


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського



На правах рукопису

ФІЛАТОВ Костянтин Валентинович  
УДК 541.138.3

ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДНИХ СПОЛУК  
МІДІ ТА КОБАЛЬТУ  
ІЗ ЗМІШАНОЮ ПРОВІДНІСТЮ

Спеціальність 02.00.05 - електрохімія

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00778644 (-)

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Інституті  
хімії Національної Академії

Наукові керівники

- академік АН України, доктор хімічних наук, професор А.В.Городиський
- доктор хімічних наук  
Н.Д.Іванова

Офіційні опоненти

- доктор хімічних наук  
Л.Н.Ягупольська
- доктор хімічних наук  
А.А.Андрійко

Провідна організація

- Український державний хіміко-технологічний університет,  
м. Дніпропетровськ

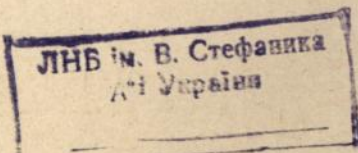
Захист відбудеться "23" серпня 1994 р. в 13 год.  
на засіданні спеціалізованої ради Д 016.16.01 в  
Інституті загальної та неорганічної хімії Академії наук України  
за адресою: 252680, Київ - 142, проспект академіка Палладіна,  
32/34, конференц-зал.

С дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці  
Інституту загальної та неорганічної хімії АН України.

Автореферат розісланий "20" травня 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
кандидат хімічних наук

Т.С.Глушак



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Вивчення кінетики процесу твердофазного відновлення оксидних сполук важливо як з наукової так і з практичної точок зору. Цей процес є невід'ємною частиною загального процесу електровідновлення іонів металів при наявності оксидної плівки на поверхні металу, процесу роботи хімічних джерел струму (ХДС) при відновленні катодних матеріалів, ряду корозійних процесів.

В практичному відношенні цей процес може бути використаний при синтезі високоактивних матеріалів та високодисперсних порошоків металів. Використання таких матеріалів перспективно в електрохімічних генераторах та джерелах струму, при створенні корозійно стійких анодів, колекторів сонячних батарей, а також каталізаторів ряду реакцій.

Процеси, що відбуваються за участю твердої фази, характеризуються дуже низькою швидкістю масопереносу. При електровідновленні оксидних сполук важливу роль відіграє їх електропровідність. Щоб процес відбувався в твердій фазі сполука повинна мати достатню іонну провідність, а для проходження процесу на межі розділу тверда фаза/електроліт - електронну провідність. З цієї точки зору оксидні сполуки нестехіометричного складу, із змішаною провідністю мають суттєві переваги. Можливість зміни фізико-хімічних властивостей цих сполук, головним чином електропровідності, дозволяє по-новому підійти до вирішення проблеми зв'язку між фізичними та електрохімічними властивостями твердої фази. В зв'язку з цим постановка таких досліджень є актуальною та своєчасною, оскільки отримані результати важливі для більш глибокого розуміння механізму та кінетики твердофазних процесів в цілому.

Метою роботи було виявлення кореляції між фізико-хімічними та електрохімічними властивостями оксидних сполук та управління на цій основі кінетикою твердофазних реакцій.

Для досягнення поставленої мети необхідно:

- здійснити синтез нестехіометричних оксидних сполук різного складу;
- дослідити фізико-хімічні властивості нестехіометричних сполук

- та їх залежність від складу сполук;
- встановити закономірності процесу електровідновлення нестехіометричних сполук різного складу;
  - встановити ті властивості сполук, які визначають їх електрохімічну активність і на підставі цілеспрямованої зміни цього параметру синтезувати сполуки з заздалегідь заданими властивостями, внаслідок чого з'являється можливість інтенсифікації процесів, що відбуваються в твердій фазі.

Наукова новизна роботи полягає у визначенні фізико-хімічних властивостей твердої фази, які впливають на кінетику її електровідновлення. Такими властивостями пропонувано використати іонну та електронну складові провідності. Встановлена кореляція цих параметрів і швидкості електровідновлення твердої фази в апроtonних середовищах. На прикладі нестехіометричних оксидів міді і кобальту показана можливість керування кінетикою їх електровідновлення при зміні умов синтезу оксидних сполук. Сполуки, що характеризуються максимальним відхиленням складу від стехіометричного та високим значенням долі іонної провідності, мають найбільш високу електрохімічну активність.

Практична цінність роботи полягає в тому, що винайдені закономірності дозволяють створити електрохімічно активні електродні матеріали, наприклад, катодні матеріали для хімічних джерел струму.

Апробація роботи. Матеріали дисертації були представлені на нарадах та конференціях: Загальносоюзному семінарі по хімії поверхні дисперсних твердих тіл ( Славське, 1989 ), регіональній науковій конференції "Електрохімія литієвих ХИТ" ( Красноярськ, 1989 ), Загальносоюзній нараді "Проблеми сольватации и комплексобразования в растворах" ( Иваново, 1989 ), Українській республіканській конференції по неорганічній хімії ( Симферопіль, 1989 ), Загальносоюзній конференції "Химия и применение неводных растворов" ( Харків, 1989 ), Загальносоюзній науковій конференції "Электрохимическая энергетика" ( Москва, 1989 ), Міжнародній молодіжній школі "Новые материалы и методы в электрохимии" ( Приморське, 1989 ), Загальносоюзній нараді "Литиевые источники тока" ( Новочеркаськ, 1990 ), Загальносоюзній конференції "Фундаментальные и прикладные проблемы электрокатализа" ( Москва, 1991 ), Міжнародній конференції по літійовим джерелам струму

( Мюнстер, 1992 ).

Результати роботи неодноразово докладались на наукових конференціях Інституту загальної та неорганічної хімії АН України.

Фрагменти дисертації є складовою частиною конкурсної роботи, що одержала в 1989 р. Республіканську комсомольську премію молодих вчених.

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано 15 робіт, отримано авторське свідоцтво СРСР.

Об'єм і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 143 сторінках друкарського тексту, складається із вступу, п'яти глав, висновків, списку цитованої літератури ( 165 найменувань ); вміщує 44 малюнка та 5 таблиць.

### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В першій главі дисертаційної роботи аналізуються літературні дані щодо проведення досліджень в області синтезу оксидних сполук, вивчення їх фізико-хімічних властивостей, в тому числі іонної та електронної провідності, електровідновлення оксидних сполук в протонних і апротонних середовищах.

Нестехіометрія оксидних сполук характеризується дефіцитом кисню ( металу ) або наявністю примісних іонів в кристалічній решітці сполуки. Ступінь відхилення від стехіометрії визначає вид і кількість дефектів кристалічної решітки. Нестехіометричні сполуки характеризуються більшою кількістю дефектів, ніж стехіометричні. Наслідком відмінності структури стехіометричних і нестехіометричних оксидних сполук є різниця їх фізико-хімічних властивостей.

Основна увага приділена різниці електропровідностей цих сполук, оскільки ця властивість найбільш суттєво впливає на процес електрохімічного відновлення сполук оксидного характеру. Розглянуто вплив дефектів кристалічної решітки на величину та тип провідності сполуки. Нестехіометричні оксиди характеризуються наявністю змішаної провідності.

Процес електровідновлення оксидних сполук в протонних та апротонних середовищах розглядається з точки зору визначальної ролі складових ( іонної та електронної ) провідності.

Викладено існуючі методи синтезу оксидних сполук нестехіометричного складу. Показано переваги електрохімічного способу отримання нестехіометричних сполук оксидного характеру, що ґрунтується на реалізації біфункціональної електрохімічної системи (БЕС) при електровідновленні іонів металів.

Літературний огляд завершено висновками і постановкою задач досліджень.

Друга глава присвячена методам дослідження, використаним в дисертаційній роботі.

Дослідження механізму і кінетики процесу відновлення, а також провідності, здійснювались на пресованих електродах з порошків нестехіометричних та стехіометричних оксидів міді і кобальту. Нестехіометричні оксиди відповідних сполук різного складу були синтезовані електрохімічним способом при варіюванні умов електролізу. Загальна провідність та її складові визначались в залежності від величини загальної провідності твердої фази двома методами: по зміні кута нахилу вольтамперної залежності твердої фази і по релаксації іонної складової при накладанні уніполярного прямокутного сигналу потенціалу. Перший метод використовувався лише для сполук із значною загальною провідністю порядку  $10^{-1}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ .

Електрохімічні дослідження проводилися шляхом зняття хроновольтамперограм з різними швидкостями розгортання потенціалу, а також залежностей густини струму - час і потенціал - час в потенціо- та гальваностатичному режимах. Іонна провідність регулювалась впровадженням в оксиди стехіометричного складу гідроксидів літію та калію, електронна - сажі. Електроди підлягали термообробці в повітряній атмосфері. Електрохімічні вимірювання в апротонних електролітах проводили в аргонівій атмосфері.

Склад та структура нестехіометричних оксидних сполук і продуктів відновлення визначались за допомогою хімічного фазового, рентгенофазового, термогравіметричного і нейтронно-активаційного методів аналізу, а також ІЧ-спектроскопії.

В третій главі подані результати вивчення складу і фізико-хімічних властивостей нестехіометричних сполук. Синтез оксидних сполук відбувався з водних розчинів, вміщуючих сіль металу та

ліганд ( HF ), шляхом електровідновлення іонів металу до проміжного ступеню. Фізико-хімічні методи дослідження дозволили встановити, що синтезовані сполуки містять металеву фазу та сполуки оксидно-гідроксидного характеру. Співвідношення цих фаз, середня валентність металу в оксидно-гідроксидних сполуках, а також кількість  $\text{OH}^-$ -груп визначаються концентрацією ліганда в електроліті, табл.1.

Таблиця 1.

Склад нестехіометричних оксидних сполук

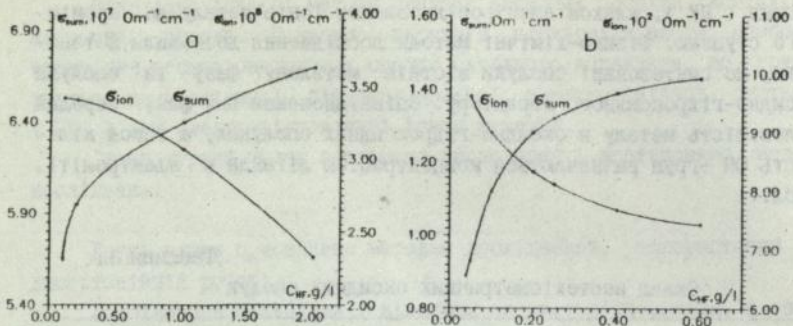
Сполука	Конц. ліганда	Загальний вміст металу	Вміст метал. фази	Вміст кисню	Вміст $\text{OH}^-$ -гр.*	Вміст води*
	в ал-ті г/л	%	%	%	%	%
$\text{Cu}_x\text{O}_y$	0.1	90	34	9.6	1.7	
	0.2	92	44	8.6	1.3	
	0.5	95	54	5		до 1
	1.0	97	59			
	2.0	98	63			
$\text{Co}_x\text{O}_y$	0.05	80	47	21	5	7
	0.1	81	50		4	6.5
	0.2	82	52	19	3	6.5
	0.4	83	54		2.5	
	0.6	83.5	55	16	2	

\* По даним термогравіметричного аналізу

Залежно від умов синтезу можливо отримати сполуки як із надлишком, так і з нестачею кисню. Умови синтезу визначають не тільки склад, але й провідність сполук, мал.1.

Згідно теорії БЕС, при формуванні на електроді твердої фази та її подальшому електрохімічному відновленні, синтезовані сполуки повинні мати два типи провідності: електронну та іонну. Загальна провідність синтезованих сполук значно вище, ніж у стехіометричних і збільшується пропорційно вмісту металеві фази.

2-4-2240



Мал.1. Залежність загальної провідності ( $\sigma_{sum}$ ) і іонної складової ( $\sigma_{ion}$ ) електрохімічно синтезованих оксидних сполук міді (а) і кобальту (б) від складу електроліту.

Встановлена кореляція разупорядкування кристалічної решітки оксидів міді та кобальту і провідності гетерогенних систем. На відміну від стехіометричних сполук, нестехіометричні оксиди характеризуються наявністю іонної провідності. Рухомим атомом виступає протон у складі  $\text{OH}^-$ -груп. Величина іонної провідності прямо пропорційна концентрації  $\text{OH}^-$ -груп, що регулюється умовами синтезу і термообробки. Під час синтезу сполук  $\text{OH}^-$ -група виявляє стабілізуючу дію на дефекти решітки, що сприяє утворенню редокс-пар  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{(n-1)+}$ . В зв'язку з цим іонна провідність може бути критерієм разупорядкування кристалічної решітки. Однак вилучення  $\text{OH}^-$ -групи при термообробці до визначеної температури та відповідне зниження іонної провідності не супроводжується руйнуванням дефектної структури: на місці  $\text{OH}^-$ -груп залишаються вакансії, які можуть бути зайняті будь-яким рухомим атомом, про що можна судити з рентгенограм та на основі зміни складових провідності сполук при термообробці, табл.2. Загальна провідність термооброблених нестехіометричних оксидних сполук залишається значно вищою, ніж стехіометричних.

З'ясування ролі дефектності кристалічної решітки в процесі електровідновлення оксидних сполук здійснено порівнянням електрохімічних властивостей стехіометричних та нестехіометричних оксидних сполук міді. Для нівелювання відмінності їх електричних

Таблиця 2.

Вплив термообробки на провідність  
нестехіометричних оксидних сполук кобальту.

температура °C	$\sigma_{\text{sum}}$ $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{ion}}$ $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{ion}}$ %
100	1.36	$7.9 \cdot 10^{-2}$	5.8
160	1.35	$6.9 \cdot 10^{-2}$	5.1
210	1.35	$5.3 \cdot 10^{-2}$	3.9
260	1.34	не реєструється	

властивостей в сполуки стехіометричного складу роздільно впроваджували LiOH, KOH для збільшення іонної складової та сажу - для збільшення електронної складової провідності.

Впровадження в  $\text{Cu}_2\text{O}$  гідроксидів літію і калію сприяє збільшенню як іонної, так і електронної складових провідності порівняно до вихідного  $\text{Cu}_2\text{O}$ , табл.3.

Термообробка суміші  $\text{Cu}_2\text{O}$  з LiOH, KOH призводить до утворення нових сполук  $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_{1+y}$ ,  $\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_{1+y}$ , що характеризуються більш високою загальною провідністю, і зниженню долі іонної провідності. Збільшення електронної складової провідності пов'язано з разупорядкуванням кристалічної решітки сполук, що утворюються, а зниження іонної - вилученням із сполуки рухомих  $\text{OH}^-$ -груп. Термообробка суміші оксиду міді із сажом призводить до незначних змін електронної складової провідності.

Таким чином, сполуки нестехіометричного складу характеризуються більш високими значеннями іонної та електронної складових провідності, які можуть регулюватися умовами їх синтезу. Регулювання електричних характеристик стехіометричних сполук можливо шляхом впровадження в їх склад різних іон- та електропровідних домішок.

В четвертій главі подані результати вивчення процесу електровідновлення оксидних сполук міді та кобальту в апротонних середовищах з електропровідною сіллю літію.

Таблиця 3.

Залежність величини загальної провідності  $\text{Cu}_2\text{O}$   
і долі іонної складової в загальній  
від концентрації впроваджених домішок і термообробки.

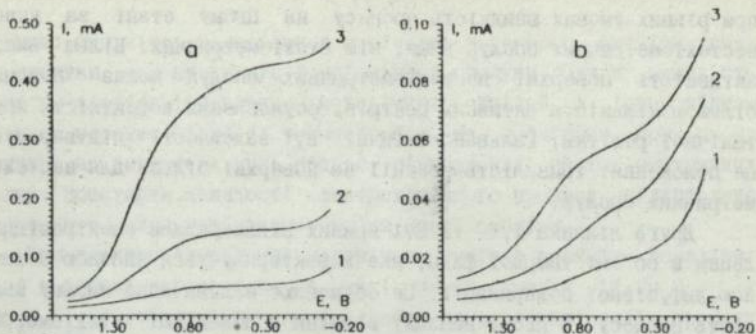
		концентрація домішок в суміші						
		LiOH, мол.%		KOH, мол.%		сажа, ваг.%		
		0.1	0.8	0.1	0.8	0.5	1.5	5.0
$\sigma_{\text{sum}}^*$	вих	$2 \cdot 10^{-6}$		$1.3 \cdot 10^{-6}$		$6.3 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$
		$3.2 \cdot 10^{-6}$		$3 \cdot 10^{-6}$				
$\sigma_{\text{ion}}^{**}$	T/O	$2.6 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-6}$		---	---	---
		$3.2 \cdot 10^{-5}$		$4 \cdot 10^{-6}$				
$\sigma_{\text{ion}}^{**}$	вих	9	18	8	14	не реєструється		
	T/O	0.5	0.9	не реєструється				

\* розмірність -  $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$

\*\* розмірність - %

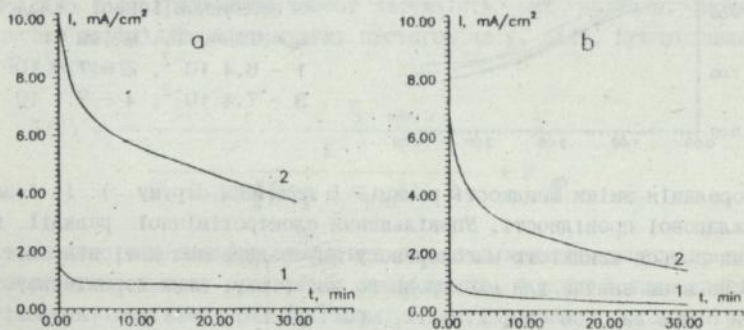
Електровідновлення в цих середовищах супроводжується впровадженням в оксидні сполуки літію. Кількість впровадженого літію пропорційна кількості електрики, що минула. При одному потенціалі за один і той же час кількість літію, впровадженого в нестехіометричні сполуки вище, ніж в стехіометричні, що обумовлено більш високою швидкістю електрохімічної реакції, тобто більш високою реалізованою густиною струму. Ця різниця тим значніша, чим більше час відновлення. Це погоджується з даними поляризаційних кривих, на яких граничний струм відновлення для нестехіометричних сполук значно вищий, ніж для стехіометричних, мал.2.

На потенціо- і гальваностатичних кривих чітко фіксуються ділянки з різними кутами нахилу, що характеризує проходження процесу в два етапи: на поверхні електроду і в об'ємі твердої фази. Кінетика цих етапів різна. Реакція на поверхні супроводжується



Мал.2. Поляризаційні криві електровідновлення  $Co_xO_y$  ( а )  
 1  $CoO$  ( б ) при швидкості сканування потенціалу, В/сек.:  
 1 -  $1 \cdot 10^{-3}$ , 2 -  $5 \cdot 10^{-3}$ , 3 -  $4 \cdot 10^{-2}$ .

електрохімічною поляризацією, оскільки швидкість процесу не залежить від перемішування електроліту та швидкості розгортання потенціалу. Це обумовлює високу швидкість процесу на межі розділу тверда фаза/електроліт. Швидкість цього етапу в значній мірі визначається електронною складовою провідності: чим більше її величина, тим вища швидкість реакції, мал.3. Треба визначити, що

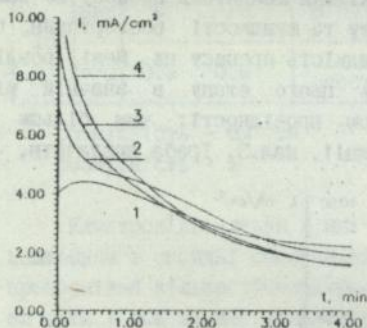


Мал.3. Потенціостатичні криві електровідновлення  $Cu_xO_y$   
 ( а ) 1  $Cu_2O$  ( б ) без електропровідної домішки ( 1 ) 1  
 при впровадженні 5 ваг.% сажи ( 2 ) при потенціалі 1.2 В  
 відносно літєвого електроду порівняння.

при рівних умовах швидкість процесу на цьому етапі за участю нестехіометричних сполук вище, ніж стехіометричних. Більш висока активність поверхні нестехіометричних сполук можна пояснити більшою кількістю активних центрів, обумовлених дефектністю кристалічної решітки. Гальваностатичні  $E, t$ - залежності підтверджують це положення: тривалість реакції на поверхні більше для нестехіометричних сполук.

Друга ділянка  $I, t$ - та  $E, t$ -кривих відзеркалює електровідновлення в об'ємі твердої фази, яке характеризується значною величиною дифузійної поляризації. Це обумовлює надзвичайно низьку швидкість процесу. В цьому випадку відмінні в поведінці стехіометричних і нестехіометричних сполук найбільш суттєві, мал.3. На цьому етапі головна роль належить іонній складовій провідності сполуки.

На мал.4. наведені  $I, t$ -залежності нестехіометричних сполук, що відзначаються за величиною іонної провідності. Спостерігається



Мал.4. Потенціостатичні криві електровідновлення  $Co_x O_y$  з величиною іонної складової провідності,  $Om^{-1}cm^{-1}$ :  
 1 -  $8.4 \cdot 10^{-2}$ , 2 -  $7.9 \cdot 10^{-2}$ ,  
 3 -  $7.4 \cdot 10^{-2}$ , 4 -  $7.1 \cdot 10^{-2}$ .

кореляція зміни швидкості реакції ( величини струму ) і іонної складової провідності. Уповільнення електрохімічної реакції визначається швидкістю масопереносу впроваджуваних катіонів літій. Воно менш значне для електродного матеріалу, який характеризується більш високою дефектністю кристалічної решітки. Аналогічні залежності електрохімічних характеристик від величини іонної провідності спостерігаються і для термооброблених зразків, що відповідає даним про структуру нестехіометричних сполук, гл.3.

Збільшення іонної провідності стехіометричного оксиду ( механічні суміші ) практично не впливає на їх електрохімічні характе-

ристики: швидкість відновлення порівняна з таковою стехіометричної сполуки, яка не вміщує іонпровідної сполуки. Однак швидкість процесу електровідновлення механічних сумішей з іонпровідною домішкою зростає після їх термообробки, не досягаючи при цьому величин, що характеризують процес відновлення нестехіометричних сполук. Зростання швидкості електрохімічного процесу підтверджує утворення в результаті термообробки нової сполуки.

При електровідновленні механічних сумішей реакція локалізується в об'ємі утворених на межі зерен сполук  $\text{Li}_x\text{Cu}_2\text{O}_{1-y}$  і  $\text{K}_x\text{Cu}_2\text{O}_{1-y}$ . У стехіометричних сполуках зона локалізації процесу звужується до самої межі зерен, а у нестехіометричних сполуках, синтезованих електрохімічним методом, поширюється від межі вглиб зерна. Таким чином, швидкість процесу, пропорційна об'єму сполуки що приймає участь в реакції, для нестехіометричних сполук є найбільшою, а мінімальною - для стехіометричних сполук. Механічні суміші займають проміжне положення між цими двома межовими випадками.

В загальному випадку, масоперенос в твердій фазі в процесі її електровідновлення охоплює дифузійну і міграційну складові, які залежать від градієнту концентрації ( $\text{grad}C(t)$ ) і добутку іонної провідності на напруженість поля в твердій фазі ( $\sigma_{\text{ion}}(t) E$ ). Ураховуючи часову залежність цих величин, можна записати вираз для зміни струму протягом часу,  $I(t)$ , припустивши, що  $E(t) = \text{const}$ :

$$I(t) = \frac{K_2}{\frac{K_1}{D \text{ grad}C(t) + \sigma_{\text{ion}}(t) E} + R_{\text{om}}}$$

Аналіз рівняння був зроблений для двох межових випадків: коли сполуки мають високу електронну провідність, і коли іонна провідність порівняна або перевищує електронну. В першому випадку рівняння приймає вигляд:

$$I(t) \sim D \text{ grad}C(t)$$

Ця залежність, яка має експоненційний характер, характеризується високим значенням струму в початковий момент і швидким його зниженням при збільшенні часу.

В другому випадку аналогічна залежність буде спостерігатися в

більш вузькому часовому інтервалі і з-за великого омичного опору величина струму буде значно менша, ніж в першому випадку. Протягом решти часу відновлення струм буде визначатися міграційним потоком, який пропорційний іонній провідності сполуки.

Ці висновки підтверджуються експериментальними даними  $I-t$  і  $E-t$ -залежностями.

В п'ятій главі наведені результати практичного використання досліджуваних систем.

Отримані результати свідчать про можливість інтенсифікації процесу твердофазного відновлення внаслідок зміни співвідношення іонної і електронної складових провідності. Реалізація більш високих густин струму дозволяє створити нетрадиційні електродні матеріали, наприклад, для літєвих ХДС.

Критерієм придатності сполук нестехіометричного складу міді і кобальту були розрядні характеристики катодних матеріалів на їх основі. Встановлено, що цим сполукам властиві високі, питомі потужність і смність, в зв'язку з чим вони можуть використовуватися для створення високопотужних літєвих ХДС.

Для виготовлення макетів літєвих ХДС гудзикової конструкції в типорозмірі ДМЛ-120 був оптимізований склад та умови готування катодного матеріалу, склад електроліту, матеріал сепаратору.

Катодний матеріал тестувався по значенню загальної та іонної провідності згідно з призначенням ХДС. В жорстких умовах експлуатації при зовнішньому опорі 500 Ом величина загальної провідності повинна бути не менше  $10^{-2}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ , а величина іонної провідності -  $3.4 \cdot 10^{-6}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ . В цьому випадку густина струму може досягати 4 - 5 мА/см $^2$ , що в 2.5 - 3 рази вище, ніж для відомих ХДС систем CuO-Li і Cu $_2$ O-Li.

## В И С Н О В К И

1. Синтезовані електрохімічним способом оксидно-гідроксидні сполуки нестехіометричного складу мають іонну і електронну складові провідності, величини яких перевищують такі самі сполук стехіометричного складу.

2. На основі фізико-хімічних методів дослідження синтезованих сполук встановлено, що величина іонної провідності визначаєть-

ся наявністю  $\text{OH}^-$ -груп і може регулюватися умовами синтезу сполук і їх наступної термообробки. Величина електронної провідності залежить від вмісту металевої фази і відхилення складу сполуки від стехіометричного.

3. Вивчення електрохімічної поведінки оксидних сполук в апротонних середовищах показало, що їх електровідновлення розкладається на два етапи, які характеризуються різною кінетикою. На першому етапі відбувається відновлення поверхні електроду з високою швидкістю, котра визначається електрохімічною активністю поверхні і величиною електронної провідності сполуки. Кінетика процесу на другому етапі, який характеризує відновлення в об'ємній твердій фазі, визначається величиною іонної складової провідності. Цей етап супроводжується значними дифузійними обмеженнями, що обумовлює невисоку швидкість процесу.

4. Встановлена кореляція: склад сполуки - фізико-хімічні властивості - електрохімічна активність оксидних сполук. Визначаючим параметром при оцінці електрохімічних властивостей сполук обрані величини іонної і електронної складових провідності.

5. На підставі встановлених закономірностей синтезовані сполуки, що характеризуються найбільш високою швидкістю процесу твердофазного відновлення. Електрохімічні характеристики цих сполук в декілька разів перевершують такі стехіометричних сполук.

6. Оптимізован склад і умови готування катодного матеріалу на основі нестехіометричних оксидних сполук для літєвих ХІС високої потужності.

Основний зміст дисертації викладено в наступних роботах:

1. Свойства пленочных оксидных систем нестехиометрического состава марганца и кобальта / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов и др. /.- В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел, Славское, 1989, с.61.

2. Электрохимический синтез тонких пленок оксидных соединений на основе кобальта и марганца / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов и др. /.- В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел, Славское, 1989, с.62.

3.Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В. Перспективность использования нестехиометрических оксидных соединений меди в литиевых ХИТ. - В кн.: Электрохимия процессов литиевых ХИТ. Тезисы докладов региональной научной конференции, Красноярск, 1989, с.27.

4.Апротонные электролиты для литиевых химических источников тока / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, С.В.Иванов, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов /.- В кн: Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Иваново, 1989, Т.3, с.452.

5.Электрохимический синтез и свойства оксидногидроксидных соединений нестехиометрического состава переходных металлов / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, С.В.Иванов, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов /.- В кн.: Тезисы докладов Украинской республиканской конференции по неорганической химии, Симферополь, 1989, Т.1, с.38.

6.Болдырев Е.И., Мищенко А.Б., Филатов К.В. Апротонные растворители для ХИТ высокой мощности. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Химия и применение неводных растворов", Харьков, 1989, Т.2, с. 79.

7.Интенсификация процессов твердофазного восстановления в химических источниках тока / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов /.- В кн.: Электрохимическая энергетика. Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции, М., 1989, с. 27.

8.Electrochemical method of synthesis of new materials - nonstoichiometric oxide compounds. / N.D.Ivanova, Ye.I.Boldyryev, A.B.Mischenko, K.V.Filatov // Communications of the Chemistry Department of Bulgarian Academi of Sciences, 1990, V.23, N 4, pp.258-261.

9.Nonstoichiometric manganese and copper oxides - promising cathodic materials for lithium electrochemical power sources. / N.D.Ivanova, Ye.I.Boldyryev, A.B.Mischenko, K.V.Filatov // Communications of the Chemistry Department of Bulgarian Academi of Sciences, 1990, V.23, N 4, pp.262-265.

10.Влияние проводимости оксидов меди на их электровосстановление в апротонных электролитах / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов - Укр. хим. журн., 1990, Т.56, N 8, с. 841-844.

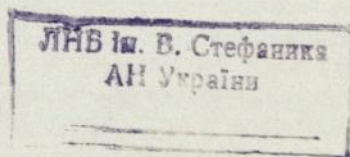
11. Перспективность использования нестехиометрических соединений в литиевых ХИТ / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов /.- В кн.: Литиевые источники тока. Тезисы докладов Всесоюзного совещания, Новочеркасск, 1990, с.108.

12. Каталитическая активность оксидно-гидроксидных соединений некоторых переходных металлов / Н.Д.Иванова, К.В.Филатов, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко /.- В кн.: Фундаментальные и прикладные аспекты электрокатализа: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрокатализу, Москва, 1991, с.86.

13. Ионная проводимость и каталитическая активность оксидных соединений / Н.Д.Иванова, Е.И.Болдырев, А.Б.Мищенко, К.В.Филатов, А.В.Городынский - Доклады Академии наук Украины, 1992, N 11, с.136-140.

14. Conductivity of Cathodic Material Based on Oxides for Lithium Batteries. / N.D.Ivanova, Ye.I.Boldyryev, A.V.Mischenko, K.V.Filatov and A.V.Gorodyskii // Proceedings of reports Sixth International meeting on lithium batteries, Munster, Germany, 1992, p. 25-27.

15. А.с. 1512182 ( СССР ), Электролит для нанесения кобальтовых покрытий/ Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В.- Оpubл. в БИ, 1989.



1. The first part of the document is a list of names and addresses of the members of the committee. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

2. The second part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were present at the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

3. The third part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were absent from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

4. The fourth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were excused from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

5. The fifth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

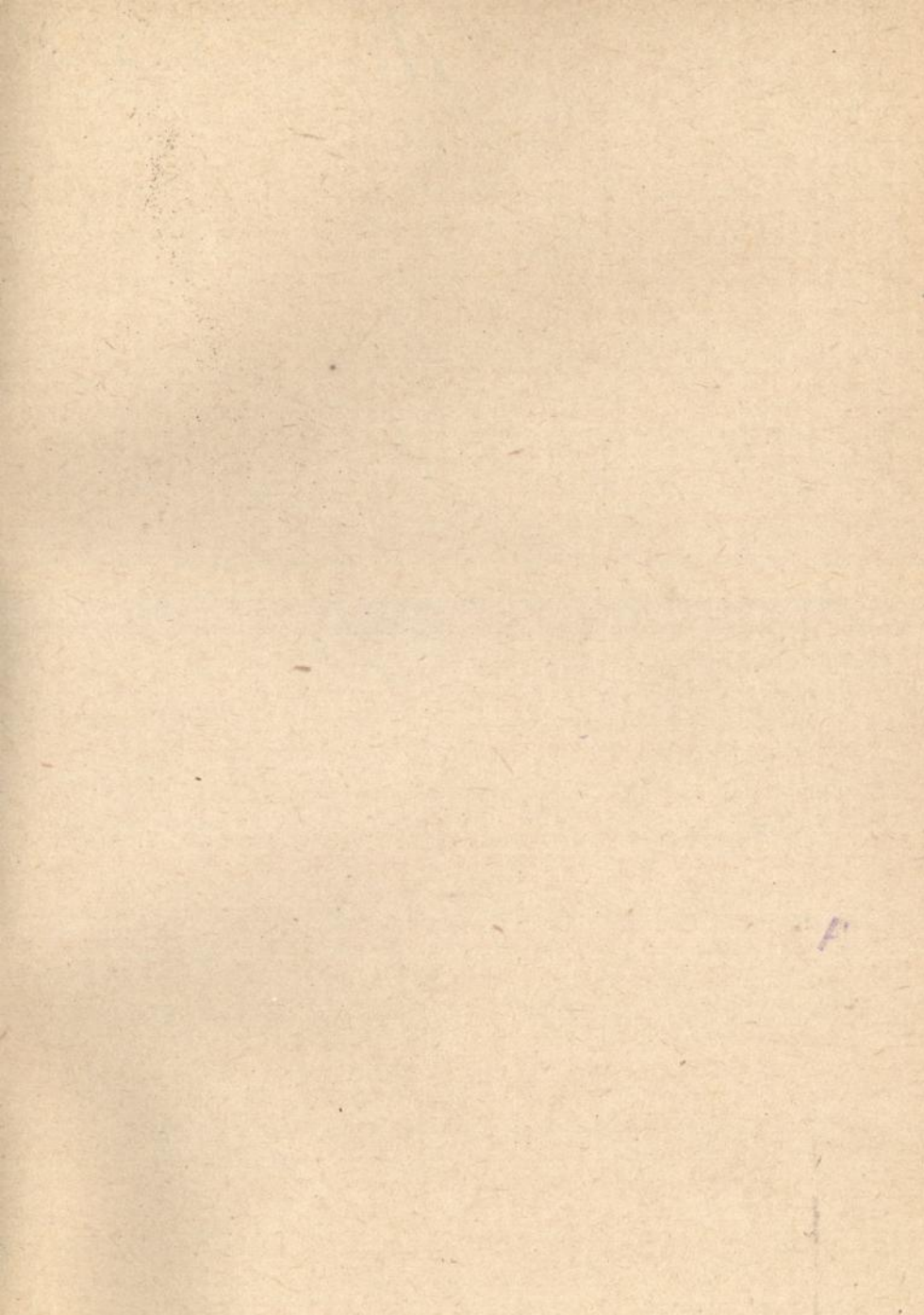
6. The sixth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

7. The seventh part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

8. The eighth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

9. The ninth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.

10. The tenth part of the document is a list of the names and addresses of the members of the committee who were disqualified from the meeting. The names are listed in alphabetical order, and the addresses are given in full. The list includes names such as Mr. J. B. Smith, Mr. J. C. Jones, and Mr. A. D. Brown. The addresses are given in full, including the street name, city, and state.



AB 30.248