

**О.Н. Щербинина, С.М. Закирова, А.Н. Мурзагалиев**

Оксана Николаевна Щербинина (✉), Светлана Михайловна Закирова, Арман Навиллаевич Мурзагалиев  
Кафедра «Химические технологии», Энгельсский Технологический институт (филиал)  
Саратовского Государственного технического университета, площадь Свободы 17, Энгельс,  
Российская Федерация, 413100  
e-mail: schvabauer11@mail.ru (✉), tep@techn.sstu.ru

### **ЦИКЛИРОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ В НИТРАТНОМ АПРОТОННОМ РАСТВОРЕ СОЛИ КАЛЬЦИЯ**

*Исследовано влияние соединений кальция в структуре медной матрицы, предварительно модифицированной металлами переходного ряда на циклируемость CuCa, CuBiCa, CuPbBiCa электродов в нитратном апротонном растворе соли кальция. Рентгенофазовым анализом определен состав формирующихся соединений кальция в структуре меди и электрохимических сплавов на ее основе.*

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

**O.N. Shcherbinina, S.M. Zakirova, A.N. Murzagaliev**

Oksana N. Shcherbinina (✉), Svetlana M. Zakirova, Arman N. Murzagaliev  
Department of Chemical Technology of Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical  
University of Saratov, Svoboda sq. 17, Engels, Russia, 413100  
e-mail: schvabauer11@mail.ru (✉), tep@techn.sstu.ru

### **CYCLIZATION OF MATRIX COPPER-BASED ELECTRODES IN NITRIC APROTIC SOLUTION OF CALCIUM SALT**

*Influence of calcium compounds in the structure of copper matrix preliminary modified with transition metals on the cyclization of CuCa, CuBiCa, CuPbBiCa electrodes in nitric aprotic solution of calcium salt was studied. The composition of forming calcium compounds in the copper structure and electrochemical copper-based alloys was found by X-ray analysis.*

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

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время проводится интенсивный поиск новых электродных материалов на основе сложных оксидов переходных металлов, имеющих высокую ионную проводимость по кислороду. В ходе таких исследований был накоплен обширный материал по влиянию замещения катионов переходных металлов, а также редкоземельных и щелочноземельных катионов на структуру и свойства синтезируемого соединения. Замещение трехвалентного редкоземельного катиона на двухвалентный металл приводит к образованию дефектов в кислородной подрешетке и, как след-

ствие, к увеличению ионной проводимости. В качестве двухвалентного металла можно использовать кальций, который является наиболее дешевым материалом. Свойства металлургических и электрохимических сплавов достаточно близки. В исследованиях [1] 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 щелочноземельного металла с металлом основы и его электрохимические свойства. Согласно исследованиям [2-3] определенный интерес вызывают

сплавы на основе меди, модифицированной металлами переходного ряда и щелочноземельным металлом кальцием, имеющие широкие перспективы в качестве электродного материала для ХИТ.

Целью настоящей работы явилось исследование структурных превращений, происходящих в процессе циклирования CuCa, CuBiCa, CuPbBiCa – электродов в нитратном апротонном растворе соли кальция в потенциодинамическом режиме.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CuBi и CuPbBi – электроды готовили путем катодного электровыделения переходных металлов висмута и свинца в структуре медного электрода (высокой степени чистоты 99,99%), в виде пластины толщиной 2000 мкм и рабочей поверхностью 1 см<sup>2</sup>. Катодную обработку меди осуществляли в 0,1 моль/л водных растворах солей соответствующих металлов в потенциостатическом режиме при потенциалах, близких к потенциалам электровыделения металлов (табл. 1).

Таблица 1

**Потенциалы катодной обработки Cu в 0,1 моль/л водных растворах солей металлов (относительно стандартного ХСЭ) и времени поляризации 1 ч**  
**Table 1. Potentials of Cu cathode processing in 0.1 mole/l aqueous solutions of metal salts (with respect to the standard silver chloride electrode) and polarization time of 1 h**

Выделяемый металл	Электролит	E <sub>к</sub> , В
свинец	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,35
висмут	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0,40

Катодную обработку Cu, CuBi, CuPbBi электродов в 0,1 моль/л растворе соли Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в диметилформамиде проводили при потенциале поляризации E<sub>к</sub> = -2,6 В в течение 3 ч. Все исследования проведены в трехэлектродной ячейке с разделенными фильтром Шотта анодным и катодным пространствами. Противозлектродом служили стержни из спектрально чистого графита. Для измерения потенциала в водных растворах использовали стандартный хлоридсеребряный электрод сравнения (E = 0,223 В при 20 °С). Неводный хлоридсеребряный электрод готовили на основе раствора CaCl<sub>2</sub> в ДМФ. Все электрохимические измерения проведены на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим прибором КСП-4. Температура проведения эксперимента составляла 20 °С. С целью изучения влияния модифицирующих добавок в структуре медного электрода на обратимость его работы и циклические потенциодинамические кривые (ЦПДК) при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от -3,0 до 0,1 В. Анализ поверхности сплавов осуществляли методом сканирующей зондовой мик-

роскопии. Рентгеноструктурный анализ осуществляли с помощью установки Дрон-3,0 в фильтрованном C<sub>0</sub>K<sub>α</sub> – излучении, сфокусированном по Бреггу-Брентано.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В проведенных нами ранее исследованиях [3] лазерным микроспектральным анализом определено содержание кальция и висмута в структуре меди (табл. 2). Рентгенофазовый анализ [3] обнаружил в электрохимическом сплаве CuPbBi помимо металлических фаз Bi и Pb, присутствие оксидов α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O и фазы состава Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>, Cu<sub>6</sub>PbO<sub>8</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В CuBi электроде этим же анализом зафиксированы: металлический Bi и фазы α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что при катодной обработке меди в водных растворах солей висмута и свинца в составе образующихся сплавов присутствует кислород [3].

Таблица 2

**Содержание кальция и висмута (масс., %) в меди после ее катодной обработки в 0,1 моль/л растворе Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в ДМФ (E<sub>к</sub> = -2,6 В)**

**Table 2. Calcium and bismuth percentage in copper after its cathode processing in 0.1 mole/l solution of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DMF (E<sub>к</sub> = -2.6 V)**

Глубина проникновения, мкм	145	185	210	230
Ca <sub>x</sub> Cu	11,2±0,1	9,8±0,4	8,3±0,1	8,0±0,2
Bi <sub>x</sub> Cu	44,2±0,1	11,5±0,4	7,2±0,1	-

В ранее проведенных нами исследованиях рентгеноструктурным анализом [4] идентифицирован твердый раствор α-Ca-Cu в структуре медного электрода, обработанного в апротонном растворе соли Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> методом катодного внедрения. В катодно-синтезированном сплаве CuBiCa помимо металлической фазы висмута и оксидов: α – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O присутствуют соединения CaBi и Ca<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>. В сплаве CuPbBiCa обнаружены фазы металлического свинца и висмута и оксидные соединения 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>, Cu<sub>2</sub>O, твердые растворы Ca<sub>2</sub>Pb, CaBi и интерметаллические соединения – Bi<sub>12</sub>PbO<sub>20</sub>, Cu<sub>6</sub>PbO<sub>8</sub>, CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Анализ циклических потенциодинамических кривых (рис. 1) обнаружил, что в случае сплава Cu-Ca скорость процесса катодного электровыделения – анодного растворения кальция в медной матрице к пятому циклу снижается, и, как следствие, снижается отдаваемая электродом емкость, как в катодном, так и в анодном полувольном. Модифицирование медной матрицы висмутом (рис. 2) увеличивает скорость процесса почти вдвое. Отмечено, что на пятом цикле происходит смещение катодной и анодной кривой в область более отрицательных значений потенциала. Отдаваемая

Cu-Bi-Ca электродом емкость в анодном полуцикле в шесть раз превышает емкость Cu-Ca электрода.

Такой ход кривых может указывать на увеличение содержания соединений кальция в матричной структуре медно-висмутового электрода при разработке структуры Cu-Bi-Ca – электрода от первого к пятому циклу, а также на структурные изменения, связанные с инъекцией вакансий. Известно, что присутствующий в структуре сплава кислород проявляет участие в межфазовых переходах, что способствует созданию стабильного механизма процесса катодного восстановления – анодного растворения кальция.

Введение в Cu-Bi матрицу свинца 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 Cu-Pb-Bi-Ca. Наблюдаемые на циклических потенциодинамических кривых Cu-Ca (рис. 1) и Cu-Bi-Ca (рис. 2) электродов пики и площадки смещены для Cu-Pb-Bi-Ca (рис. 3) электрода в область отрицательных значений потенциалов, что свидетельствует о формировании фаз, имеющих потенциал более отрицательный по значению, чем для фаз в Cu-Ca и Cu-Bi-Ca. В то же время скорость процесса восстановления и растворения кальция по сравнению с Cu-Bi-Ca – электродом снижается примерно втрое. Емкость на пятом цикле снижается по сравнению с первым. Подобный эффект связан с природой внедренных в медь металлов и особенностями структуры сплава Cu-Pb-Bi-Ca. Столь неоднозначное при циклировании поведение сплава Cu-Pb-Bi-Ca требует более детального изучения.

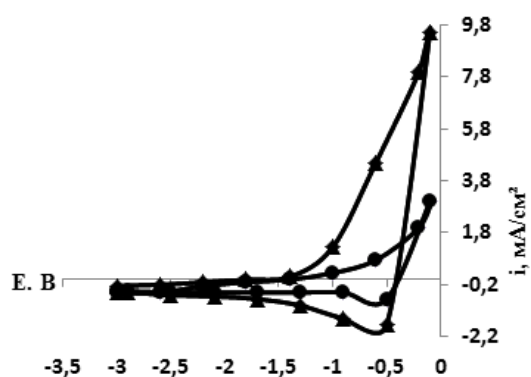


Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Ca электрода, полученные в 0,1 моль/л растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ,  $E_k = -2,6$  В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от  $-3,0$  до  $0,1$  В,  $\blacktriangle$  - 1 цикл,  $\bullet$  - 5 цикл  
Fig. 1. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Ca electrode obtained in 0.1 mole/l solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in DMF ( $E_k = -2.6$  V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range from  $-3.0$  to  $0.1$  V,  $\blacktriangle$  - the first cycle,  $\bullet$  - the fifth cycle

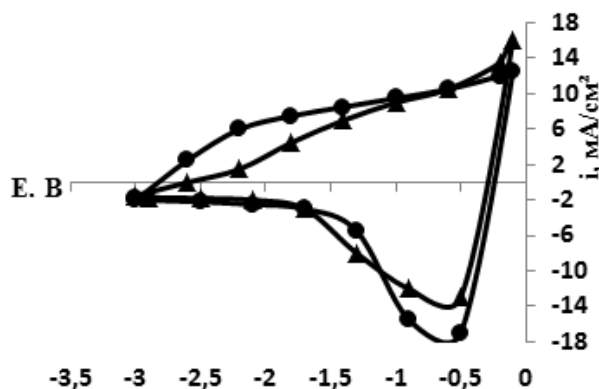


Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Bi-Ca электрода, полученные в 0,1 моль/л растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ,  $E_k = -2,6$  В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от  $-3,0$  до  $0,1$  В,  $\blacktriangle$  - 1 цикл,  $\bullet$  - 5 цикл  
Fig. 2. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Bi-Ca electrode obtained in 0.1 mole/l solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in DMF ( $E_k = -2.6$  V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range from  $-3.0$  to  $0.1$  V,  $\blacktriangle$  - the first cycle,  $\bullet$  - the fifth cycle

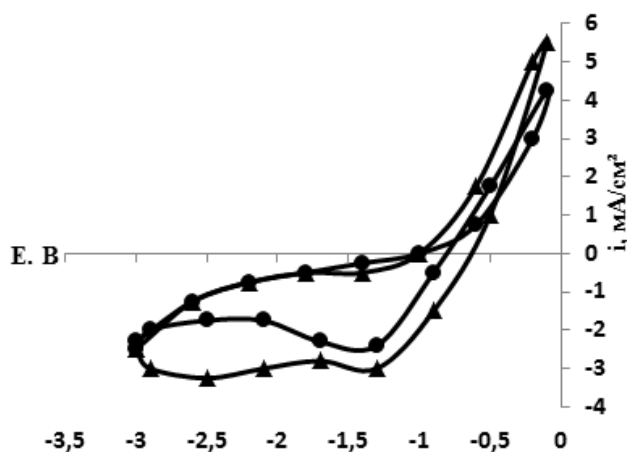


Рис. 3. Циклические потенциодинамические кривые Cu-Pb-Bi-Ca электрода, полученные в 0,1 моль/л растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ,  $E_k = -2,6$  В, при скорости развертки потенциала 80 мВ/с в области потенциалов от  $-3,0$  до  $0,1$  В,  $\blacktriangle$  - 1 цикл,  $\bullet$  - 5 цикл  
Fig. 3. Cyclic potentiodynamic curves of Cu-Pb-Bi-Ca electrode obtained in 0.1 mole/l solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in DMF ( $E_k = -2.6$  V) at the rate of potential sweep of 80 mV/sec in the potential range from  $-3.0$  to  $0.1$  V,  $\blacktriangle$  - the first cycle,  $\bullet$  - the fifth cycle

#### ВЫВОДЫ

Внедрение в структуру меди металлов переходного ряда (висмута и свинца) приводит к увеличению емкостных показателей Cu-Ca электрода. Модифицирование меди висмутом способствует увеличению скорости процесса в среднем вдвое, значительному возрастанию емкости Cu-Bi-Ca электрода и стабильности его работы в режиме циклирования. Введение в структуру меди двух металлов переходного ряда, таких как висмут и свинец, неоднозначно сказывается на электрохимическом поведении Cu-Pb-Bi-Ca электрода и требует более подробного изучения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Ольшанская Л.Н., Попова С.С., Закирова С.М.** // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 951 - 958.
2. **Шустова Н.Г.** Закономерности нанохимического структурирования при катодном внедрении бария и кальция в матричные электроды на основе сплавов системы Bi(Tl) – Pb – Cu. Дис....к.х.н. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. 213 с.
3. **Щербинина О.Н., Медведева Н.Г., Попова С.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 99 - 102.
4. **Мурзагалиев А.Н., Щербинина О.Н., Закирова С.М.** // Тр. междунар. Науч. – практич. конф. «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом». Новосибирск. 2016. Вып. 3. С. 108 -111.

## REFERENCES

1. **Olshanskaya L.N., Popova S.S., Zakirova S.M.** // Electrokhimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 951 – 958 (in Russian).
2. **Shustova N.G.** Regularities of nanochemical structuring in cathode barium and calcium intercalation into matrix electrodes based on Bi(Tl) – Pb – Cu alloys. Candidate dissertation on engineerind science. Saratov State Technical University. 2010. 213 p. (in Russian).
3. **Shcherbinina O.N., Medvedeva N.G., Popova S.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 99 – 102 (in Russian).
4. **Murzagaliev A.N., Shcherbinina O.N., Zakirova S.M.** // Proceedings of International Scientific-Practical Conference “Actual Problems of Technical Sciences in Russia and Abroad”. Novosibirsk. 2016. N 3. P. 108 – 111 (in Russian).

*Поступила в редакцию 29.02.2016*

*Принята к печати 25.03.2016*