

На правах рукописи

Трунов Алексей Михайлович

ОКСИДНЫЕ КИСЛОРОДНЫЕ КАТОДЫ ХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА

02.00.05 - Электрохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

AB 28.304

Диссертация является рукопись.

Работа выполнена в Одесском институте инженеров морского флота.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Львов Арлен Леонидович

доктор технических наук, профессор

Софронков Александр Наумович

доктор химических наук

Шембель Елена Моисеевна

Ведущая организация - Институт общей и неорганической химии АН Украины г. Киев.

Защита состоится " 9 " декабря 1993 г. на заседании специализированного ученого совета Д. 068.13.01 в Украинском государственном химико-технологическом университете 320640, Днепропетровск, пр. Гагарина 8, ауд. 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Украинского государственного химико-технологического университета, Днепропетровск, пр. Гагарина 8.

Автореферат разослан "20" *сентября* 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
к.х.н., доцент

Н.Р.Молчанова

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802705 (M)

АВ - 28.504

ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность проблемы. В последние годы среди многочисленных электрохимических систем, используемых при конструировании химических источников тока (ХИТ) различного назначения, внимание разработчиков всё чаще привлекают варианты с применением воздушных электродов. Обусловлено это тем, что подобные системы характеризуются высокой удельной энергией, простотой обслуживания, большой надежностью. Однако широкое применение кислородных систем, уже нашедших реализацию в специальных автономных энергоустановках, сдерживается дефицитностью и высокой стоимостью используемых электрокатализаторов (как правило, платина или серебро). Поэтому создание массовых ХИТ на основе воздушных электродов связывают с другими электрокатализаторами. Исследования в этой области объединяются в научно-техническое направление - разработка кислородных катодов для химических источников тока, не содержащих драгоценных металловых катализаторов. Реферируемая работа посвящена решению ряда научных проблем этого направления.

За более чем 150-летнюю историю изучения кислородных электродов исследователи неоднократно обращались к оксидным катализаторам. Анализ накопленного литературного материала показывает, что положительные результаты получаются в случае оксидных кобальтовых и марганцевых систем. Однако до последнего времени оставалось неясным, почему другие оксидные системы проявляют меньшую эффективность, каков в целом комплекс свойств, присущих оксидным электродам. Остаются малоизученными корреляционные отношения между физическими и электрохимическими свойствами оксидных систем в реакции ионизации кислорода, влияние катионного состава оксидного электрокатализатора на механизм этой реакции. Отсутствуют теоретические воззрения, позволяющие удовлетворительно объяснить комплекс наблюдаемых экспериментальных фактов по упомянутым вопросам.

Вместе с тем уже имеющийся экспериментальный материал по оксидным электрокатализаторам свидетельствует о их перспективности и целесообразности разработки оксидных катодов и испытания их в различных типах мощных ХИТ. Решение этой проблемы координировалось Республиканской комплексной программой "Химические источники тока и электрохимические преобразователи" на 1989-1990 гг. (раздел 05 "Разработать электрокатализаторы кислородных катодов для мощных

резервных источников тока, не содержащих драгметаллов"). Программа утверждена Постановлением Президиума АН УССР от 10.02.88 № 50.

Тема диссертации утверждена Советом Одесского института инженеров морского флота на заседании 1 декабря 1988 г. Номер госрегистрации О1860134585.

Цель работы. Принимая во внимание существенные преимущества оксидных систем, представлялось целесообразным провести цикл исследований, который позволил бы сформулировать научные принципы выбора электрокатализатора реакции ионизации кислорода, а затем реализовать эти принципы в решении практической задачи создания оксидных катодов для металл-кислородных электрохимических систем.

Такой цикл исследований был проведен и в нем можно выделить ряд этапов:

- систематизация литературных данных по использованию оксидных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода с целью выявления каких-либо закономерностей по связи электрохимической активности с катионным составом,

- изучение основных характеристических параметров процесса электровосстановления кислорода с использованием одной из оксидных систем, которая окажется наиболее перспективной по данным предыдущего этапа,

- систематизация данных и дополнение их при необходимости новыми исследованиями по физическим и физико-химическим свойствам выбранной оксидной системы с целью поиска корреляций между электрохимической активностью и свойствами твердого тела,

- объяснение полученных экспериментальных фактов и выявленных закономерностей с теоретических позиций, используя известные и новые модели процесса электровосстановления кислорода на оксидах и окисленных металлах,

- оптимизация условий синтеза оксидных электрокатализаторов с целью получения наиболее высоких значений их основных параметрических свойств (удельная поверхность и электропроводность),

- разработка основ технологии изготовления оксидных катодов и изучение комплекса их электрохимических свойств,

- испытание моделей различных ХИТ с оксидными катодами и выявление характерных особенностей их поведения.

Научная новизна работы состоит в том, что

- в результате анализа систематизированного литературного материала впервые для большой группы металлических электродов выяв-

лена зависимость ряда кинетических параметров электровосстановления кислорода от редокс-потенциала оксидных и гидроксидных форм этих металлов, а обнаруженные закономерности представлены в виде математических уравнений,

- в результате изучения процесса электровосстановления кислорода на гидрофобизированных катодах из дисперсных оксидов впервые сделан вывод об идентичности их кинетических параметров таковыми, наблюдаемым в случае металлических электродов (никель, платина, серебро и др.) и об общности рассматриваемого процесса на всех электродных материалах,

- в результате изучения данных, полученных с использованием импедансных методов, впервые сделан вывод в пользу замедленной стадии последующей гетерогенной химической реакции,

- впервые предложена новая модель электровосстановления молекулы кислорода с замедленной стадией последующей химической реакции окислительно-восстановительного типа, включающей участие группы поверхностных атомов электродного материала со свойствами кластера,

- впервые, используя вышеупомянутую модель, удалось объяснить весь известный комплекс экспериментальных данных с единых позиций и сформулировать принцип:

соотношение редокс-потенциалов кислородной системы и системы катионных форм оксида - определяющий фактор при выборе катализатора для кислородных катодов,

Практическое значение. Используя вышеприведенный принцип, получено научное обоснование выбора оксидного материала при разработке катодов электрохимических преобразователей химической энергии в электрическую, в частности, катодов на основе никель-кобальтовой шпинели для металл-кислородных ХИТ.

Важным результатом является разработка различных типов оксидных катодов и их испытание в разнообразных металл-кислородных системах.

Разработаны оксидные кислородные катоды, которые по удельным токовым характеристикам не уступают катодам с активаторами из драгоценных металлов. Реализованы плотности тока до 500 mA/cm^2 на оксидных катодах диаметром 200 мм при испытаниях в НИО "Квант" макетов алюминий-кислородных ХИТ.

Разработаны и испытаны макеты цинк-воздушных (ВЦ) и цинк-кислородных (КЦ) элементов с бифункциональными катодами. Достигнутый

уровень разработки макетов позволяет получать 10-кратную циклируемость при электрической подзарядке ВЦ-элементов и 100-кратную для ИЦ-элементов.

В итоге сделано заключение о целесообразности использования оксидных катодов в ХИТ, предназначенных для кратковременного действия в условиях отбора высокой удельной мощности.

На основании выносятся:

- изучены основы создания и использования оксидных катодов для химических источников тока различного типа
- механизм кислородных процессов на оксидных катодах
- экспериментальное обоснование возможности бифункциональной работы оксидных катодов в регенеративных ХИТ
- рекомендации по использованию оксидных катодов в различных ХИТ.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на V, VI и VII Всесоюзных конференциях по электрохимии (Москва 1975, 1982, Черновцы 1989), II Всесоюзное совещание по электрокатализу (Москва 1979), Всесоюзных конференциях по электрохимической энергетике (Москва 1979, 1989), Украинских республиканских конференциях по электрохимии (Черновцы 1980, Харьков 1984, Ужгород 1990).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 45 статей (в том числе 13 за последние 5 лет), 16 тезисов докладов на Всесоюзных и республиканских конференциях, получено 5 авторских свидетельств СССР.

Объем и структура работы. Диссертация содержит 139 машинописных страниц, в том числе 119 страниц текста и 23 рисунка. Текстовая часть состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы (54 наименования).

В первой главе "Различные оксидные системы как электрокатализаторы конвекции кислорода" излагается систематизированный литературный материал и его анализ.

Во второй главе "Электрохимические и физические свойства оксидных катодных материалов на основе системы Ni-Co-O" представлены экспериментальные результаты по изучению электровосстановления кислорода, проведено их сопоставление с рядом физических свойств выбранной оксидной системы.

В третьей главе "Механизм конвекции кислорода на оксидах и окисленных металлах" излагается суть модели электровосстановления молекулы кислорода в последующей стадии последующей химической

В четвертой главе "Некоторые свойства гидрофобных электродов на основе оксидов никеля и кобальта со структурой шпинели" представлены результаты оптимизации влияния технологических факторов на электрохимические характеристики оксидных катодов, приведены результаты испытаний нескольких типов гидрофобных оксидных катодов в различных видах металл-воздушных ХИТ с анодами из цинка, магния или алюминия.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ЛИТЕРАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
МАТЕРИАЛА ПО СОПОСТАВЛЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИК КИСЛОРОДНЫХ
ЭЛЕКТРОДОВ И РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ КАТИОННЫХ ФОРМ
ОКСИДНЫХ АКТИВАТОРОВ

В литературе по электровосстановлению кислорода описано большое число экспериментальных фактов, которые не получают объяснения с позиций распространенных теоретических моделей процесса этой реакции.

Например, в работе /5/ приведены результаты сопоставления данных по электровосстановлению кислорода на металлах (потенциал полуволны $\phi_{1/2}$, стационарный потенциал $\phi_{ст}$ и потенциала под током ϕ_j) с их редокс- потенциалом ϕ' , часть которых приведена на рис. 1 и 2. Математическая обработка данных приводит к выявлению уравнений:

$$\phi_{1/2} = -0.20 + 0.38 \phi' \quad (1)$$

$$\phi_j = -0.28 + 0.33 \phi' \quad (2)$$

$$\phi_{ст} = -0.08 + 0.37 \phi' \quad (3)$$

Приведенные данные взяты из монографии Томашова Н.Д. и публикации Хомутова Н.Е. (см. библиография /2/).

Обратим внимание на близость величины коэффициентов, получаемых для данных работ разных авторов, что свидетельствует о проявлении однотипного эффекта.

Аналогичные результаты получаются и при обработке данных для более ограниченного числа металлов. Например, для девяти и шести объектов из публикации Далахея Р., шести из публикации Соффера Д., шести из публикации Фабиана Х. (см. там же). Конечно, надежность количественных закономерностей в этих случаях несколько ниже. Однако качественно зависимость кинетических параметров от редокс-потенциала материала кислородного электрода остается идентичной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЫЯВЛЕНИЮ
ЗАМЕДЛЕННОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ
КИСЛОРОДА НА ОКСИДАХ И ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ
МЕТАЛЛОВ

Основным звеном любой теоретической модели процесса ионизации молекулы кислорода является предположение о замедленной стадии. К сожалению, в арсенале электрохимии имеется немного методов, которые позволяют непосредственно выявлять замедленные стадии. Поэтому распространены методы косвенного суждения о таких стадиях. Подобные методы основаны на интерпретации совпадения значений поляризационных наклонов, какие вытекают из теоретических моделей с той или иной предполагаемой замедленной стадией, и наклонов, наблюдаемых в экспериментах. Именно такие методы используются для обоснования существования стадии замедленного переноса первого или одного из последующих электронов в процессе ионизации молекулы кислорода. Соответствующие теоретические модели широко распространены в научной литературе по электровосстановлению кислорода.

Однако в активе экспериментальных данных, связанных с изучением этого явления, имеется большое число фактов, свидетельствующих о недостаточной корректности вышеупомянутого подхода. Например, обратим внимание на результаты обобщения автором данных ряда исследователей кинетики ионизации кислорода на углеродных материалах с разной дисперсностью (рис. 3). Как можно видеть, поляризационный наклон на подобных материалах уменьшается с 90 до 30 мВ по мере увеличения удельной поверхности. Обработка данных одной из работ, цитированных в /5/, для 10 образцов графита с различной дисперсностью дает выражение:

$$b = 49 \exp(-0.0008 S) \quad (4)$$

где S - удельная поверхность. Для данных по 18 образцам разного типа ~~с~~ получено выражение:

$$b = 60 \exp(-0.0007 S) \quad (5)$$

Данные для активных углей характеризуются группировкой в области значений от 35 до 55 мВ и описываются выражением:

$$b = 48 - 0.003 S \quad (6)$$

Представленные результаты обработки вряд ли можно связать с изменением механизма реакции, как это предлагается в цитированных работах. Более вероятно, что уменьшение наклона вызвано структурными

факторами.

Можно также отметить факт зависимости поляризационного наклона от времени термоокисления никель-кобальтового сплава /9/, (рис. 4). Сопоставление этих данных с результатами электронномикроскопических и потенциодинамических исследований состояния поверхности подобных объектов /28,29,36/ приводит к заключению о перво-степенном влиянии поверхностных оксидных структур на кинетику ионизации кислорода.

В связи с изложенным остро стоит вопрос об использовании других независимых методов выявления замедленной стадии, что позволит более определенно трактовать наблюдаемые явления.

В этом плане представляется перспективным метод импедансных исследований.

Действительно, если в качестве скорость-определяющей выступает стадия переноса электрона, то активное сопротивление $R_{(a)}$ электрохимического акта, как известно, описываемое соотношением

$$R_{(a)} = RT / (nFJ_0) \quad (7)$$

должно быть чрезвычайно высоким (порядка $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Это заключение следует из того, что процесс ионизации кислорода на металлических электродах по литературным данным характеризуется крайне низкими токами обмена J_0 (в пределах от 10^{-16} до 10^{-10} А/см^2). Кроме того должны отсутствовать зависимость активного сопротивления от частоты.

Однако анализ графической обработки частотной зависимости омической и емкостной составляющих приводит к выводу об отсутствии проявления этой стадии в экспериментах по ионизации кислорода на металлических электродах (никель, серебро /4,7/).

Действительно, несмотря на то, что сопротивление стадии диффузии должно быть на несколько порядков ниже (не более $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$), обнаруживается частотная зависимость, характерная именно для этой стадии (рис. 5).

Поскольку сопротивления перехода и диффузии находятся в последовательном соединении, то относительно низкие значения активного сопротивления и его частотная зависимость позволяют утверждать, что в процессе ионизации кислорода на металлах скорость перехода первого или какого-либо последующего электрона (собственно электрохимическая стадия) не определяет кинетику и соответственно ток обмена.

В связи с этим внимание следует обратить на другие модели.

частности, вариант с замедленной стадией гетерогенной химической реакции. К сожалению, из-за крайне низких значений константы скорости электровосстановления кислорода сопротивление химической реакции не удается наблюдать даже в области инфранизких частот /3/. Однако, как известно, имеются другие признаки, по которым можно идентифицировать электрохимический процесс с замедленной стадией гетерогенной химической реакции. Во-первых, это значительная асимметрия анодной и катодной поляризационных кривых. Во-вторых, очень быстрое достижение предельного тока на одной из таких кривых. Если химическая стадия предшествует стадии переноса электрона, то предельный ток быстро достигается на катодной ветви. При противоположном соотношении стадий подобный эффект отмечается на анодной ветви.

При изучении анодно-катодной поляризации газодиффузионных кислородных катодов на основе сложных оксидов /16/ автором было обращено внимание на своеобразный вид поляризационных кривых: на анодной ветви в отличие от катодной довольно быстро достигается нечетко выраженный предельный ток, распространяющийся вплоть до потенциалов выделения кислорода (рис. 6). Интервал между стационарным кислородным потенциалом и потенциалом выделения кислорода составляет величину более 0,6 В. Такое значительное различие потенциалов, на взгляд автора, свидетельствует о протекании катодных и анодных кислородных реакций по разным механизмам. Другими словами, выделение кислорода не является анодной реакцией стационарной кислородной системы. Нечеткий же предельный анодный ток обусловлен протеканием процессов образования высших оксидов никеля и кобальта на поверхности катодного материала, что доказано проведенным рентгенографическим анализом.

Вышесказанное позволяет автору сделать вывод, что стационарная кислородная система есть металл-гидроксидная система, потенциал которой определяется равновесием:



и контролируется концентрацией газообразного кислорода через реакцию:



Автором отмечается, что асимметрия анодных и катодных кривых можно обнаружить во всех работах по анодно-катодной поляризации кислородных электродов из любых металлов или оксидов.

Таким образом, из всех упоминаемых в литературе механизмов

электровосстановления кислорода объективной реальности, на взгляд автора, отвечает модель с замедленной стадией гетерогенной химической реакции. В связи с этим встает вопрос о проявлении природы электродного материала в рамках выбранной модели в приложении к ионизации кислорода на оксидных катодах.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА ИОНИЗАЦИИ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНЫХ КАТОДАХ

Для того, чтобы показать идентичность процесса электровосстановления кислорода на любых материалах, изучены и сопоставлены с литературными данными на металлах характерные параметры этого процесса на оксидных катодах.

Основные характеристические параметры процесса электровосстановления кислорода на оксидных катодах

Комплекс исследований электровосстановления кислорода на образцах системы Ni-Co-O, физико-химические свойства которой систематизированы в монографии /1/, позволил установить следующее.

Между количеством электричества на потенциодинамических кривых в инертной атмосфере и потенциалом образца наблюдается линейная зависимость /19/, что свидетельствует о применимости электрохимической изотермы Темкина для описания процесса. Подобная зависимость проявляется, как известно, также в случае платиновых, серебряных и других электродов.

Особенностью оксидных воздушных катодов является медленное смещение потенциала в отрицательную сторону при наложении микротоков /16/. Соответственно не наблюдается совпадения хода прямой и обратной поляризации при небольшом времени выдержки под током. Совпадение кривых поляризации происходит в случае, если под током катод выдерживается до достижения стационарного состояния (например, неизменности потенциала за 5 минут). Подобное поведение катода свидетельствует о протекании какого-то электрохимического процесса, сопряженного с электровосстановлением кислорода. Наиболее вероятно, что таким процессом может быть электровосстановление на поверхностных слоях оксида.

Процесс электровосстановления кислорода на оксидах протекает как реакция первого порядка, о чем свидетельствует /17/ близость к

1 параметра $\Delta \lg I / \Delta \lg P$.

О протекании процесса в кинетическом режиме генерации тока в области прямолинейной зависимости $\lg I - \varphi$ свидетельствует достаточно высокие энергии активации (порядка 70 кДж/моль при поляризации 50 мВ). Экстраполяция зависимости энергии активации от поляризации на стационарное состояние дает величины порядка 90 кДж/моль. Параметр $\Delta \varphi / \lg I$ на прямолинейных участках поляризационных кривых находится в области 30 мВ в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.

В области прямолинейных участков поляризационных кривых наблюдается кинетическая зависимость тока от $pH / 16/:$

$$I = k [H^+] \exp(-mF\varphi/RT) \quad (10)$$

где φ - потенциал относительно постоянного электрода сравнения. Параметр m проявляет при этом зависимость от pH . Факт влияния pH на этот параметр известен для многих электродов (например, платины, серебра и углеродных материалов). Свообразным для оксидных катодов является его резкое изменение от 1 до 2 в узком интервале от 12,5 до 13,5 единиц pH . Достаточно резкое изменение угла наклона поляризационных кривых также в довольно узком интервале pH наблюдалось на термоокисленных сплавах Ni-Co /29/. Несмотря на неоднократное описание в литературе вышеотмеченного факта, однозначного толкования он пока не получил.

Применение метода вращающегося электрода с кольцом позволило установить, что определяющим фактором для направления процесса является природа переходного металла оксида. Оказалось /18,20/, что на оксидах никеля процесс ионизации молекулы кислорода протекает преимущественно через стадию образования иона пергидроксила HO_2^- , который не подвергается дальнейшим электрохимическим превращениям.

На оксидах кобальта процесс идет преимущественно до образования иона гидроксила OH^- . Доля образования иона пергидроксила не превышает 15%. В отличие от оксида никеля на оксиде кобальта ионы пергидроксила подвергаются дальнейшим электрохимическим превращениям.

Процессы на сложных оксидах никеля и кобальта со структурой шпинели практически идентичны тем, какие протекают на индивидуальных оксидах кобальта. Это обстоятельство приводит к заключению, что на оксидных катодах, изготовленных с использованием вышеупомянутой шпинели, ионизация молекулы кислорода осуществляется в основном с участием катионов кобальта.

В работе обращено внимание на то, что процесс электровосстановления кислорода на кобальт-содержащих оксидах имеет определенную составляющую образования иона пергидроксила, также, как это описано в случае других материалов (платина, серебро, активированные угли и др.).

Вышеупомянутые экспериментальные факты приводят к заключению о том, что процесс превращения молекулы кислорода в ионы гидроксильных OH^- и ионы пергидроксила HO_2^- , вероятно, осуществляется не по двум самостоятельным параллельным механизмам, как это принято считать в литературе, а по одному общему через стадию образования иона HO_2^- , основная часть которого подвергается на электроде дальнейшим электродинамическим превращениям в ионы OH^- .

Механизм ионизации кислорода на оксидах и окисленных металлах

Попытка привлечь для объяснения вышеприведенного комплекса экспериментальных данных какую-либо известную из литературы модель процесса (например, широко распространенную модель замедленного переноса первого электрона) не дает положительного результата. Достаточно отметить, что все без исключения известные модели не позволяют объяснить факт влияния природы электродного материала на механизм процесса (превращение молекулы кислорода до иона HO_2^- или OH^-). По-видимому, это связано с тем, что в литературных моделях процессы рассматриваются абстрактно, изолированно от природы электродного материала, без учета индивидуальных свойств катализатора, на поверхности которого происходит ионизация молекулы кислорода.

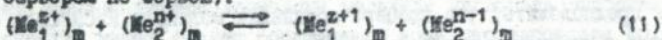
Иной, отличающийся от описанных в литературе, подход получен, если предположить, что процесс ионизации молекулы кислорода совершается с участием целой группы поверхностных атомов электродного катализатора. Характерная особенность такой группы состоит в том, что в ней между катионами совершается интенсивный обмен электронами и она способна отдавать несколько электронов, выступая как единое целое, не нарушая электронного равновесия в объеме электродного материала. Подобное свойство может быть обусловлено очень малым временем релаксации общих электронов в пределах рассматриваемого ансамбля атомов по сравнению с временем переноса электрона от ансамбля кристалла в этот ансамбль. Количество электронов, которое сможет отдать ансамбль катионов в одном акте, обусловлено его разме-

рами, так как отданные электроны не должны существенно изменять энергетические характеристики ансамбля. Это означает, что должно выполняться условие $p/m > 1$, т.е. число отдаваемых электронов (p) не должно быть больше числа отдельных атомов (m) в ансамбле, способных к изменению степени окисления.

Обсуждаемыми свойствами могут обладать кластерные образования в сильно разупорядоченных оксидах переходных металлов. Действительно, благодаря системе общих перекрывающихся d -орбиталей, вся группа катионов выступает как единое целое, способное отдать несколько электронов. Поскольку между кластерными образованиями имеется некоторый кислородный барьер, то время перехода электронов на них из объема электрода будет значительно больше, чем время электронных переходов внутри кластера (ансамбля катионов). Обособленность поверхностных кластеров (ансамблей) также усиливается в результате их взаимодействия с молекулами воды и кислорода.

Вероятность возникновения ансамблей кластерного типа в разупорядоченных оксидах системы Ni-Co-O в области соотношения никеля и кобальта 1:2 подтверждается изменением ряда физических свойств /1/: появление высокой электропроводности с очень низкой энергией активации, возникновение ферромагнитного резонанса, усреднение эффективных зарядов катионов по данным рентгено-спектральных исследований, расширение ИК-спектров, увеличение или снижение энергии связи катионов по данным рентгено-электронной спектроскопии.

В результате обмен электронами (перенос заряда) между катионными ансамблями (кластерами) осуществляется по полупроводниковому принципу с небольшой энергией активации (прыжковый механизм с кислородным барьером по Фервел):

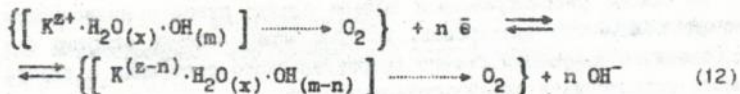


Здесь m - количество катионов, объединенных в ансамбль (кластер).

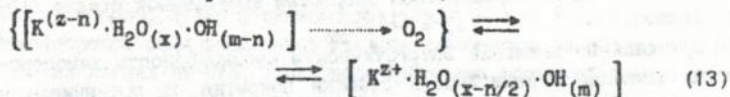
Разумеется, в пределах ансамбля (кластера) имеет место металлическая проводимость. Факт возможности существования такого типа проводимости в оксидах подтверждается характером переноса заряда в перовскитных структурах /11,12,35/.

Участие поверхностного кластера в процессе ионизации молекулы кислорода можно выразить в виде нижеприведенной схемы, которая содержит всего три основные стадии /5,13/:

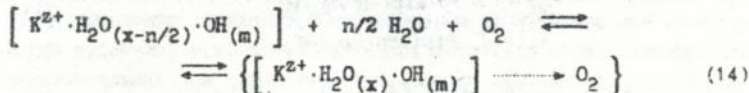
- электрохимическое восстановление поверхностного комплекса "ячейка кластера - адсорбированная молекула кислорода" (быстрая стадия):



- окисление молекулой кислорода электрохимически восстановленной ячейки кластера (медленная стадия):



- хемосорбция новой молекулы кислорода (быстрая стадия):



В приведенной схеме K - ячейка кластера из атомов металла или углерода, z - эффективный заряд ячейки, n - количество электронов, принимающих участие в ионизации молекулы кислорода.

Стадия (13) соответствует самопроизвольному активированному внутрисферному окислению молекулой кислорода ячейки кластера. Эта стадия представляет собой гетерогенную химическую реакцию.

На стадии (12) осуществляется собственно электрохимический акт.

Сопоставление данных электрофизических измерений по количеству центров проводимости и электрохимических измерений по количеству центров восстановления /19/ позволяет дать оценку числа атомов в электрохимически активных кластерах (порядка 8-10 катионов).

Среди вышеприведенных стадий наименьшей константой скорости характеризуется внутрисферное окисление, предполагающее перемещение макрочастиц (молекулы кислорода и воды) при образовании переходного состояния.

Вышеупомянутые стадии следуют циклически одна за другой и решить априори, какой реализуется механизм - с предшествующей или последующей химической реакцией, невозможно. Однако вид экспериментальных анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 6) позволяет сделать выбор в пользу модели с последующей химической гетерогенной реакцией. Это означает, что цикл начинается со смещения равновесия (12), т.е. в своей основе кислородный электрод является металл-гидроксидом, потенциал которого будет проявлять зависимость от парциального давления кислорода через квазиравновесные соотношения (13) и (14).

На основе рассматриваемой модели сделан вывод о зависимости тока от количества электронов, которое может отдать кластер без существенного нарушения своего энергетического состояния и электронного равновесия в электродном материале.

Действительно, при наложении поляризации величина устойчивого значения тока будет определяться скоростью замедленной стадии (13)

$$I_k = -n' F V_{OK} \quad (15)$$

Принимая во внимание энергетическую неоднородность хемосорбционных центров и зависимость степени покрытия от потенциала в соответствии с изотермой Темкина, можно получить выражение /13/:

$$V_{OK} = K^* \cdot \theta \cdot \exp(-n' F \phi_k / RT) \quad (16)$$

$$I_k = J_0 \cdot \exp(-\alpha n' F \phi_k / RT) \quad (17)$$

$$-\phi_k = \frac{2.3RT}{\alpha n' F} \lg(I_k / J_0) = a + b \lg I_k \quad (18)$$

где $b = \frac{2.3RT}{\alpha n' F}$, θ - степень покрытия кислородом в отсутствие тока, α - коэффициент, определяющий вероятность распада переходного состояния на стадии внутрисферного окисления с последующим образованием продуктов реакции (как правило, $\alpha = 0.5$, т.к. распад переходного состояния на исходные вещества равновероятен), n' - количество электронов, которое переходит от центра на молекулу кислорода после образования переходного состояния на стадии (13) между двумя электрохимическими актами ($n' = 1, 2$ или 4).

Соответственно при катодной поляризации будут наблюдаться разные наклоны (120, 60, 30 мВ) согласно выражению для катодного тока /13/:

$$I_k = k \cdot \left[K^{(z-n')} \right] \cdot P_{O_2} \exp\left(-\frac{\alpha n' F \phi_k}{RT} \right) \quad (21)$$

где $\left[K^{(z-n')} \right]$ - поверхностная концентрация кластеров в восстановленной форме.

Если восстановительная способность ячейки кластера, определяемая его количественным и качественным составом, достаточна, то молекула кислорода, последовательно проходя через состояния молекулярного иона O_2^- ($n' = 1$) и иона пергидроксила HO_2^- ($n' = 2$), превратится в ион гидроксидила OH^- ($n' = 4$). В итоге кластерная ячейка отдаст 4 электрона, а уровень кластерной системы окажется значительно ниже исходного стационарного. Это в свою очередь вызовет переход электронов из массы электродного материала на кластер, для чего необходимо будет преодолеть некоторый энергетический барьер.

связанный с его обособленностью, и центр будет функционировать как 4-электронный, что проявится в поляризационных наклонах порядка 30 мВ.

Если количественный состав кластера окажется недостаточным, то уровень энергии резко снизится уже при отдаче 2 или даже 1 электрона и центр будет функционировать как 2- или 1-электронный. Соответственно поляризационные наклоны увеличатся до 60 или 120 мВ.

На взгляд автора, подобными эффектами можно объяснить уменьшение поляризационных наклонов при увеличении удельной поверхности и соответственно росте кластеризации углеродных материалов (рис. 3). К сожалению, приходится остановиться на качественной интерпретации эффектов, т.к. пока не удалось встретить количественных экспериментальных или теоретических данных по составу кластеров в дисперсном углероде.

Устойчивое значение анодного тока будет определяться скоростью обратной реакции замедленной стадии:

$$I_a = -nFV_{\theta} J_0 \quad (19)$$

что приводит к выражению для анодной поляризации /13/:

$$\varphi_a = \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{J_0 - I_a}{J_0} \quad (20)$$

В соответствии с этим выражением φ_a резко возрастает по мере приближения момента, когда $I_a = J_0$. В итоге на анодной поляризационной кривой быстро достигается область предельного тока (см. рис. 6).

Модель с замедленной стадией химической реакции позволяет исследовать влияние природы электродного материала на исходные токовые параметры, объяснить вышесказанное соотношение активности благородных и технических металлов (см. рис. 1 и 2), в определенной мере предсказать электрокаталитические системы.

Действительно, вероятность химического окисления кластера будет зависеть от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов кислородной $\varphi_{\text{Kлс}}$ и металл-катионной $\varphi_{\text{мет}}$ систем. В состоянии стационарности выполняется условие $\varphi_{\text{Kлс}} - \varphi_{\text{мет}} = 0$. Это означает, что при парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 1$ атм вышесказанное условие можно преобразовать и получить:

$$\varphi_{\text{Kлс}}^0 - \varphi_{\text{мет}}^0 = \Delta\varphi^0 = \frac{RT}{n'F} \exp \left\{ - \frac{[K^{z+}]}{[K^{(z-n')^+}]} \right\} \quad (22)$$

где φ^0 - стандартные потенциалы соответствующих систем, n' - число электронов, отдаваемых одним катионом.

Нетрудно установить, что наиболее благоприятным случаем для электрохимических процессов окисления и восстановления является состояние, когда $\Delta\varphi^0 = 0$. При выполнении этого условия система находится в динамическом равновесии и в любой момент эффективная концентрация центров токообразования $[S]^*$ описывается соотношением:

$$[S]^* = [K^{(z-n')}] = [K^{z+}] = \frac{N^*}{2m} \quad (23)$$

где N^* - поверхностная концентрация атомов, способных к обратимому изменению степени окисления, m - количество таких атомов в кластере.

При $\Delta\varphi^0 < 0$ начинаются самопроизвольные процессы восстановления или окисления поверхности электродного катализатора, которые будут протекать до тех пор, пока не станет выполняться условие стационарности $\varphi_{\text{кис}} = \varphi_{\text{мет}}$ в результате изменения концентрации восстановленной или окисленной форм.

Из соотношения (23) следует другое, отражающее влияние на токообразующий процесс одновременно и окисленных и восстановленных катионных форм электродкатализатора:

$$[S]^* = [K^{(z-n')}]^{0.5} [K^{z+}]^{0.5} \quad (24)$$

Выражение (24) согласуется с известной зависимостью тока обмена от концентрации веществ в редокс-системах:

$$j_0 = k \cdot [ok]^{0.5} \cdot [red]^{0.5} \quad (25)$$

где $[ok]$ и $[red]$ - концентрации окисленной и восстановленной форм.

Путем несложных преобразований (см. /5/) с учетом вышеупомянутых соотношений можно получить новые выражения для эффективной концентрации:

$$[S]^* = \frac{N^*}{2m} \left\{ \left[\frac{1}{1 + \exp(+n'F\Delta\varphi^0/RT)} \right]^{0.5} \cdot \left[\frac{1}{1 + \exp(-n'F\Delta\varphi^0/RT)} \right]^{0.5} \right\} \quad (26)$$

Из соотношения (26) следует, что эффективная концентрация центров токообразования будет уменьшаться при росте как положительных, так и отрицательных значений $\Delta\varphi^0$. Следовательно, в зависимости от $\varphi_{\text{мет}}^0$ различные металлы будут попадать в разряд электродных материалов с большой или очень малой величиной эффективной концентрации центров токообразования, что в конечном итоге будет

определять высокую или низкую активность этих материалов в отношении электровосстановления кислорода.

Анализируя данные рис.7, где приведены расчетные изменения относительной концентрации центров токообразования для некоторых технических и благородных металлов в области реальных значений стационарного потенциала кислородного электрода, можно сделать вывод, что на технических металлах в присутствии кислорода эффективная концентрация центров токообразования находится в области, далекой от оптимума. В случае благородных металлов этот параметр проходит через максимум в области стационарных потенциалов кислородного электрода, чем, по мнению автора, вероятно, объясняется их высокая активность как электрокатализаторов процесса ионизации кислорода.

В реальных условиях в присутствии кислорода на многих металлах в результате протекания самопроизвольных процессов окисления из-за того, что $\Delta\phi^0 > 0$, образуются тончайшие плотные оксидные фазы переменного состава, благодаря которым металл оказывается в пассивном состоянии. Поверхностные слои при этом, как показывают литературные данные, могут соответствовать высшим оксидам, уже устойчивым в присутствии кислорода. В таких условиях образование поверхностных гидроксидных фаз на окисленных металлах может способствовать смещению оптимума эффективной концентрации центров токообразования. Например, в кислородную область сдвигается максимум в случае систем $\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$, тогда как для других систем, например, $\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$, максимумы по-прежнему остаются вне ее.

Эти выводы согласуются с выводами другой работы автора /33/, в которой проведен анализ с целью выявления наиболее перспективных оксидных электрокаталитических систем с позиций функционирования донорно-акцепторных центров по отношению к реакции ионизации кислорода. Анализу были подвергнуты оксиды Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, W, Mo.

Анализ научной литературы показывает, что состав, строение и электронное состояние кластерных образований зависят от методов синтеза материала, а также от состава электролита и атмосферы, с которыми соприкасается поверхность катализатор. Это обстоятельство позволяет сделать заключение, что наблюдаемое колебание поляризионных наклонов на одинаковых материалах в работах разных авторов, обусловлено не изменением механизма реакции ионизации кислорода, а отражает вариации состава и строения поверхностных центров

кластерного типа. Подобная интерпретация открывает объективную возможность для объяснения с единых позиций обширных разноречивых экспериментальных данных, накопленных в научной литературе.

ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Проведенные автором исследования подтверждают вывод о эффективности оксидных катодов, изготавливаемых на основе кобальтовых соединений. Оказалось, что наиболее перспективные результаты получаются в случае системы Ni-Co-O, в частности, оксидных материалов со структурой никель-кобальтовой шпинели (НКШ). В связи с этим были проведены эксперименты по оптимизации условий синтеза НКШ с целью достижения наиболее благоприятного сочетания двух основных характеристических величин - удельной поверхности и электропроводности. Было изучено влияние природы солей и осадителя, степени гидролиза осажденных твердых растворов гидроксидов, температуры их прокалывания и ряда других факторов /15, 21, 23/. Для характеристики структуры гидроксидов и свойств оксидных материалов использовался комплекс физических методов исследования, таких как, рентгеноструктурные, электрофизические (электропроводность, термоэдс, работа выхода электрона), магнитная восприимчивость, электронный ферромагнитный резонанс, рентгеноспектральные (определение эффективных зарядов катионов), рентгеноэлектронные спектральные (определение энергетических характеристик катионов), инфракрасная спектроскопия, изотопный кислородный обмен. Методика синтеза, позволяющая получить высокодисперсные и высокопроводящие оксидные материалы на основе НКШ, защищена авторским свидетельством /54/.

Проведенные исследования приводят к следующим заключениям. Наиболее благоприятное сочетание основных характеристических параметров оксидного материала получается при использовании гидроксидного метода синтеза (нитратные растворы и гидроксид аммония). Состав и структура продуктов осадения оказывают решающее значение на процесс шпинелиобразования. Оптимальные условия для возникновения в оксидах структуры обратной шпинели, определяющей появление электропроводности, создаются при использовании продукта, содержащего в своем составе комплекс летучих компонентов (неструктурная вода, нитрат-ион, ион аммония) /1/.

Изучение свойств оксидов с помощью вышеупомянутого комплекса физических методов свидетельствует об образовании высокоразупорядоченных дефектных структур, что способствует, как известно,

возникновению катионных групп кластерного типа, в которых валентные электроны находятся в тесном взаимодействии между собой.

Проведенные исследования по оптимизации условий получения оксидных электрокатализаторов на основе системы Ni-Co-O позволили разработать высокоэффективные кислородные электроды для различных химических источников тока.

Оксидные катоды на основе НКШ для мощных резервных металл-кислородных ХИТ

Проведенное изучение основных характеристик воздушных гидрофобизированных катодов, изготовленных с использованием оксидных материалов на основе системы Ni-Co-O, позволило оптимизировать влияние содержания кобальта в оксидах, фторопласта и порообразователя в активной массе, температуры обжига образцов, количества оксидов на единицу поверхности /26/.

Изучение структуры активного слоя из смеси оксидов и фторопласта показало, что он содержит два типа пор: макропоры в интервале от 0.01 до 0.20 мкм и микропоры от 5 до 25 мкм. Микропоры принадлежат оксидной компоненте. Эти поры гидрофильны и обеспечивают перенос в электролите. Напротив, макропоры, образованные фторопластовой компонентой, гидрофобны и способствуют переносу по газовой фазе. Правильное сочетание гидрофобных и гидрофильных пор позволяет получать оптимальные токовые характеристики. В проведенных экспериментах максимум тока соответствует 25 % жидкостной и 40 % газовой пористости при общей пористости 65 %.

Испытания катодов в различных режимах и разнообразных металл-воздушных элементах /6, 17, 22, 24/ показали, что преимущество оксидных электрокатализаторов по сравнению с углеродными материалами проявляется в случае использования их в кратковременных режимах работы с высокой плотностью тока. Благодаря применению таких катодов удалось разработать катодные блоки для алюминий-кислородных ХИТ, при испытании которых в НПО "Квант" реализованы токи порядка 0.5 A/cm^2 . В аналогичных условиях катоды на основе активированных глей показали токи порядка 0.25 A/cm^2 . В модельных полувзвешенных при 80°C были достигнуты токи порядка 0.8 A/cm^2 /6/.

Оксидные бифункциональные кислородные электроды на основе НКШ

Оксидные воздушные катоды проявляют способность выдерживать периодическую катодно-анодную поляризацию /25/. При анодной по-

ляризации на его поверхности вначале происходит образование высших оксидов никеля и кобальта, а затем наступает выделение кислорода. После выключения анодного тока потенциал постепенно снижается до устойчивого значения, характерного для высших гидроксидных систем никеля и кобальта. Соответственно в катодных циклах на кривых вначале проявляется процесс восстановления высших гидроксидов.

Модельные испытания оксидных катодов в бифункциональном режиме показали, что на достигнутом технологическом уровне их изготовления реально получать до 100 циклов анодно-катодной поляризации при токах порядка 20 мА/см^2 . Как было установлено, выход катодов из строя вызывается резким нарушением сцепления гидрофобного и активного слоев при выделении кислорода. Применение разнообразных технологических приемов позволяло повышать ресурс циклирования /51/. В макетах цинк-кислородных ХИТ, разрабатываемых в настоящее время НИИ Одесского госуниверситета и ОКБ "Фотон" Днепропетровского госуниверситета, достигнута 100-кратная циклируемость.

Вышеописанное свойство оксидных катодов позволяет рекомендовать их для использования в металл-воздушных аккумуляторных системах, интерес к которым, судя по публикациям в зарубежной научной литературе, возрастает.

Оксидные добавки на основе НКШ к активной массе положительного электрода никель-кадмиевого аккумулятора

Устойчивость никель-кобальтовой шпинели против воздействия анодной поляризации позволило рекомендовать ее для использования вместо графита в качестве электропроводящей добавки положительного электрода никель-кадмиевого аккумулятора. Это предложение защищено авторским свидетельством /55/. Проведенные исследования в Одесском госуниверситете и НПО "Источник" показали, что эффективность добавки проявляется в существенном повышении ресурса циклирования НКА при повышенных температурах /46/. В настоящее время в НПО "Источник" проводятся испытания опытных партий герметичных НКА изготовленных с использованием НКШ.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны основы технологии изготовления оксидных кислородных катодов из дисперсных материалов системы Ni-Co-O.

Оптимизировано влияние различных технологических факторов (природы исходных солей и осадителя при получении гидроксидов, температуры термообработки гидроксидов, содержания гидрофобизатора и др.), что позволило получить оксидные кислородные катоды, по токовым характеристикам практически не уступающие катодам с активаторами из драгметаллов.

Высокие характеристики оксидных катодов (до 500 мА/см²) подтверждены в НИО "Квант" при испытаниях макетов 1 кВт энергоблока на основе кислород-алюминиевой системы. В аналогичных установках угольные катоды показали примерно в 2 раза более низкие токовые характеристики.

Оксидные катоды использованы в макетах алюминий-кислородных батарей, разработанных в лаборатории Московского авиационного института и испытанных на стендах НИО "Энергия". По результатам испытаний рекомендовано использовать такие батареи в качестве резервных кратковременного действия при высоких плотностях отбираемой мощности.

Проведенные испытания оксидных катодов в бифункциональном режиме позволяют рекомендовать их к использованию в цинк-воздушных (кислородных) ХИТ с электрической подзарядкой.

2. Изучены физические свойства оксидных материалов, используемых для изготовления катодов, и электрохимические свойства оксидных кислородных катодов.

В экспериментальных исследованиях использовались современные электрохимические (потенциодинамия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, импедансометрия), физические (измерение электропроводности, термоэдс, работы выхода электрона, магнитной восприимчивости, рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектроскопия, инфракрасная спектроскопия, электронный ферромагнитный резонанс, рентгеноэлектронная спектроскопия), физико-химические (изотопный обмен кислорода, ртутная порометрия) методы, что позволяет сделать заключение о высокой достоверности полученных результатов и объективном отражении реальности явления.

3. Основываясь на литературных данных, выявлен ряд ранее не-

известных зависимостей параметров катодных кислородных процессов от различных характеристик электродного материала.

Так, обнаружена зависимость потенциала полуволны и потенциала поляризации при постоянной величине катодного тока от стандартного окислительно-восстановительного потенциала электродного материала.

Обнаружена зависимость поляризационного коэффициента уравнения Тафеля от удельной поверхности углеродного катодного катализатора.

Констатировано, что ни одна из известных феноменологических моделей катодного кислородного процесса не позволяет дать объяснение выявленных закономерностей.

4. Экспериментально установлено, что в катодном кислородном процессе присутствует и является замедленной стадия последующей гетерогенной химической реакции. Вывод основан на анализе результатов спадных измерений, а также асимметрии катодно-анодных поляризационных кривых.

5. Обнаружена корреляция величины тока и количества центров тскообразования с электропроводностью и ферромагнетизмом в катодном материале на основе системы Ni-Co-O. Отмеченные коррелирующие свойства в физике твердого тела интерпретируют с позиций возникновения кластерных образований в оксидных материалах.

Большинство других физических характеристик оксидных материалов, способных оказать влияние согласно теории катализа химических реакций, не обнаруживает корреляции с параметрическими характеристиками катодного кислородного процесса. Этот факт свидетельствует о специфичности явления электрокатализа.

6. Для объяснения всего комплекса полученных данных разработана новая феномено-математическая модель катодного кислородного процесса. Согласно этой модели процесс начинается со стадии быстрого электрохимического восстановления поверхностных гидроксидных группировок. Затем следует стадия замедленного химического окисления молекулами кислорода восстановленных группировок. Качественный и количественный состав упомянутых группировок определяет кинетику катодного кислородного процесса.

Разработанная модель позволяет получить объяснение всему комплексу экспериментальных фактов, накопленных при изучении кислородного процесса. Модель не имеет аналогов в научной литературе, является новым направлением в теории кислородного электрода.

Показано, что модель обладает прогнозирующей способностью.

Это свойство позволяет сделать заключение о перспективности того или иного оксидного катализатора, в частности кобальтовых и марганцевых систем.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Трунов А.М. Физико-химические свойства электрокатализаторов для воздушных электродов на основе системы Ni-Co-O // Одес. ин-т инж. мор. флота. 1988. 90с. Деп. ОНИИТЭХИМ г.Черкассы. 21.II.88 № II19-хп88. (РЖХим 1989 7Б3461).
2. Трунов А.М. / Влияние редокс-потенциала металла на процесс электровосстановления кислорода // Укр. хим. журнал, 1990, т.56, № 9, с.1003-1005.
3. Трунов А.М. / Низкочастотный импеданс воздушных электродов // Там же. 1989, т.55, № 2, с.165-167.
4. Трунов А.М. / Импеданс воздушного серебряного и никелевого электродов в растворе гидроксида калия // Там же, 1989, т.55, № 1, с.45-48.
5. Трунов А.М. / Влияние состояния поверхности электродов на процесс электровосстановления кислорода // Там же. 1988, т.54, № 5, с.492-497.
6. Поведение воздушных гидрофобных электродов при повышенных температурах / С.Н.Кравченко, А.М.Трунов, Е.У.Лебков, А.А.Дзымбек, Н.Н.Вереникина // Там же. 1987, т.53, № 2, с.174-177.
7. Трунов А.М. Р.Н.Ступиченко / Исследование ионизации кислорода импедансным методом // Там же. 1985, т.51, № 5, с.499-501.
8. Трунов А.М. Механизм электровосстановления кислорода на никеле и кобальте // Одес. ин-т инж. мор. флота. 1989. 24 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы. 19.07.89. № 676-хп89.
9. Трунов А.М. Состояние поверхности оксидных слоев на сплаве никеля и кобальта // Одес. ин-т инж. мор. флота. 1989. 9 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы. 29.01.90. № 107-хп90.
10. Трунов А.М. К проблеме расчета энергии активации процесса ионизации молекулы кислорода на оксидных электродах в водных растворах // Одес. ин-т инж. мор. флота. 1990. с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы. 23.10.1990. № 674-хп90.
11. Электрофизические свойства системы оксидов лантана и никеля / В.А.Прасков, А.М.Трунов, М.В.Уминский, Т.С.Бакутина,

- С.В.Королева, Е.М.Краевская // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976, Т.19, № 3, С.498. Деп. ВИНТИ № 3306-75.
12. Трунов А.М., Е.М.Краевская, М.В.Уминский / Изучение соединений в системе окислов лантана и никеля // Там же. 1976, Т.19, № 5, С.810. Деп. ВИНТИ № 278-76.
13. Трунов А.М. / О замедленной стадии ионизации кислорода на оксидных электрокатализаторах // Электрохимия. 1986, Т.22, № 8, С.1093-1095.
14. Трунов А.М., Уминский М.В., А.И.Коцеруба, Бакутина Т.С., Кравченко Т.С. / Кислородные гидрофобные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. // Там же. 1982, Т.18, № 6, С.862. Деп. ВИНТИ № 5584-81.
15. Трунов А.М., Ракитянская О.Ф., Хапченко Л.Н. / Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Влияние гидролиза и температуры прокаливания гидроксидов, получаемых соосаждением из нитратных растворов, на свойства оксидных электрокатализаторов // Там же. 1982, Т.18, № 3, С.428. Деп. ВИНТИ № 639-81.
16. Трунов А.М. Коцеруба А.И. / Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Начальная область поляризации и влияние pH раствора. // Там же. 1982, Т.18, № 1, С.158. Деп. ВИНТИ № 3328-81.
17. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Хапченко Л.Н., Яковлева Н.М., Шадных А.А. / Воздушные электроды на основе двойных окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Влияние парциального давления кислорода и температуры, длительная катодная поляризация при 60 °С. // Там же. 1981, Т.17, № 9, С.1423. Деп. ВИНТИ № 1409-81.
18. Трунов А.М. / К проблеме электровосстановления кислорода на оксидных катализаторах. Термодинамические аспекты механизма ионизации кислорода // Там же. 1981, Т.17, № 1, С.1051-1054.
19. Трунов А.М. Вереникина Н.Н. / Электровосстановление кислорода на полупроводниковых катализаторах. Исследование потенциодинамическим методом состояния поверхности окислов системы Ni-Co-O. // Там же. 1981, Т.17, № 1, С.135-138.
20. Трунов А.М., Домников А.А., Резников Г.Н., Кипец Ф.Р. / Электровосстановление кислорода на полупроводниковых катализаторах. Механизм ионизации молекулярного кислорода на оксидах системы Ni-Co-O // Там же. 1979, Т.15, № 6, С.783-788.

21. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Яковлева Н.М., Хапченко Л.Н., Краевская Е.М. / Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Свойства окисных электрокатализаторов, получаемых термическим разложением гидроокисей, соосаждаемых из растворов нитратов // Там же. 1979, Т.15, № 2 С.285. Деп. ВИНТИ № 3169-78.
22. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Хапченко Л.Н. / Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Исследования в интервале температур от 20 до 80 °С. // Там же. 1978, Т.14, № 12, С.1885. Деп. ВИНТИ № 2296-78.
23. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Краевская Е.М. / Воздушные электроды на основе окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Свойства окисных электрокатализаторов, получаемых термическим разложением гидроокисей, соосаждаемых из растворов различных солей // Там же. 1978, Т.14, № 12, С.1885. Деп. ВИНТИ № 2242-78.
24. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Яковлева Н.М., Полищук В.Е. / Воздушные электроды на основе сложных окислов никеля и кобальта со структурой шпинели. Длительная катодная поляризация // Электрохимия. 1978, Т.14, № 10, С.1614. Деп. ВИНТИ № 1939-78.
25. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Яковлева Н.М., Полищук В.Е. / Бифункциональный воздушный электрод на основе сложных окислов никеля и кобальта // Там же. 1978, Т.14, № 8, С.1165-1168.
26. Трунов А.М., Дрибинский А.В., Коцеруба А.И. / Исследование воздушных гидрофобизированных электродов на основе сложных окислов никеля и кобальта // Там же. 1978, Т.14, № 4, С.617-620.
27. Исследование полупроводниковых катализаторов электровосстановления кислорода. Исследование структуры и фазового состава никель-кобальтовых шпинелей / Р.И.Магордей, Ф.В.Магордей, М.В.Уминский, А.М.Трунов, В.А.Преснов // Там же. 1975. Т.11, № 8, С.1906. Деп. ВИНТИ № 2337-75.
28. Исследование адсорбции кислорода на сплаве никель-кобальт / Н.И.Рясинцева, Е.И.Хрущева, А.М.Трунов, А.Н.Шумилова, В.А.Преснов // Там же. 1975. Т.11, № 3, С.363-367.
29. Влияние хемосорбированного кислорода и pH раствора на электровосстановление кислорода на окисленном сплаве никель-кобальт / Н.И.Рясинцева, Е.И.Хрущева, А.М.Трунов, А.Н.Шумилова

- ва, В.А.Преснов // Там же. 1975, Т. II, № 2, С.318-322.
30. Трунов А.М., Преснов В.А., Уминский М.В., Ракитянская О.Ф., Бакутина Т.С., Коцаруба А.И. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах. Изучение физических и электрохимических свойств сложных оксидов никеля и кобальта. // Там же. 1975, Т. II, № 4, С.552-559.
 31. Преснов В.А., Трунов А.М. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах. I. Общий подход и процессы в полупроводнике // Там же. 1975, Т. II, № 1, С.71-76.
 32. Трунов А.М., Преснов В.А. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах. II. Процессы на границе окисный полупроводник/электродлит. // Там же. 1975, Т. II, № 1, С.77-84.
 33. Трунов А.М., Преснов В.А. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах. III. О роли 3-d электронов полупроводниковых оксидов. // Там же. 1975, Т. II, № 2, С.290-292.
 34. Трунов А.М. Преснов В.А. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах. IV. Выражение катодного тока. // Там же. 1975, Т. II, № 3, С.463-465.
 35. Трунов А.М., Уминский М.В., Преснов В.А., Ф.В.Макоордей / Электрофизические свойства системы оксидов лантана и никеля с добавками кобальта и меди / Там же. 1974, Т. I, № 6, С.1003. Деп. ВИНТИ № 26-74.
 36. Электровосстановление молекулярного кислорода на сплаве никель-кобальт / Н.И.Рясинцева, Е.И.Хруцева, А.Н.Шумилова, А.М.Трунов, // Там же. 1974, Т. I, № 5, С.822-826.
 37. Исследование полупроводниковых катализаторов процесса электровосстановления кислорода. Электрофизические свойства никель-кобальтовых шпинелей / М.В.Уминский, Н.Н.Вереникина, А.М.Трунов, В.А.Преснов // Там же. 1971, Т. 7, № 4, С.554-557.
 38. Рясинцева Н.И., Трунов А.М., В.А.Преснов / Влияние полупроводниковых свойств окисленных сплавов никель-кобальт на процесс электровосстановления кислорода // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Деп. ВИНТИ № I726-75.
 39. Электронографические и электронномикроскопические исследования шпинелей на основе никель-кобальтовых сплавов. / В.А.Преснов, В.Е.Полищук, А.М.Трунов, Н.И.Рясинцева // Синтез

и исследование термостойких соединений на основе металлов.

Первая Всесоюз. конф. Изд. Киевск. ун-та. 1972. С.146.

40. Трунов А.М., Преснов В.А., Рясинцева Н.И., Ракитянская О.Ф., Уминский М.В. / К проблеме электровосстановления кислорода на полупроводниковых катализаторах // IV Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1974. С.445.
41. Трунов А.М., Преснов В.А. / О связи физических и электрохимических свойств окислов переходных элементов в реакции ионизации кислорода // Пятое Всесоюз. совещание по электрохимии. М.: Наука. 1975. С.327.
42. Трунов А.М., Резников Г.Л., Домников А.А., Кипец Ф.Р., Вереникина Н.Н. / Корреляция между электрохимическими и физическими свойствами системы Ni-Co-O. // Второе Всесоюз. совещание по электрокатализу. М.: Наука. 1978. С.43.
43. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Яковлева Н.М., Хапченко Л.Н. / Оптимизация условий получения окисных никель-кобальтовых катализаторов. // Пятая Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1978. С.44
44. Трунов А.М. / Термодинамические аспекты ионизации кислорода на окисных электродах // Электрохимическая энергетика. Всесоюз. науч. конф. Изд. Моск. Энергетич. ин-та. 1979. С.44.
45. Трунов А.М., Коцеруба А.И., Вереникина Н.Н., Ступиченко Р.Н. / Ионизация кислорода на окисных электродах системы Ni-Co-O // III Укр. республ. конф. по электрохимии. Киев: Наукова думка. 1980. С.140.
46. Свойства окисноникелевого электрода герметичного никель-кадмиевого аккумулятора, в положительную массу которого введена никель-кобальтовая шпинель / Ф.В.Магордей, А.М.Трунов О.Ф.Ракитянская, Э.Н.Первий // Там же. С.90.
47. Трунов А.М. / Механизм электровосстановления кислорода на окислах и окисленных металлах // 6 Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: Наука. 1982. С.145.
48. Трунов А.М. / Кластерная модель ионизации кислорода на окислах металла // IV Укр. республ. конф. по электрохимии. Киев: Наукова думка. 1984. С.143.
49. Исследование кислородных электродов в щелочных электролитах, содержащих продукты анодного растворения алюминия / А.И.Коцеруба, Н.А.Шумилина, А.М.Трунов, // Там же. С.74.

50. Трунов А.М. / Электродокаталитическая ионизация кислорода в мощных резервных химических источниках тока // VII Всесоюз. конф. по электрохимии. Черновцы. 1988. Т.1. С.160.
51. Оксидные катоды для электрически перезаряжаемых металл-воздушных ХИТ / А.И.Коцеруба, А.М.Трунов, Т.А.Иванова, С.К.Бычковский // Электрохимическая энергетика. 3 Всесоюз. научн. конф. М. 1989. С.34.
52. Трунов А.М. / Оксидные катоды в химических источниках тока // Там же. С.146.
53. Трунов А.М. / Влияние редокс-потенциала электродокаталитизатора на процесс ионизации кислорода // V Республ. конф. по электрохимии Киев: Наукова думка. 1990. С.85-86.
54. А.С. 458324 СССР. Способ получения катализатора для воздушного электрода / А.И.Коцеруба, В.А.Пресков, А.М.Трунов, М.В.Умгинский. Заявлено 16.07.73, опубл. 30.01.75. Бюлл. № 4.
55. А.С. 820672 СССР. Окисно-никелевый электрод для щелочного аккумулятора / А.М.Трунов, Э.Н.Первый, А.А.Усков, Э.С.Савинова. Заявлено 17.05.79 (без права публикации).
56. А.С. 238730 СССР. / Е.У.Лабков, А.М.Трунов, А.А.Джамбек, Н.Н.Веренищина. Заявлено 21.08.79 (без права публикации).
57. А.С. 1258691 СССР. Способ изготовления электрода для химических источников тока / А.И.Коцеруба, А.М.Трунов, Т.А.Иванова. Заявлено 05.11.85 (без права публикации).
58. А.С. 312091 СССР. / Е.У.Лабков, А.М.Трунов, А.А.Джамбек. Заявлено 26.06.89 (без права публикации).

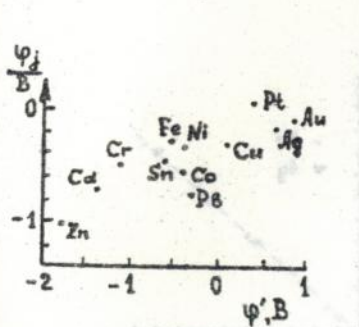


Рис. 1

Потенциал под током на некоторых металлах как функция их редокс-потенциала ψ' (см. /5/)

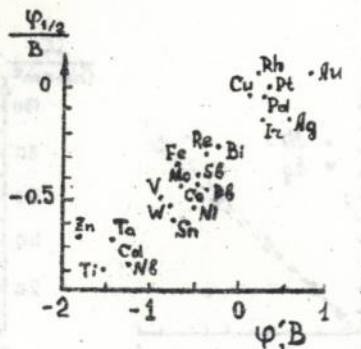


Рис. 2

Потенциал полуволны на некоторых металлах как функция их редокс-потенциала ψ' (см. /5/)

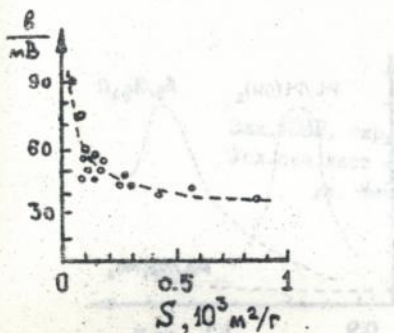


Рис. 3

Коэффициент "b" кривых электровосстановления кислорода как функция удельной поверхности углерода (см. /5/)

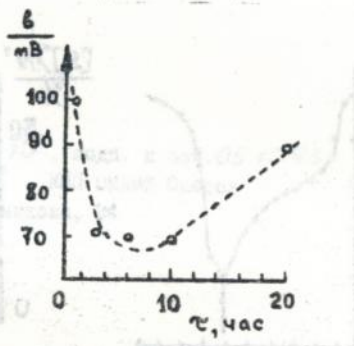


Рис. 4

Коэффициент "b" кривых электровосстановления кислорода как функция времени термоокисления сплава Ni-Co /9/

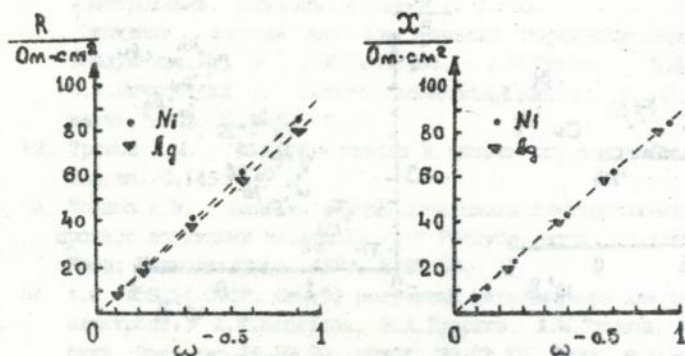


Рис. 5

Частотная зависимость составляющих импеданса Ag- и Ni-электродов в растворах KOH /4,7/

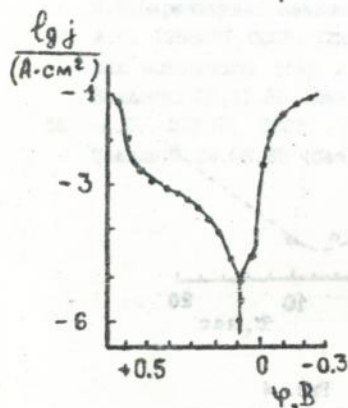


Рис. 6

Катодная и анодная поляризационные кривые электровосстановления кислорода на оксидном электроде

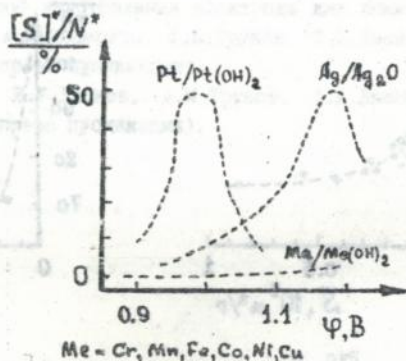


Рис. 7

Относительная концентрация центров токообразования на некоторых металлах при разных потенциалах кислородного электрода

Зак.1030, тир. 70, подд. к печ.05.10.93г
Усл.печ.лист 2. ЮМП ОИИИФ Одесса
ул. Мечникова, 34

463504

463504

AB 28.304

AB 28.304