

УДК 541.135

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТОДНОГО СИНТЕЗА СИСТЕМЫ Cu–Pb–Bi–Ca, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДА МЕТАЛЛ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

О. Н. Щербинина ✉, С. С. Попова

*Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.
413100, Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17*

✉ E-mail: schvabauer11@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.16 г.

Методом катодного внедрения получены матричные электроды на основе меди и свинца: CuBi, PbBi, CuPbBi, CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa, рентгенофазовым анализом и измерением потенциала в разомкнутой цепи идентифицирован их состав. Лазерным эмиссионным микроспектральным анализом определена глубина проникновения (% ед. мас.) катионов висмута, свинца и кальция в структуру исследуемых электродов.

Установлено влияние величины потенциала, концентрации электролита на кинетику и фазообразование при электрохимическом внедрении кальция в медь, свинец и катодно-синтезированные сплавы на их основе. Обнаружено увеличение скорости формирования твёрдых растворов α -CaCu, α -CaPb в ряду растворителей ДМФ>>ПК>ДМСО, обусловленное особенностями структуры и физико-химических свойств растворителей, различием во взаимодействии с компонентами раствора и материалами электродов.

Предложено экспериментальное доказательство зависимости активирующего эффекта третьего компонента (легирующие металлы Pb, Bi) от его природы, проявляющейся в повышении кинетических характеристик, увеличении эффективности и длительности циклирования, а также количества отдаваемой электродами ёмкости. Установлено, что наблюдаемый эффект обусловлен влиянием размера атомов легирующих металлов и типом возникающих дефектов на изменение свойств и структуры исходной матрицы меди и свинца и посредством этого на кинетику и механизм внедрения кальция в исследуемые сплавы.

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

PECULIARITIES OF THE KINETIC LAWS OF CATHODE SYNTHESIS OF THE Cu–Pb–Bi–Ca SYSTEM DESIGNED FOR USING AS AN ANODE OF A METAL-ION BATTERY

O. N. Scherbinina ✉, S. S. Popova

*Engel's Technological Institute (Branch)
of Gagarin State Technical University named after Gagarin Yu. A.
17, Svoboda Sq., Engel's, Saratov region, 413100, Russia*

✉ E-mail: schvabauer11@mail.ru

Received 19.09.16

Matrix electrodes based on copper and lead were obtained by cathode intercalation: CuBi, PbBi, CuPbBi, CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa, their composition being identified by means of X-ray diffraction analysis and open-circuit potential measurement. The laser emission micro-spectral analysis determines the depth of penetration (% of mass) of cations of bismuth, lead and calcium into the structure of the electrodes under study.

The influence of the potential value, the concentration of electrolyte on the kinetics and phase formation during the electrochemical intercalation of calcium into copper, lead and cathode-synthesized alloys on their basis has been established. An increase in the rate of the formation of solid solutions of α -CaCu, α -CaPb in the series of DMF >> PC > DMSO solvents due to the structural and physicochemical properties of the solvents, the difference in the interaction with the solution components and electrode materials was observed.

An experimental proving of the dependence of the activating effect of the third component (alloying metals Pb, Bi) on its nature is proposed, which makes itself evident in increasing the kinetic characteristics, increasing the efficiency and duration of cycling, and also the amount of capacity delivered by the electrodes. It has been found that the observed effect is due to the influence of the size of the atoms of the alloying metals and the type of possible defects on the properties and structure of the initial copper and lead matrix and, thereby, on the kinetics and mechanism of calcium intercalation into the alloys under study.

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

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-2-47-61

ВВЕДЕНИЕ

Поиск и разработка новых электродных материалов для положительных и отрицательных электродов ХИТ, повышение их коррозионной стойкости, механической прочности, срока службы и снижение объёма работ по обслуживанию таких устройств в настоящее время являются актуальной проблемой электрохимической энергетики.

Кальциевые источники тока заняли своё прочное положение среди современных энергоконверсионных устройств [1]. Кальций-ионные аккумуляторы, в которых электроды и электролит обладают проводимостью по ионам кальция, выгодно отличаются от литий-ионных аккумуляторов экономичностью, экологичностью и возможностью использования их для изготовления отечественного сырья. Кальциевые матричные электроды можно использовать в качестве катода и анода в зависимости от выбора компонентов сплава. Кальциевая технология позволяет делать электродные пластины более крепкими и тонкими и соответственно более виброустойчивыми. Легированные кальцием электродные пластины хорошо защищены от коррозии и перезаряда, обладают низким саморазрядом. Матричные кальциевые электроды можно использовать и в резервном исполнении. В настоящее время кальциевые сплавы получают металлургическим способом, что предполагает определённые сложности в технологии изготовления: наличие среды инертного газа, возможность дополнительного окисления кальция и повышенное шлакообразование в процессе термосинтеза.

Весьма перспективным для получения кальциевых сплавов может стать способ электрохимического (катодного) внедрения, позволяющий избежать формирования нежелательных примесей в структуре формирующегося сплава [2]. А введение третьего компонента (металла переходного ряда) в структуру материала электрода позволит повысить коэффициент использования кальция при циклировании и соответственно работоспособность и электрические характеристики источника тока [3]. Выявление роли легирующих добавок в структуре материала электродов является важной в теоретическом и экспериментальном плане задачей современной электрохимической науки и позволяет внести дополнительный вклад в развитие представлений о фазовых превращениях, кинетике и механизме твердофазных реакций в металлической матрице электродов, изготовленных из многокомпонентных сплавов металлов переходных рядов по методу катодного внедрения.

Метод катодного внедрения успешно апробирован учёными, разрабатывающими методику получения матричных тонкоплёночных электродов для

литиевых источников тока. Благодаря разработкам [4, 5] появились электроды из многокомпонентных сплавов, на которых обнаружена возможность осуществления процесса циклирования по литию. Это открыло возможности их использования в химических источниках плёночной конструкции.

В настоящее время известны исследования по изучению циклируемости матричных электродов на основе катодно-синтезированных сплавов по кальцию, обладающему потенциалом окисления-восстановления ($E_{Ca^{2+}/Ca^+} = -2.86$ В), близким по значению к потенциалу окисления-восстановления лития ($E_{Li^+/Li} = -3.04$ В) [4]. Интерес к исследованию системы Cu–Bi–Pb–Ca обусловлен способностью материалов на основе меди, в составе которых присутствуют металлы переходных рядов, при определённых условиях проявлять свойства оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Высокая ионная проводимость, способность к электрохимическому интеркалированию литием, высокий коэффициент диффузии ионов лития в этих системах позволяют использовать их в качестве катодного или анодного материалов литиевых аккумуляторов плёночной конструкции.

В настоящей работе проведено комплексное исследование влияния величины потенциала и длительности катодной поляризации, концентрации апротонного раствора $CaCl_2$, природы растворителя на кинетику и фазообразование при электрохимическом внедрении кальция в медь, свинец и интерметаллические соединения на их основе из апротонного раствора $CaCl_2$. Изучены структурные превращения в CuCa-, PbCa-, CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-электродах при циклировании в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служили: 1) медные (ГОСТ 859–2014) и свинцовые (ГОСТ 3778-2010) пластины толщиной 2000 и 1000 мкм соответственно, с содержанием основного металла 99.99%; 2) сплавы CuBi, PbBi, CuPbBi, полученные модифицированием меди и свинца висмутом и свинцом, а также катодно-синтезированные сплавы на основе меди и свинца с кальцием CuCa, PbCa, CuBiCa, PbBiCa, CuPbBiCa, полученные методом электрохимического внедрения. 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 по методике [6].

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

Получение CuCa-, PbCa-электродов осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциалах катодной поляризации от -2.0 до -3.0 В, шагом 0.1 В в апротонном растворе CaCl_2 в диапазоне концентраций от 0.027 до 0.36 моль/л.

Для установления влияния природы растворителя на кинетику фазообразования CuCa и PbCa сплавов катодное внедрение кальция проводили из 0.1 моль/л раствора CaCl_2 в демитилформамиде (ДМФ), пропиленкарбонате (ПК) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

На втором этапе в электроды из меди, свинца и электрохимически сформированные CuBi, PbBi, CuPbBi сплавы проводили внедрение кальция. Время каждого опыта составляло 1 час. Потенциалы электродов, формирующихся в водных растворах, контролировали с помощью водного хлоридсеребряного электрода, а в апротонном растворе CaCl_2 – относительно неводного хлоридсеребряного электрода, изготовленного по методике [7].

О формировании сплавов соответствующих составов судили по сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону с помощью метода бестоковой хронопотенциометрии. Присутствие свинца, висмута и кальция в структурах исследуемых матричных электродов определяли с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) 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 электродов проводили в диапазоне потенциалов от $+0.1$ до -3.0 В при скорости развёртки потенциала 80 мВ/с в растворе 0.1 моль/л CaCl_2 в ДМФ.

При гальваностатическом циклировании величина зарядных токов составляла: для PbBiCa-электрода – $2.9\text{--}2.5$ мА/см², для CuBiCa – $1.4\text{--}1.1$ мА/см², для CuPbBiCa – $0.2\text{--}0.4$ мА/см². Заряд электродов проводили в ячейке с 0.1 моль/л раствором CaCl_2 в ДМФ. Величина потенциала на электроде -2.6 В поддерживалась путём варьирования величины зарядного тока. Гальваностатические разрядные кривые получены при плотностях анодного тока i_p , равных 0.2; 0.1; 0.05; 0.025; 0.01 мА/см², в 0.1 моль/л растворе CaCl_2 в ДМФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Кинетика и фазообразование электрохимических сплавов CaCu и PbCu, синтезированных при катодной обработке медного и свинцового электродов в апротонном растворе CaCl_2

Комплексное исследование влияния величины потенциала, природы неводного растворителя, концентрации апротонного раствора хлорида кальция на кинетику и фазообразование электрохимических сплавов методом катодного внедрения показало, что в основе изучения закономерностей процесса внедрения металлов в электроды традиционно лежит анализ формы потенциостатических зависимостей [2].

Электрохимическое модифицирование медного электрода кальцием показало, что при формировании сплава полученные зависимости плотности тока от времени имеют вид, характерный для процесса внедрения, идущего с образованием твёрдого раствора кальция в меди, обусловленный сменой лимитирующей стадии в ходе процесса (рис. 1). Тот факт,

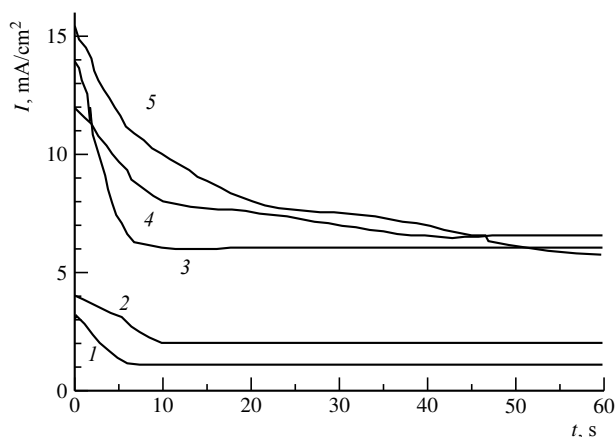


Рис. 1. Хроноамперограммы процесса внедрения Ca в медный электрод из 0.36 моль/л раствора CaCl_2 в ДМФ, ($-E_k$), В: 1 – 2.2; 2 – 2.4; 3 – 2.6; 4 – 2.8; 5 – 3.0

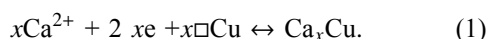
Fig. 1. Chronoamperograms of the process of Ca intercalation into the copper electrode from 0.36 mol/l solution of CaCl_2 in DMF, ($-E_k$), V: 1 – 2.2; 2 – 2.4; 3 – 2.6; 4 – 2.8; 5 – 3.0

Таблица 1 / Table 1

Значения потенциалов медного и свинцового электродов до ($E_{6/t}$) и после процесса поляризации (E_k) в 0.36 моль/л растворе CaCl_2
 The potentials of copper and lead electrodes before ($E_{6/t}$) and after the polarization process (E_k) in 0.36 mol/l solution of CaCl_2

Металл	$E_k, \text{В}$									
	-2.2		-2.4		-2.6		-2.8		-3.0	
	$E_{6/t}$	E_k	$E_{6/t}$	E_k	$E_{6/t}$	E_k	$E_{6/t}$	E_k	$E_{6/t}$	E_k
Cu	0.041±0.01	-1.25±0.01	0.041±0.01	-1.30±0.01	0.041±0.01	-1.35±0.01	0.041±0.01	-1.40±0.01	0.041±0.01	-1.50±0.01
Pb	-0.34±0.01	-1.40±0.01	-0.34±0.01	-1.50±0.01	-0.34±0.01	-1.60±0.01	-0.34±0.01	-1.70±0.01	-0.34±0.01	-1.75±0.01

что с течением времени плотность тока на электроде стремиться к нулю, указывает на установление фронта диффузии атомов кальция и его продвижение вглубь исследуемого электрода согласно реакции:



Свидетельством того, что процесс осуществляется путём катодного внедрения, является смещение величины потенциала поляризации в сторону более отрицательных значений после проведения процесса (табл. 1).

На начальном этапе формирования твёрдого раствора кальций-медь зависимость $i-t$ линеаризуется в координатах $i-\sqrt{t}$ (рис. 2). Излом на прямых $i-1/\sqrt{t}$ (рис. 3) согласно [2] указывает на замедленность диффузионной стадии процесса, свидетельствующий о сложном характере взаимодействия внедряющихся атомов кальция в решётку медного электрода. По мнению авторов [2], он связан с протеканием процессов в структуре медного электрода, характеризующихся формированием двух фаз с различным содержанием кальция. Результаты анализа диффузионных параметров процесса внедрения кальция (табл. 2) свидетельствуют о тенденции роста их значений с увеличением потенциала катодной обработки.

Плотность тока в момент включения поляризации, характеризующая скорость самого акта элект-

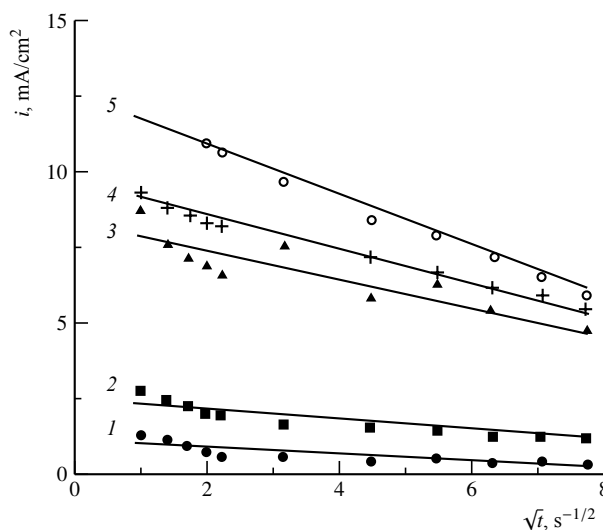


Рис. 2. Зависимость $i-\sqrt{t}$ для медного электрода в 0.36 моль/л растворе CaCl_2 в ДМФ, ($-E_k$), В: 1 - 2.2; 2 - 2.4; 3 - 2.6; 4 - 2.8; 5 - 3.0

Fig. 2. Dependence of $i-\sqrt{t}$ for a copper electrode in 0.36 mol/l solution of CaCl_2 in DMF, ($-E_k$), V: 1 - 2.2; 2 - 2.4; 3 - 2.6; 4 - 2.8; 5 - 3.0

трохимического внедрения, определялась экстраполяцией зависимости $i-\sqrt{t}$ на ось i . Рассчитанные по уравнению Коттрелла [2] значения произведений $C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}}$ удовлетворяют представлению о диффузионном контроле процесса внедрения кальция в медный электрод.

Таблица 2 / Table 2

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на меди и свинце в диапазоне потенциалов от -2.2 до -3.0 В в 0.36 моль/л растворе CaCl_2

Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on copper and lead in the potential range from -2.2 to -3.0 V in 0.36 mol/l solution of CaCl_2

Металл	Диффузионно-кинетические характеристики процесса	$E_k, \text{В}$				
		-2.2	-2.4	-2.6	-2.8	-3.0
Cu	$k_b, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	0.20±0.02	0.40±0.01	27.42±0.01	28.41±0.02	31.61±0.01
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^7, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	0.12±0.02	0.25±0.01	16.81±0.01	17.40±0.02	19.30±0.01
	$i_{(0)}, \text{mA/cm}^2$	2.0	3.0	8.5	10.2	13.5
Pb	$k_b, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	0.69±0.01	1.40±0.02	1.47±0.02	1.90±0.01	2.21±0.02
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^7, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1/2}$	0.63±0.01	1.29±0.02	1.35±0.02	1.74±0.01	2.03±0.02
	$i_{(0)}, \text{mA/cm}^2$	0.99	1.70	2.40	2.65	3.30

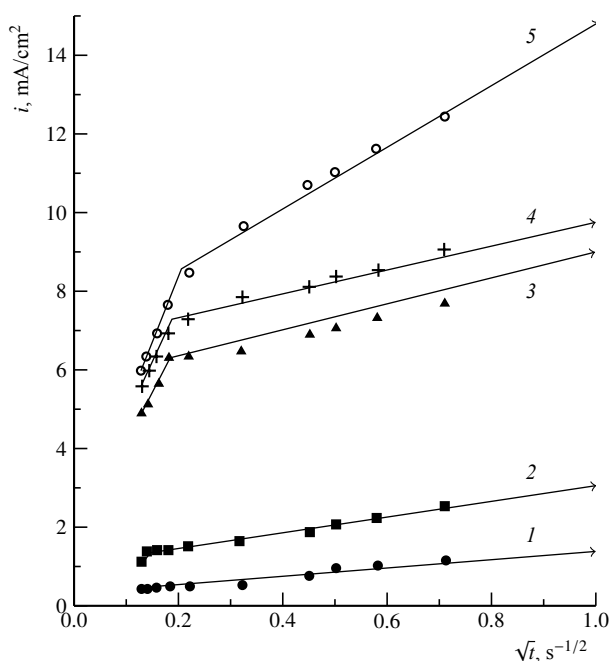


Рис. 3. Зависимость $i-1/\sqrt{t}$ для медного электрода в 0.36 моль/л растворе CaCl_2 в ДМФ, ($-E_k$), В: 1 – 2.2; 2 – 2.4; 3 – 2.6; 4 – 2.8; 5 – 3.0

Fig. 3. Dependence of $i-1/\sqrt{t}$ for a copper electrode in 0.36 mol/l solution of CaCl_2 in DMF, ($-E_k$), V: 1 – 2.2; 2 – 2.4; 3 – 2.6; 4 – 2.8; 5 – 3.0

Сравнительное исследование влияния природы растворителя на кинетику процесса фазообразования сплава CuCa в диметилформамидном (ДМФ), пропиленкарбонатном (ПК) и диметилсульфоксидном (ДМСО) растворах хлорида кальция показало, что величина сольватирующей способности растворителей возрастает в ряду $\text{ПК} < \text{ДМФ} < \text{ДМСО}$, следовательно, согласно [8] десольватация катионов наиболее легко должна происходить при внедрении кальция в медь из пропиленкарбонатного раствора. Однако, как показал анализ начальных участ-

ков потенциостатических кривых, полученных нами на медном электроде в растворе CaCl_2 в ДМФ, ПК и ДМСО, в координатах $i-1/\sqrt{t}$, $\Delta i/\Delta(i\sqrt{t})$ в растворе CaCl_2 в ДМФ составляет $1.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$, а в растворе CaCl_2 в ПК – $0.23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$, следовательно, на начальном этапе поляризации в растворе CaCl_2 в ПК процесс внедрения кальция в медь затруднён по сравнению с раствором на основе ДМФ (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Диффузионно-кинетические характеристики катодного процесса на меди при $E_k = -2.6$ В в 0.36 моль/л растворе CaCl_2 в разных растворителях

Diffusion-kinetic characteristics of the cathode process on copper at $E_k = -2.6$ V in 0.36 mol/l CaCl_2 solution in different solvents

Диффузионно-кинетические характеристики процесса	ДМФ	ПК	ДМСО
k_b , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	1.60 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.15 ± 0.01
$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^7$, $\text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	1.32 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.11 ± 0.01
$i_{(0)}$, mA/cm^2	8.5	5.0	3.5

Снижение суммарной скорости процесса катодного внедрения в ряду $\text{ДМФ} \gg \text{ПК} > \text{ДМСО}$, по нашему мнению, согласуется с увеличением вязкости, плотности и уменьшением электропроводности использованных растворителей в ряду $\text{ДМФ} \gg \text{ПК} > \text{ДМСО}$ [8]. Увеличение вязкости раствора приводит к снижению концентрации ионов кальция у поверхности электрода, что, в свою очередь, снижает скорость переноса в нём ионов Ca^{2+} к поверхности электрода. Таким образом, по своей электрохимической активности по отношению к меди растворители располагаются в ряд $\text{ДМФ} \gg \text{ПК} > \text{ДМСО}$. Согласно этому результату все последующие исследования были проведены в растворах на основе ДМФ.

Таблица 4 / Table 4

Диффузионно-кинетические характеристики процесса катодной обработки меди и свинца в растворе CaCl_2 различной концентрации при $E_k = -2.6$ В

Diffusion-kinetic characteristics of the process of cathode treatment of copper and lead in a solution of CaCl_2 of different concentrations at $E_k = -2.6$ V

Металл	Диффузионно-кинетические характеристики процесса	Концентрация, моль/л		
		0.027	0.10	0.36
Cu	k_b , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	8.0 ± 0.02	5.6 ± 0.01	12.9 ± 0.02
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^8$, $\text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	7.4 ± 0.02	5.1 ± 0.01	11.8 ± 0.02
	$i_{(0)}$, mA/cm^2	2.6	3.2	5.0
Pb	k_b , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	42.6 ± 0.01	1.2 ± 0.02	1.1 ± 0.01
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^8$, $\text{моль}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2}$	39.1 ± 0.01	1.1 ± 0.02	1.0 ± 0.01
	$i_{(0)}$, mA/cm^2	23.5	1.0	0.5

Исследования по влиянию концентрации раствора CaCl_2 в ДМФ на кинетику процесса катодного внедрения кальция (табл. 4) установили возрастание скорости роста слоя сплава с увеличением концентрации ионов Ca^{2+} в растворе от 0.027 до 0.36 моль/л, связанное с возрастанием доли ион-ионных взаимодействий, увеличением степени ассоциации и возможной перестройкой структуры раствора [9]. Это отражается на состоянии границы раствора электролита с электродом и, следовательно, на поведении внедряющихся атомов кальция. В растворе снижается концентрация свободных ионов кальция и их активность, что сопровождается уменьшением скорости электродного процесса.

Измерение импеданса CaCu -электрода установило, что годограф (рис. 4) образует несколько полуокружностей и отвечает модели адсорбции, согласно

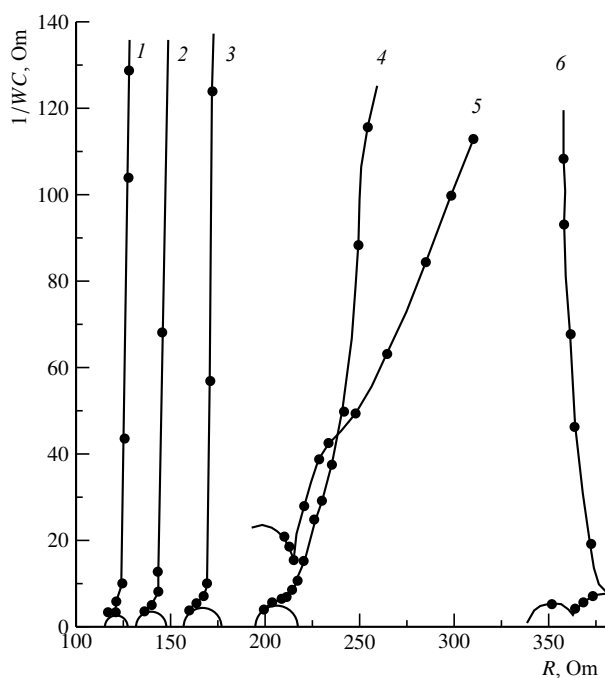
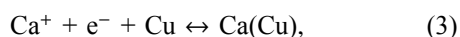
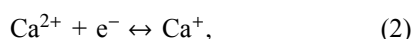


Рис. 4. Годограф импеданса CuCa -электрода в растворе 0.36 моль/л CaCl_2 при температурах, К: 1 – 273, 2 – 268, 3 – 263, 4 – 253, 5 – 243, 6 – 233

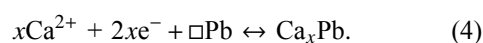
Fig. 4. The hodograph of the impedance of CuCa - electrode in a solution of 0.36 mol/l CaCl_2 at temperatures, K: 1 – 273, 2 – 268, 3 – 263, 4 – 253, 5 – 243, 6 – 233

которой частицы, проходящие через двойной адсорбционный слой, встраиваются в вакансии структуры электрода. Отклонение хода вертикальной линии от теоретически ожидаемой и разветвление диаграммы на две полуокружности объясняются стадийным протеканием реакции сплавообразования в структуре медного электрода:



т. е. стадии катодного внедрения кальция в решётку медного электрода предшествует накопление ионов кальция в поверхностном слое.

Аналогичные исследования по влиянию потенциала поляризации и концентрации раствора CaCl_2 на кинетику и механизм процесса формирования катодно-синтезированного сплава PbCa (см. табл. 2, 4) показали, что и в этом случае выполняются те же кинетические закономерности, что на медном электроде. Смещение бестокового потенциала электрода после катодной поляризации (см. табл. 1) в отрицательную сторону указывает на внедрение кальция в свинец, согласно реакции:



Обнаружено увеличение диффузионно-кинетических параметров процесса в исследованном интервале потенциалов от -2.2 до -3.0 В (см. табл. 2). Снижение величины k_b и $C_{\text{Ca}}\sqrt{D_{\text{Ca}}}$ с увеличением концентрации раствора (табл. 4), по нашему мнению, связано с влиянием Cl^- -аниона, участвующего в формировании хемосорбированных комплексов при адсорбции на поверхности исследуемого электрода, количество которых с ростом концентрации раствора возрастает и затрудняет процесс внедрения восстанавливаемых атомов кальция в структуру свинцового электрода.

Результатами лазерного микроанализа установлена высокая электрохимическая активность атомов кальция и интенсивное продвижение их в глубь как медного, так и свинцового электродов (табл. 5).

Таблица 5 / Table 5

Содержание кальция в структуре медного и свинцового электродов после их катодной обработки в 0.36 моль/л растворе CaCl_2 ($E_k = -2.6$ В) в течение 1 ч, %

Calcium content in the structure of copper and lead electrodes after their cathode treatment in 0.36 mol/l solution of CaCl_2 ($E_k = -2.6$ V) for 1 hour, %

Электрод	Глубина проникновения, мкм			
	145	185	210	230
Ca_xCu	15.4 ± 0.1	10.3 ± 0.4	9.7 ± 0.2	8.6 ± 0.2
Ca_xPb	45.7 ± 0.2	32.6 ± 0.2	15.3 ± 0.2	11.2 ± 0.2

Рентгенофазовый анализ определил формирование в заданных условиях эксперимента в структуре медного электрода твёрдого раствора $\alpha\text{-CuCa}$, в структуре Pb -электрода, кроме металлических фаз свинца и кальция, происходит формирование фазы твёрдого раствора $\alpha\text{-CaPb}$ и интерметаллического соединения Ca_2Pb (рис. 5).

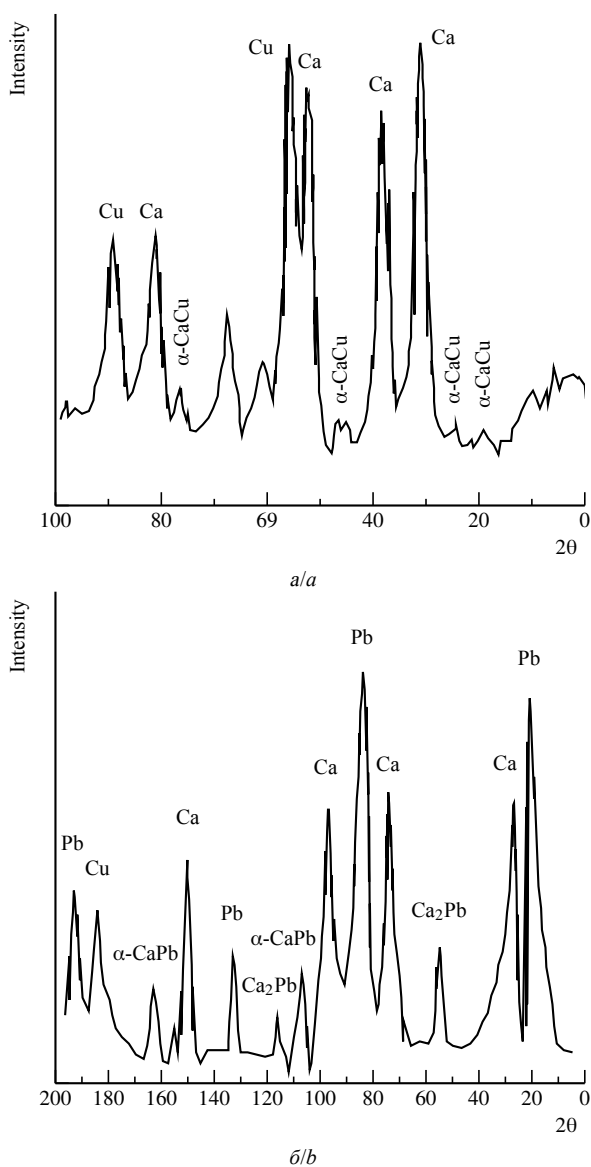
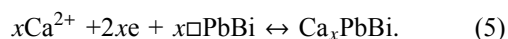


Рис. 5. Рентгенограмма CuCa- (а) и PbCa- (б) электродов, полученных путём катодной обработки меди и свинца в 0.1 моль/л растворе CaCl₂, E_к = -2.6 В

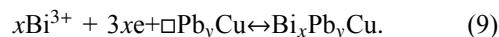
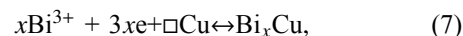
Fig. 5. Radiogram of CuCa- (a) and PbCa- (b) electrodes obtained by cathodic treatment of copper and lead in 0.1 mol/l CaCl₂ solution, E_к = -2.6 V

2. Кинетика и фазообразование катодно-синтезированных сплавов при внедрении кальция в интерметаллические соединения на основе меди и свинца из раствора соли CaCl₂

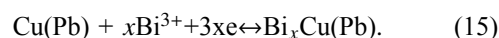
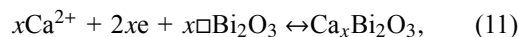
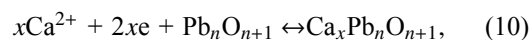
Механизм формирования твёрдых растворов и интерметаллических соединений в структуре матричных PbBi-, CuBi-, CuPbBi-электродов на основе меди и свинца, протекающих по вакансионному механизму, может быть представлен в виде реакций в твёрдой фазе [10]:



На первом (подготовительном) этапе:



На втором (определяющем) этапе:



Присутствие в матрице электродов кислородсодержащих фаз, различающихся по величине окислительно-восстановительного потенциала, способствует накоплению кальция в их структуре и повышению стабильности заряда. При этом наличие в составе материала электрода нескольких металлов переменной валентности, различающихся окислительно-восстановительной активностью, способствует формированию дефектной структуры, в которой облегчаются перенос заряженных частиц и их участие в акте внедрения и накопления в объёме реакционного слоя.

Исследование влияния концентрации (0.027, 0.1, 0.36 моль/л) раствора CaCl₂ и потенциала поляризации в диапазоне от -2.0 до -3.0 В на кинетику внедрения кальция в электроды CuBi и PbBi установило, что наиболее богатые кальцием фазы в сплавах Ca_xBiCu, Ca_xBiPb формируются согласно анализу диффузионно-кинетических параметров процесса при более отрицательных потенциалах, а наиболее стабильные во времени – при потенциале -2.6 В.

Бестоковый потенциал электродов (табл. 8) после процесса поляризации смещается в область более высоких отрицательных значений и линейно снижается со временем, что является характерным признаком образования твёрдого раствора в исследуемых электродах, сопровождающееся структурными изменениями в поверхностных слоях CuBi-, CuPbBi-электродов, вызванное внедрением кальция согласно реакциям (5)–(15).

С увеличением концентрации раствора CaCl₂ хронопотенциограммы электродов смещаются в более электроотрицательную область, что свидетельствует об увеличении количества внедрённого кальция. Скорость формирования сплавов Ca_xBiCu и Ca_xBiPb во всём диапазоне исследуемых потенциалов снижается по причине возрастания доли ионных взаимодействий, изменения поверхностного

потенциала растворителя и ориентации его молекул на поверхности электрода, обусловленное изменениями структуры раствора [9]. Сравнительный анализ влияния природы подложки электрода на скорость внедрения в него кальция показал наличие влияния предварительного электрохимического модифицирования структуры медного и свинцового электродов висмутом. Сопоставление величин диффузионно-кинетических параметров (табл. 6) процесса внедрения кальция указывает на то, что константа внедрения кальция в структуру медно-висмутового электрода превосходит эту величину для свинцово-висмутового электрода почти на два порядка. Это обусловлено тем, что висмут, внедрённый в медный электрод, создаёт в его структуре дислокации и дополнительные вакансии для продвижения и накопления кальция в больших количествах, чем в случае, когда висмут внедряли в свинцовый электрод.

Обнаруженный ускоряющий эффект Вi при введении в матрицу CuBi-электрода свинца связан с появлением кислородной подрешётки в структуре CuPbBi-электродов, создающей условия повышенной скорости диффузии кальция в виде дополнительных вакансий, о чём свидетельствуют значения величины константы внедрения (см. табл. 6) k_b .

Таблица 6 / Table 6

Влияние природы металла на диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в структуру электродов из 0.1 моль/л раствора CaCl₂ при $E_k = -2.6$ В

Influence of the nature of the metal on the diffusion-kinetic characteristics of the process of calcium intercalation into the structure of electrodes from 0.1 mol/l CaCl₂ solution at $E_k = -2.6$ V

Диффузионно-кинетические характеристики	Электрод				
	Cu	CuBi	CuPbBi	Pb	PbBi
k_b , мА·см ⁻² ·с ^{-1/2}	4.70 ± 0.02	17.60 ± 0.02	22.32 ± 0.01	14.57 ± 0.02	14.11 ± 0.01
$C_{Ca} \sqrt{D_{Ca}}$ моль·см ⁻² ·с ^{-1/2} · 10 ⁻⁷	1.10 ± 0.02	2.22 ± 0.02	4.21 ± 0.01	4.11 ± 0.02	5.8 ± 0.01
$i(0)$, мА·см ⁻²	22.0	6.8	20.1	15.0	9.0

Таким образом, висмут легко, без сколько-нибудь заметных затруднений встраивается в структуру как меди, так и свинца, и благодаря возможности электронных переходов Cu(I) ↔ Cu(II), Bi(II) ↔ Bi(III), Pb(II) ↔ Pb(IV) способен проникать в глубь электродов на значительную глубину в значительных количествах. Это позволяет рекомендовать метод катодного внедрения как эффективный и перспективный метод при разработке технологии получения кальциевых матричных электродов на основе меди, модифицированной свинцом и висмутом.

Результаты лазерного эмиссионного микроспектрального анализа (табл. 7) установили внедре-

ние и активное продвижение кальция в структуру матричных Cu-, CuBi-, CuPbBi-электродов.

Таблица 7 / Table 7

Процентное содержание кальция в Cu-, Pb-, CuBi-, PbBi-, CuPbBi-электродах после их катодной обработки в 0.1 моль / л растворе CaCl₂ при $E_k = -2.6$ В в течение 1 ч

The percentage of calcium in Cu-, Pb-, CuBi-, PbBi-, CuPbBi-electrodes after their cathode treatment in a 0.1 mol/l solution of CaCl₂ at $E_k = -2.6$ V for 1 hour

Электрод	Глубина проникновения, мкм			
	145	185	210	230
Ca _x Cu	11.2 ± 0.2	9.8 ± 0.2	8.3 ± 0.1	8.0 ± 0.1
Ca _x CuBi	17.3 ± 0.1	12.4 ± 0.1	10.1 ± 0.2	9.6 ± 0.2
Ca _x CuPbBi	46.2 ± 0.2	40.2 ± 0.2	26.4 ± 0.2	18.4 ± 0.2
Ca _x Pb	43.6 ± 0.1	31.9 ± 0.1	14.6 ± 0.1	10.3 ± 0.1
Ca _x PbBi	14.70 ± 0.2	10.20 ± 0.2	9.50 ± 0.3	8.40 ± 0.2

Таблица 8 / Table 8

Значения потенциалов Cu-, Pb-, CuBi-, PbBi- и CuPbBi-электродов до (E_0) и после (E_k) поляризации в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ при $E_k = -2.6$ В и времени поляризации 1 ч

The values of the immersion potential of Cu-, Pb-, CuBi-, PbBi-, and CuPbBi- electrodes before (E_0) and after (E_k) polarization in 0.1 mol/l CaCl₂ solution at $E_k = -2.6$ V and the polarization time 1 hour

Потенциал, В	Электрод				
	Cu	CuBi	CuPbBi	Pb	PbBi
E_0	+0.41 ± 0.01	-0.45 ± 0.02	-0.38 ± 0.02	-0.84 ± 0.02	-0.66 ± 0.02
E_k	-0.51 ± 0.01	-0.95 ± 0.02	-0.72 ± 0.02	-0.97 ± 0.02	-0.93 ± 0.02

Рентгеноструктурный анализ обнаружил в структуре CuBiCa-электрода формирование металлических фаз Cu и Bi, сложных оксидных систем α-Vi₂O₃, β-Vi₂O₃, Cu₂O, твёрдого раствора CaBi и интерметаллического соединения Ca₃Vi₂. В структуре CuPbBiCa-электрода присутствуют металлические фазы Cu, Bi Pb, твёрдый раствор CaBi, интерметаллиды Ca₃Vi₂, Ca₂Pb, оксиды различного стехиометрического состава PbO, Pb₂O₃, Pb₃O₄, α-Vi₂O₃, β-Vi₂O₃, Vi₁₂PbO₂₀, CuVi₂O₄, Cu₆PbO₈.

В структуре PbBi-электрода формируется интерметаллид и твёрдый раствор кальция α-CaBi, Ca₂Pb, металлические фазы Pb, Bi, Ca, оксиды висмута и свинца: PbO, Pb₂O₃, Pb₃O₄; α-Vi₂O₃, β-Vi₂O₃, δ-Vi₂O₃, Vi₁₂PbO₂₀.

3. Структурные превращения в CuBiCa-, PbBiCa-, CuPbBiCa-электродах при циклировании в потенциодинамическом режиме

С целью изучения влияния модифицирующих добавок (свинца, висмута) в структуре медного и свинцового электродов проведены исследования на циклируемость CuCa-, PbCa-, PbBiCa-, CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов по кальцию, степень обрати-

мости их работы и коэффициент использования потенциалопределяющего компонента.

По наличию пиков и площадок на циклических потенциодинамических (ЦПДК) i - E -кривых определяли состав продуктов, их количество и устойчивость в процессе электрохимических превращений.

Сравнительный анализ результатов по циклированию CuCa-, CuBiCa-и CuPbBiCa-электродов 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. 6–8). В интервале потенциалов -3.0 до $+0.1$ В ход ЦПДК характеризуется наличием ожидаемых изломов и минимумов, исходя из результата рентгенофазового анализа, идентифицировавшего формирование в структуре медного электрода в исследуемом

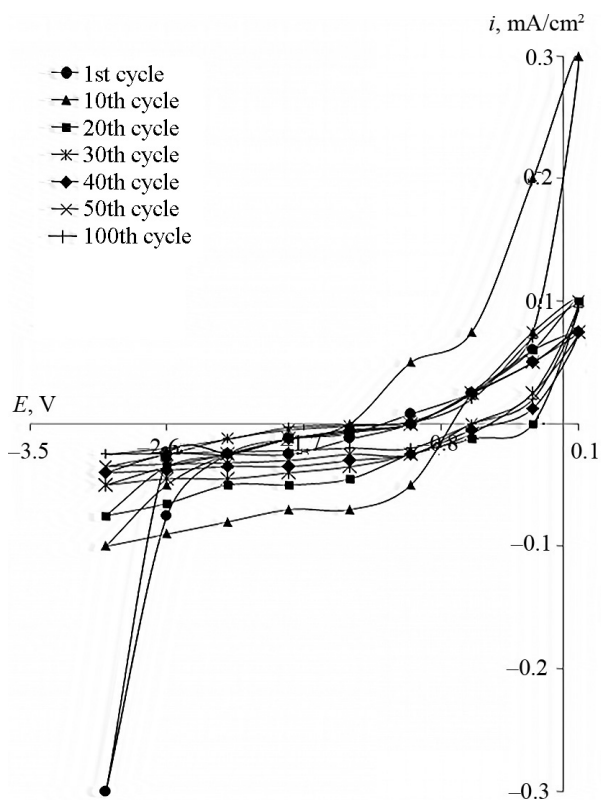


Рис. 6. ЦПДК CuCa-электрода в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ на различных циклах

Fig. 6. ZPDK CuCa-electrode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂ on difficult cycles

интервале потенциалов фазы твёрдого раствора α -CaCu (см. рис. 5, а). При этом ЦПДК прямого и обратного хода мало различаются по величинам тока.

Введение в матрицу CuCa-электрода висмута (см. рис. 7), приводит к резкому возрастанию плотности тока в анодной и катодной областях потенциа-

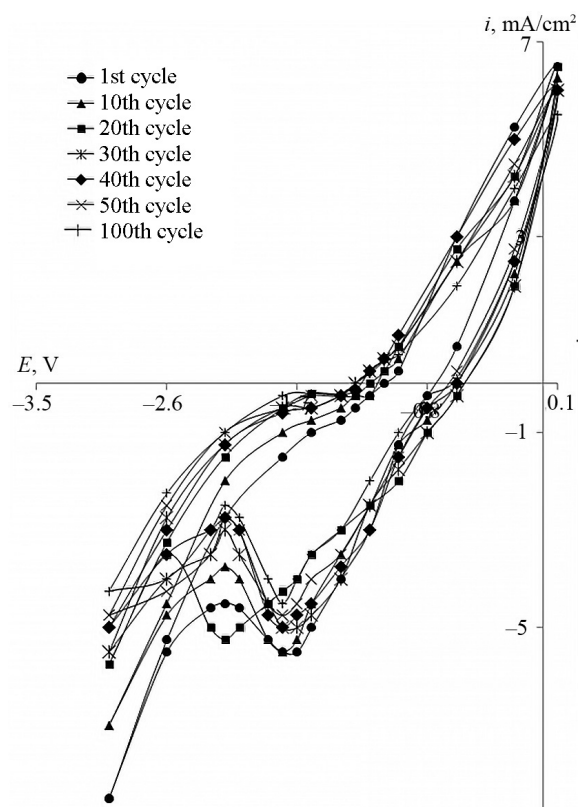


Рис. 7. ЦПДК CuBiCa-электрода в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ на различных циклах

Fig. 7. ZPDK CuBiCa-electrode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂ on difficult cycles

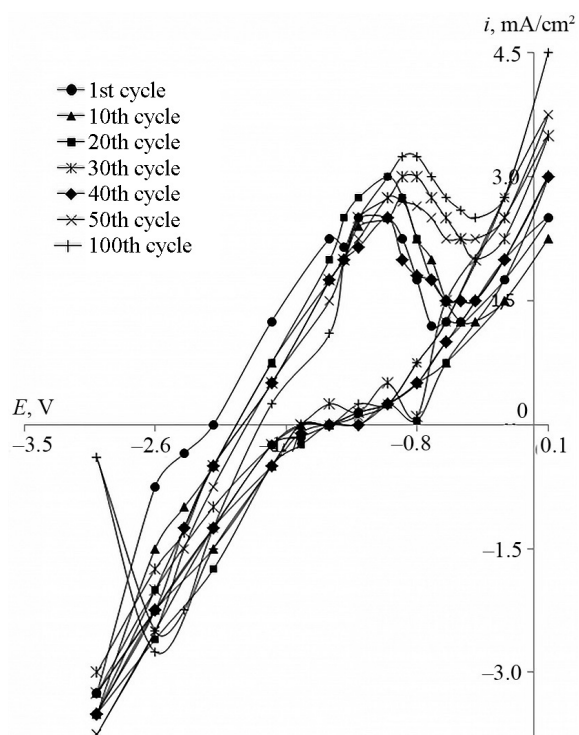


Рис. 8. ЦПДК CuPbBiCa-электрода в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ на различных циклах

Fig. 8. ZPDK CuPbBiCa-electrode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂ on difficult cycles

лов – 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. 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) фаз, формирующихся в составе электрода.

Введение свинца в CuBiCa-электрод (см. рис. 8) приводит к смещению области потенциалов процесса циклирования из анодного режима в катодный: от величины ~ -0.6 В к диапазону $\sim -1.2 \dots -2.2$ В. Максимум тока при катодных потенциалах перерождается в слабовыраженный предельный ток и, напротив, чётко выражен в области анодной ветви ЦПДК. Это указывает на затруднённую твердофазных превращений в структуре CuPbBiCa-электрода в результате заполнения части дефектов атомами свинца.

Ёмкость CuBiCa-электрода существенно превосходит величину ёмкости CuCa-электрода (табл. 9). После 20 циклов ёмкость электродов стабилизируется и составляет в среднем для CuBiCa-электрода 85 ± 10 мКл/см²; для CuPbBiCa-электрода

Таблица 9 / Table 9

Изменение ёмкости Q электродов на основе меди и свинца при циклировании в потенциодинамическом режиме в 0.1 моль/л растворе CaCl₂, мКл/см²

The change in the capacity Q of copper and lead electrodes during cycling in potentiodynamic mode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂, mC/cm²

Электрод	Величина разрядной ёмкости в зависимости от цикла						
	Q ₁	Q ₁₀	Q ₂₀	Q ₃₀	Q ₄₀	Q ₅₀	Q ₇₀
CuCa	1.6	3.3	1.3	1.1	1.0	1.1	1.0
PbCa	5.8	4.1	3.8	3.2	3.2	3.0	2.6
CuBiCa	127.2	103.4	94.1	88.0	96.0	85.4	74.9
PbBiCa	1.65	1.5	1.0	0.9	0.9	0.8	0.78
CuPbBiCa	45.25	39.6	46.0	51.4	44.4	57.4	61.0

до 70-го цикла – 46 ± 10 мКл/см² и далее заметно возрастает, приближаясь к ёмкости CuBiCa-электрода. Введение свинца в CuBiCa-электрод приводит к заметному снижению ёмкости на начальных циклах, однако к 100-му циклу величины ёмкости CuPbBiCa- и CuBiCa-электродов сближаются. Это видно из сопоставления хода ЦПДК по мере увеличения количества снятых циклов (см. рис. 7, 8). Изменение плотности тока при циклировании согласно [3] объясняется затруднённой или облегченной кристаллиза-

ционно-химической стадии формирования интерметаллидов вследствие снижения или увеличения концентрации дефектов потенциалоопределяющего металла в структуре электрода.

Для электродов на свинцовой основе также обнаружена хорошая воспроизводимость токовой нагрузки в ходе циклирования. С десятого цикла ток в анодной области в случае PbCa-электрода не превышает 0.2 мА/см² (при $E = +0.1$ В), при последующем циклировании снижается незначительно и на сотом цикле составляет 0.13 мА/см². Ход ЦПДК хорошо воспроизводится от цикла к циклу. Две волны плотности тока в катодной области ($-0.8 \dots -3.0$ В) согласно результатам рентгенофазового анализа обусловлены протеканием двух реакций: формированием твёрдого раствора кальция в свинце и интерметаллического соединения.

При потенциале –2.6 В в катодной области наблюдается пик тока, свидетельствующий о формировании соединений внедрения кальция в структуру свинцового электрода.

Сравнительный анализ ЦПДК на PbCa- и PbBiCa-электродах (рис. 9, 10) свидетельствует о снижении скорости формирования соединений кальция и отдаваемой электродами разрядной ёмкости (табл. 9) в катодном и анодном полуциклах при введении в свинцовую матрицу висмута в процессе циклирования после 10-го цикла. Для электродов на свинцовой основе наблюдается общая закономерность: с десятого цикла ток в анодной области заметно снижается и колеблется в области установившихся значений до сотого цикла (см. табл. 9).

Ёмкость PbCa-, PbBiCa-электродов на 1–2 порядка ниже по сравнению с CuCa-, CuBiCa-электродами. Активирующее 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.

4. Структурные превращения в PbBiCa-, CuBiCa-, CuPbBiCa-электродах при циклировании в гальваностатическом режиме

Исследование обратимости PbBiCa-, CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов в режиме гальваностатического циклирования показало, что процесс разряда CuBiCa-электрода в растворе CaCl₂ при увеличении плотности тока от 0.01 до 0.05 мА/см², сопровождается уменьшением времени разряда до потенциала $E = -0.5$ В и смещением потенциала разрядной

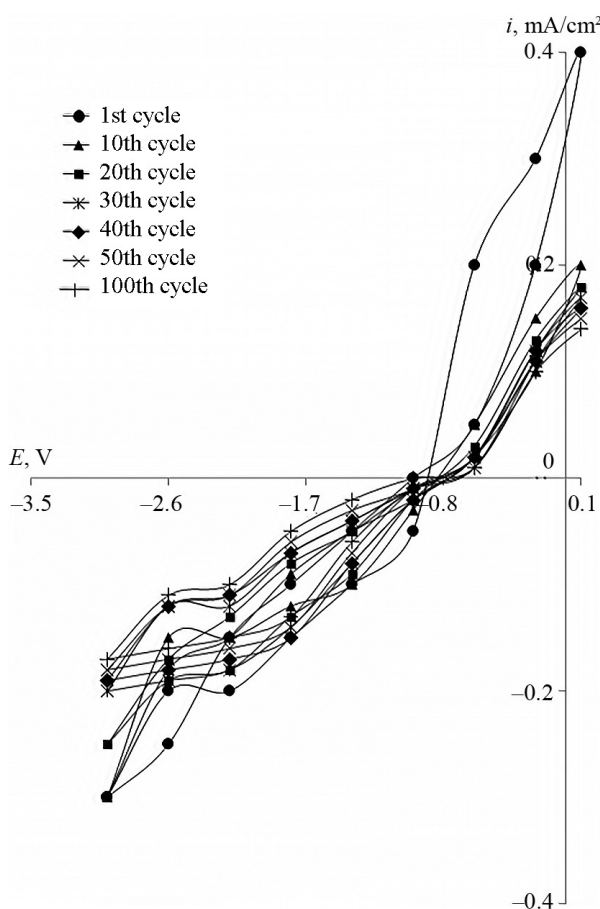


Рис. 9. ЦПДК PbCa-электрода в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ на различных циклах

Fig. 9. ZPDK PbCa-electrode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂ on difficult cycles

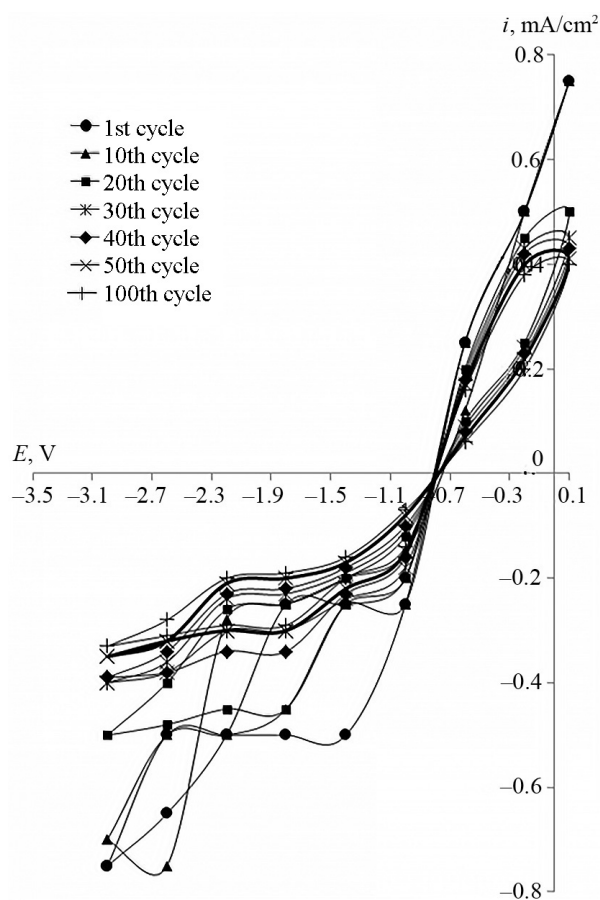


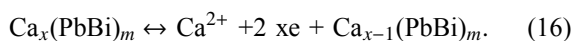
Рис. 10. ЦПДК PbBiCa-электрода в 0.1 моль/л растворе CaCl₂ на различных циклах

Fig. 10. ZPDK PbBiCa-electrode in 0.1 mol/l solution of CaCl₂ on difficult cycles

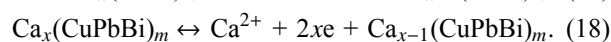
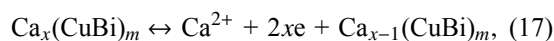
площадки в область менее отрицательных значений. Характер спада потенциала указывает на формирование в процессе разряда на поверхности электрода твёрдого раствора Ca(BiPb) кальция в материале электрода.

Для электрода из трёхкомпонентного сплава PbBiCa величина плотности зарядного тока i_z лежит в диапазоне значений 2.9–2.5 мА/см²; для CuBiCa-электрода – 1.4–1.1 мА/см².

В случае PbBiCa-электрода максимальное время разряда достигается при плотности разрядного тока 0.01 мА/см² и составляет ~1300 с; при $i_p = 0.05$ мА/см² оно сокращается до ~200 с, при $i_p = 0.2$ мА/см² не превышает 60 с. Отмечено значительное смещение потенциала в анодную сторону уже в момент замыкания цепи, согласующееся со схемой анодного растворения кальция согласно уравнениям (17), (18) и результатом рентгенофазового анализа:



Это уравнение справедливо и для CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов:



Известно, что формирование твёрдых растворов в поверхностном слое электродов и присутствие оксидных фаз затрудняют переход катионов, в данном случае Ca²⁺, в приэлектродный слой электролита. Скорость разряда электрода на свинцовой основе много ниже, чем на медной, и связана с повышением количества вакансионных мест для внедрения кальция в структуру CuPbBiCa-электрода.

В этой связи зарядно-разрядные характеристики многокомпонентных CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов на медной основе были исследованы в режиме гальваностатического циклирования.

Заряд CuBiCa-электрода (рис. 11) проводили в области потенциалов от –0.6 до –2.6 В, которое поддерживалось на электроде путём периодического снижения плотности зарядного тока от 1.4

до 1.1 mA/cm^2 . Выход на $E = -2.6 \text{ V}$ в случае CuBiCa-электрода достигается через $\sim 40 \text{ c}$, а в случае CuPbBiCa-электрода – через 100 c (рис. 12).

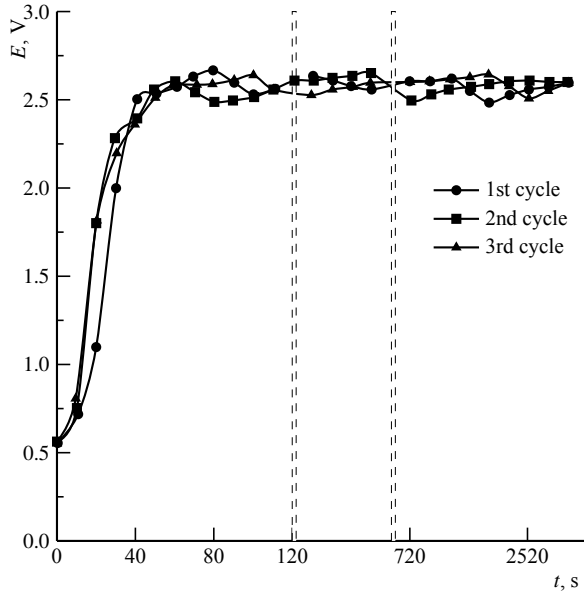


Рис. 11. Зарядные кривые CuBiCa-электрода после разряда его плотностью тока $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ до потенциала $E = -0.6 \text{ V}$

Fig. 11. Charging curves of CuBiCa electrode after discharge with current density $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ to the potential $E = -0.6 \text{ V}$

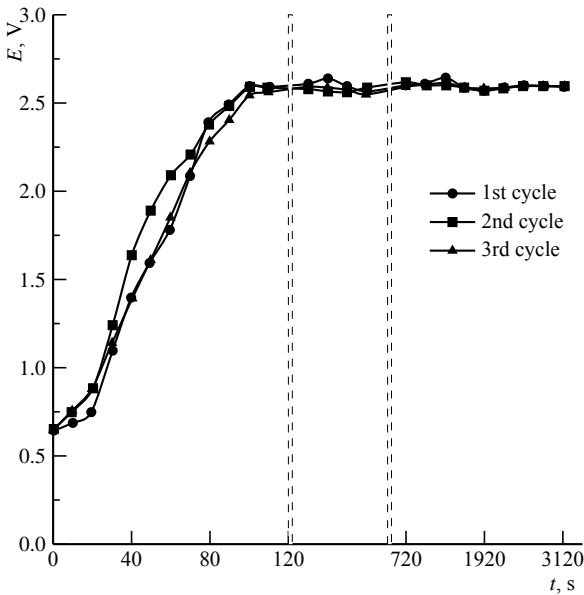


Рис. 12. Зарядные кривые CuPbBiCa-электрода при $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$; $i_s = 0.2-0.4 \text{ mA/cm}^2$

Fig. 12. Charge curves CuPbBiCa of the electrode at $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$; $i_s = 0.2-0.4 \text{ mA/cm}^2$

На разрядных кривых CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов (рис. 13, 14 соответственно) наблюдаются задержки потенциала, свидетельствующие о формировании в структуре этих электродов фаз переменного состава, что согласуется с результатами

рентгенофазового анализа. Исследование обратимости CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов в режиме гальваностатического циклирования установило, что в обоих случаях происходит разработка структуры электрода и увеличение количества внедряющегося кальция от 1-го к 3-му циклу. Последующее циклирование сопровождается закономерным уменьшением времени заряда и отдаваемой электродами ёмкости (табл. 10). Увеличение числа циклов приводит к росту поляризации электродов в начальный момент процесса разряда.

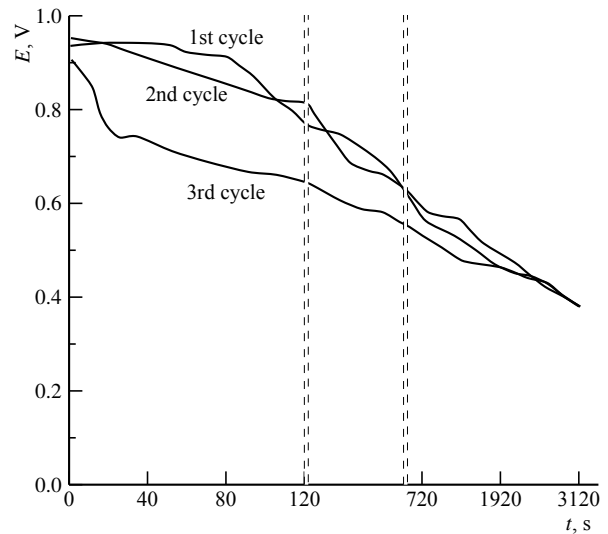


Рис. 13. Разрядные кривые CuBiCa-электрода при величине тока разряда $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ после заряда до потенциала -2.6 V

Fig. 13. Discharge curves of CuBiCa- electrode at $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ after a charge of up to -2.6 V

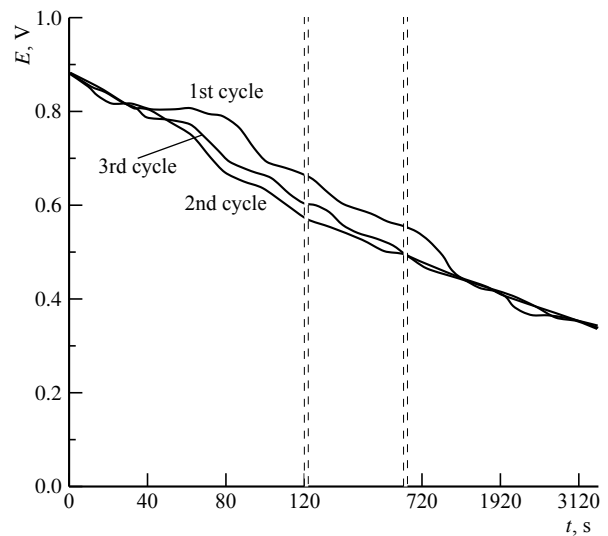


Рис. 14. Разрядные кривые CuPbBiCa-электрода при величине тока разряда $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ после заряда до потенциала -2.6 V

Fig. 14. Discharge curves of CuPbBiCa-electrode at $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$, after a charge of up to -2.6 V

Таблица 10 / Table 10

Сравнительные характеристики процесса гальваностатического разряда CuBiCa-, CuPbBiCa-электродов в 0.1 моль/л растворе CaCl₂

Comparative characteristics of the process of galvanostatic discharge of CuBiCa-, CuPbBiCa- electrodes in 0.1 mol/l CaCl₂ solution

№ п/п цикла	Электрод	Потенциал разряда E, В	Время разряда t_p , с	Ёмкость Q, мКл/см ²
1	CuBiCa	-0.56	3120	128.2
	CuPbBiCa	-0.66	2950	145.3
10	CuBiCa	-0.56	3120	102.4
	CuPbBiCa	-0.67	2900	139.6
20	CuBiCa	-0.56	3100	95.1
	CuPbBiCa	-0.66	2720	136.0
30	CuBiCa	-0.57	2900	89.0
	CuPbBiCa	-0.65	2900	151.4
50	CuBiCa	-0.56	1750	97.0
	CuPbBiCa	-0.66	1420	44.4

В отличие от PbBiCa-электрода (рис. 14, 15) изменение потенциала CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов, их поляризуемость в процессе циклирования очень незначительны. Лучшей обратимостью согласно анализу разрядных кривых обладает CuPbBiCa-электрод.

Таким образом, в результате проведённых исследований для технологической проработки предлагаются CuPbBiCa-, CuBiCa-электроды с использованием разработанной методологии, основанной на применении метода электрохимического катодного внедрения. Ёмкость CuPbBiCa-электрода (см. табл. 10) при разряде до потенциала -0.6 В имеет

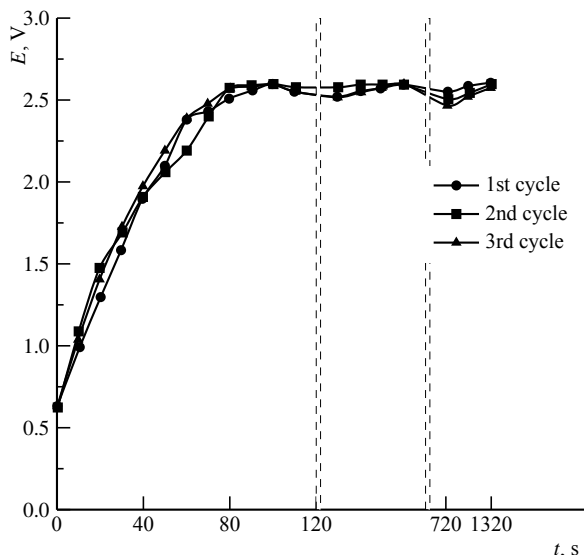


Рис. 15. Зарядные кривые PbBiCa-электрода при $i_p = 0.05$ mA/cm²; $i_3 = 2.9-2.5$ mA/cm²

Fig. 15. Charge curves PbBiCa of the electrode at $i_p = 0.05$ mA/cm²; $i_3 = 2.9-2.5$ mA/cm²

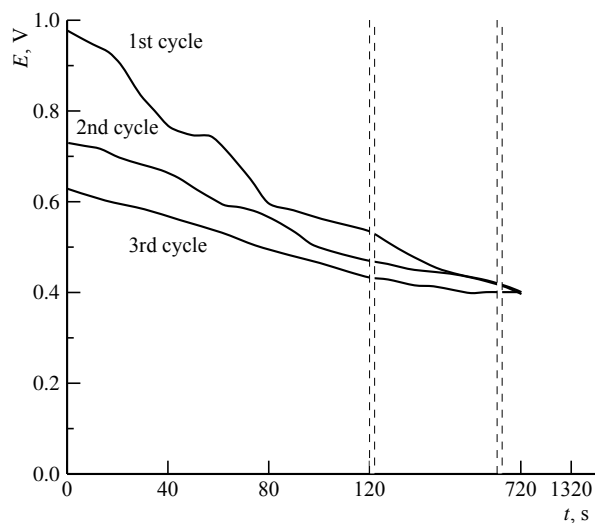


Рис. 16. Разрядные кривые PbBiCa-электрода при $i_p = 0.05$ mA/cm² после заряда до потенциала -2.6 В

Fig. 16. Discharge curves of PbBiCa- electrode at $i_p = 0.05$ mA/cm² after a charge of up to -2.6 V

высокое значение, однако после 30-го цикла начинает снижаться, после 50-го цикла влияние свинца в составе CuPbBiCa-электрода ослабевает, наблюдается превалирующее влияние окислительно-восстановительной пары CuBi по сравнению с парой PbBi.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Комплексное исследование влияния величины потенциала, концентрации электролита, природы растворителя на кинетику и фазообразование при электрохимическом внедрении кальция в медь и свинец установило, что процессу катодного внедрения кальция предшествует стадия разряда – ионизации с образованием ионов промежуточной валентности. Диффузия внедрившихся атомов в глубь медного и свинцового электродов обусловлена влиянием замедленной кристаллизационно-химической стадии. Показано, что диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения кальция в медный и свинцовый электроды можно варьировать в широких пределах, меняя потенциал и концентрацию ионов Ca²⁺ в растворе. Установлено, что наиболее стабильные фазы соединений кальция в структуре как медного, так и свинцового электродов формируются при потенциале поляризации -2.6 В в 0.1 моль/л растворе CaCl₂. Рентгенофазовый анализ медного и свинцового электродов, катодно-обработанных в растворе CaCl₂ в ДМФ, обнаружил в структуре меди твёрдый раствор α -CaCu, а в структуре свинца, фазы металлического свинца, кальция, твёрдого раствора α -CaPb и ИМС Ca₂Pb.

2. Впервые установлено, что увеличение скорости формирования твёрдых растворов α -CaCu, α -CaPb в ряду растворителей ДМФ»ПК>ДМСО обусловлено особенностями структуры и физико-химических свойств растворителей, различием во взаимодействии с компонентами раствора и материалами электродов. Хемосорбционное взаимодействие молекул растворителя с поверхностью исследуемых металлов приводит к изменению структуры двойного электрического слоя, энергетического состояния, заряда на границе металл-электролит, что влияет на скорость формирования вакантных мест и возникновение дислокаций в поверхностной кристаллической решётке меди и свинца и на процессы внедрения кальция в медную и свинцовую основы. Процессы десольватации кальция, химически связывающегося с металлом катода (медь, свинец), и диффузия его в глубь кристаллической решётки при формировании твёрдого раствора α -CaCu, α -CaPb и (или) интерметаллида, Ca_2Pb протекают более эффективно из растворов на основе ДМФ.

3. Исследование электрохимического внедрения кальция в ИМС на основе меди и свинца с висмутом и свинцом установило, что в структуре PbBiCa-электрода кроме Pb, Bi, Ca, α -CaBi, Ca_2Pb присутствуют оксиды: PbO , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 ; δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$. Найдено, что в матричных электродах на основе меди и её сплавов CuBi, CuPb, CuPbBi, полученных путём катодного внедрения висмута и соответственно свинца и висмута из водных растворов их солей, помимо Cu и Ca, твёрдых растворов α -CaCu, α -CaBi, интерметаллидов Ca_3Bi_2 , Ca_2Pb , присутствуют оксиды свинца и висмута различного стехиометрического состава Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , α - Bi_2O_3 , β - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$. Обнаружено, что при введении в состав свинцовой матрицы висмута (путём катодного внедрения висмута из водного раствора его соли) происходит значительное возрастание диффузионно-кинетических характеристик процесса внедрения кальция, а в случае медно-висмутового электрода – их снижение. Ускоряющий эффект Bi при модифицировании CuBi-электрода кальцием возрастает при введении в его состав свинца. Найдено, что присутствие в матрице электрода кислородсодержащих фаз, различающихся по величине окислительно-вос-

становительного потенциала, способствует накоплению кальция в электроде.

5. Предложено экспериментальное доказательство зависимости активирующего эффекта третьего компонента (легирующие металлы Pb, Bi) от его природы, который проявляется в увеличении эффективности и длительности циклирования и количества отдаваемой электродами ёмкости. Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен влиянием размера атомов легирующих металлов и типом возникающих дефектов на изменение свойств и структуры исходной матрицы меди и свинца и посредством этого на кинетику и механизм внедрения кальция в сплавы на основе меди и свинца. При модифицировании меди и свинца висмутом происходит искажение кристаллической решётки металла основы и формирование дополнительных вакансий и дефектов структуры, зон с повышенной скоростью диффузии кальция в случае электродов на свинцовой основе и с пониженной в случае электродов на медной основе.

6. Изучение закономерностей процессов катодного внедрения и анодного растворения кальция в матричных электродах на основе меди и свинца обнаружило, что появление кислородной подрешётки в структуре CuBiCa- и CuPbBiCa-электродов облегчает внедрение и накопление кальция благодаря наличию в составе материала электрода нескольких металлов переменной валентности, различающихся окислительно-восстановительной активностью и степенью влияния формирования дефектной структуры на процесс переноса заряженных частиц и их участие в акте внедрения и, как следствие, на их накопление в объёме реакционного слоя.

Впервые показано, что CuBiCa-, CuPbBiCa-электроды хорошо циклируются без заметного изменения ёмкостных характеристик. Возможность накопления значительного количества кальция в объёме электрода, его высокий стабильный отрицательный потенциал, как при циклировании, так и при хранении, позволяют предложить матричные электроды исследованных составов в качестве анодов металл-ионных аккумуляторов, циклируемых по ионам кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болотовский В. И., Вайсгант З. И. Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. 208 с.
2. 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.

3. Ольшанская Л. Н. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохим. энергетика. 2002. Т. 2, № 2. С. 66–78.
4. Лысенко О. Г., Попова С. С., Щербинина О. Н. Электрохимическое поведение свинца, модифицированного лантаном, в апротонных органических растворах хлорида кальция // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 41–43.

Особенности кинетических закономерностей катодного синтеза системы Cu–Pb–Bi–Ca, предназначенной для использования в качестве анода металл-ионного аккумулятора

5. Озерянская В. В., Гутерман В. Е., Григорьев В. П. Исследования фазовых превращений лития при интеркаляции и деинтеркаляции его на электродах из интерметаллических соединений алюминия // *Электрохимия*. 1999. Т. 35, № 2. С. 275–277.
6. Шлугер М. А., Тока 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. Гутерман В. Е., Григорьев В. П., Аверина Ю. В., Баженова Н. А. Особенности электрохимического фазообразования

в алюминиевом электроде в неводных средах // III совещание стран СНГ по ЛИТ: тез. докл. Екатеринбург: УРО РАН, 1994. С. 36.

9. Соловьева Н. Д., Целуйкин В. Н., Попова С. С. Взаимосвязь кинетики электрокристаллизации осадков сплава железо – никель со структурными превращениями в растворе // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2000. Т. 43, № 5. С. 20–23.
10. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

REFERENCES

1. Bolotovskiy V. I., Vaysgant Z. I. *Ekspluatatsiya, obsluzhivaniye i remont svintsovykh akkumulyatorov* [Operation, maintenance and repairing of lead batteries]. Leningrad, Energoatomizdat, Leningradskoye otdeleniye, 1988. 208 p. (in Russian).
2. 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]. In: *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsiy*. [Kinetics of complex electrochemical reactions], Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 200–239 (in Russian).
3. Ol'shanskaya L. N. Polozhitel'nyye elektrody dlya litiyevykh akkumulyatorov: problemy, napravleniya vybora [Positive electrodes for lithium batteries: problems, directions of choice]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2002, vol. 2, no. 2, pp. 66–78 (in Russian).
4. Lysenko O. G., Popova S. S., Shcherbinina O. N. Elektrokhimicheskoye povedeniye svintsya, modifitsirovannogo lantanom, v aprotionnykh organicheskikh rastvorakh khlorida kal'tsiya [Electrochemical behavior of lead modified with lanthanum in aprotic organic solutions of calcium chloride]. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, protection], 2010, no. 5, pp. 41–43 (in Russian).
5. Ozeranskaya V. V., Guterma V. Ye., Grigor'yev V. P. Issledovaniya fazovykh prevrashcheniy litiya pri interkalyatsii i deinterkalyatsii yego na elektrodakh iz intermetallicheskih soedineniy alyuminiya [Studies of phase transformations

of lithium during its intercalation and deintercalation on electrodes of intermetallic aluminum compounds]. *Elektrokhiimiya* [Electrochemistry], 1999, vol. 35, no. 2, pp. 275–277 (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 Publ., 1985, vol. 2, 248 p. (in Russian).
7. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. 856 p. (in Russian).
8. Guterma V. Ye., Grigor'yev V. P., Averina Yu. V., Bazhenova N. A. Osobnosti elektrokhimicheskogo fazoobrazovaniya v alyuminiyevom elektrode v nevodnykh sredakh [Peculiarities of electrochemical phase formation in an aluminum electrode in non-aqueous media]. *III soveshch. stran SNG po LIT: Tez. dokl.* [III conference of CIS countries on LIT: Theses of the reports]. Yekaterinburg, URO RAN, 1994, pp. 36 (in Russian).
9. Solov'yeva N. D., Tseluykin V. N., Popova S. S. Vzaимosvyaz' kinetiki elektrokristallizatsii osadkov splava zhelezo – nikel' so strukturnymi prevrashcheniyami v rastvore [Interrelation of kinetics of electrocrystallization of precipitates of the iron-nickel alloy with structural transformations in solution]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of universities. Chemistry and chemical technology], 2000, vol. 43, no. 5, pp. 20–23.
10. *Spravochnik po elektrokhimii. Pod red. A. M. Sukhotina* [A guide on electrochemistry. Ed. by A. M. Sukhotin]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 488 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Щербинина Оксана Николаевна – кандидат химических наук, докторант кафедры «Химические технологии», Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378) 19-37-48, e-mail: schvabauer11@mail.ru

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