присутствием простых и двойных оксидов в структуре электродов и их накоплением в ходе циклирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведённых исследований установлено, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в медные и свинцовые электроды, модифицированные висмутом и свинцом, возрастают в ряду анионов:  $\text{CH}_3\text{COO} \ll \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ , что обусловлено особенностями их строения и физико-химических свойств и, как следствие, возрастанием роли процессов ассоциации и сольватации в указанном ряду.

Установлено, что содержание кальция в поверхностном слое всех исследуемых электродов наиболее высокое, если его внедрять из раствора хлорида кальция в ДМФ. Присутствие в матрице электрода кислородсодержащих фаз, различающихся

по величине окислительно-восстановительного потенциала, способствует накоплению кальция в электроде.

Обнаружено, что при введении в состав медных и свинцовых электродов висмута и свинца благодаря возможности электронных переходов  $\text{Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(II)}$ ,  $\text{Bi(II)} \leftrightarrow \text{Bi(III)}$ ,  $\text{Pb(II)} \leftrightarrow \text{Pb(IV)}$ , способных проникать в электроды в больших количествах на значительную глубину, повышается их эффективность циклирования и отдаваемая электродами ёмкость.

Полученные результаты позволяют рекомендовать метод катодного внедрения как эффективный и перспективный при разработке технологии получения кальциевых матричных анодов на основе меди и свинца, модифицированных свинцом и висмутом. Сопоставление модифицированных кальцием в растворе его солей, различающихся анионным составом, матричных электродов показывает, что неоспоримое предпочтение при разработке технологии следует отдать растворам хлорида кальция. В этом случае введение висмута в медный электрод вместе со свинцом сопровождается не просто ускорением процесса внедрения кальция, но и значительным синергетическим эффектом даже на значительной глубине.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербинина О. Н., Попова С. С., Медведева Н. Г. Процесс внедрения кальция в медно-висмутовый тонкоплёночный электрод // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, № 7. С. 69–72.
2. Щербинина О. Н., Попова С. С., Медведева Н. Г. Электрохимическое модифицирование матричных структур на основе свинца кальцием // Журн. прикладной химии. 2009. Т. 182, № 4. С. 19–21.
3. Ольшанская Л. Н., Попова С. М., Закирова С. М. Влияние природы третьего компонента на кинетические закономерности электрохимического формирования сплава Li-Al на алюминии // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 8. С. 951–958.
4. Гутерман В. Е., Григорьев В. П., Саенко О. Е. // Зарядно-разрядные характеристики литий содержащих алюминиевых сплавов в неводных растворах. Влияние легирующих компонентов на эффективность циклирования лития // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 7. С. 852–858.
5. Попова С. С., Ольшанская Л. Н., Поминова Т. В. Влияние природы аниона на электрохимическую литизацию графита в ацетонитрильных растворах // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 4. С. 412–417.
6. Шлугер М. А., Ток Л. Д. Гальванические покрытия в машиностроении : справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера, Л. Д. Тока. М. : Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. : Химия, 1967. 856 с.
8. Лякишева Н. П. Диаграммы состояния металллических систем : в 2 т. М. : Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
9. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г. Внедрение – новое направление в изучении кинетики электрохимического выделения и растворения металлов // Кинетика сложных электрохимических реакций. М. : Наука, 1981. С. 200–239.

REFERENCES

1. Shcherbinina O. N., Popova S. S., Medvedeva N. G. Protsess vnedreniya kal'tsiya v medno-vismutovyy tonkoplennchnyy elektrod [The process of intercalation of calcium into a copper-bismuth thin-film electrode]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of Higher Schools. Chemistry and Chemical Technology], 2009, vol. 52, no. 7, pp. 69–72 (in Russian).
2. Shcherbinina O. N., Popova S. S., Medvedeva N. G. Elektrokhimicheskoye modifitsirovaniye matrichnykh struktur na osnove svintsa kal'tsiyem [Electrochemical modification of matrix structures based on lead by calcium]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2009, vol. 182, no. 4, pp. 19–21 (in Russian).
3. Olshanskaya L. N., Popova S. S., Zakirova S. M. Vliyaniye prirody tret'yego komponeta na kineticheskiye zakonomernosti elektrokhimicheskogo formirovaniya splava Li-Al na alyuminiiii [Influence of the nature of the third component on the kinetic regularities of the electrochemical formation of Li-Al alloy on aluminum]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2000, vol. 36, no. 8, pp. 951–958 (in Russian).
4. Guterman V. E., Grigoriev V. P., Saenko O. E. Zaryadno-razryadnyye kharakteristiki litiy soderzhashchikh alyuminiyevykh splavov v nevodnykh rastvorakh. Vliyaniye legiruyushchikh komponentov na effektivnost' tsiklirovaniya litiya [Charging-discharging characteristics of lithium-containing aluminum alloys in non-aqueous solutions. Effect of alloying components on the efficiency of lithium cycling]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1994, vol. 30, no. 7, pp. 852–858 (in Russian).
5. Popova S. S., Olshanskaya L. N., Pominoва T. V. Vliyaniye prirody aniona na elektrokhimicheskuyu litizatsiyu grafita v atsetonitril'nykh rastvorakh [Influence of the anion nature on the electrochemical lithiation of graphite in acetonitrile solutions]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2002, vol. 38, no. 4, pp. 412–417 (in Russian).
6. Shluger M. A., Tok L. D. *Gal'vanicheskiye pokrytiya v mashinostroyenii*. Spravochnik : v 2 t. Pod red. M. A. Shlugera, L. D. Toka [Galvanic coatings in mechanical engineering : in 2 vols. Ed. by M. A. Shluger, L. D. Tok]. Moscow, Mashinostroyeniye, 1985, vol. 2, 248 p.
7. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya, 1967. 856 p. (in Russian).
8. Lyakisheva N. P. *Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem* : v 2 t. [Diagrams of the state of metallic systems : in 2 vol.] Moskow, Mashinostroyeniye, 1996, vol. 1, 992 p.
9. Kabanov B. N., Astakhov I. I., Kiseleva I. G. Vnedreniye – novoye napravleniye v izuchenii kinetiki elektrokhimicheskogo vydeleniya i rastvoreniya metallov [Introduction – a new direction in the study of kinetics of electrochemical separation and dissolution of metals]. *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaksiiy* [Kinetics of complex electrochemical reactions]. Moscow, Nauka, 1981, pp. 200–239 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Щербинина Оксана Николаевна** – кандидат химических наук, докторант, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Мобильный телефон: +7(962) 616-20-93, e-mail: schvabauer11@mail.ru

**Мурзагалиев Арман Навиллаевич** – кандидат технических наук, ведущий сотрудник, Когалымский филиал ООО «Буровая компания Евразия». Служебный тел.: +7(34667) 4-41-45, e-mail: kz-arman@mail.ru

**Попова Светлана Степановна** – доктор химических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: tep@techn.sstu.ru