



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003103419/09, 26.07.2001**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.07.2001

(30) Конвенционный приоритет:
12.06.2001 NL 1018266

(43) Дата публикации заявки: **10.07.2004**

(45) Опубликовано: **10.05.2006 Бюл. № 13**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5604048, 18.02.1997. DE 4406276, 22.09.1994. RU 2064210 C1, 20.07.1996. US 5591315 A, 07.01.1996.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **07.03.2003**

(86) Заявка РСТ:
NL 01/00621 (26.07.2001)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/13302 (14.02.2002)

Адрес для переписки:
191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", пат.пов. В.М.Рыбакову, рег. № 90

(72) Автор(ы):
**ВАН ХЁВЕЛЬН Фредерик Хендрик (NL),
ПЛОМП Ламбертус (NL),
ЭЛЬЗИНГА Герард (NL)**

(73) Патентообладатель(и):
ЭНЕРГИЕОНДЕРЗООК СЕНТРУМ НЕДЕРЛАНД (NL)

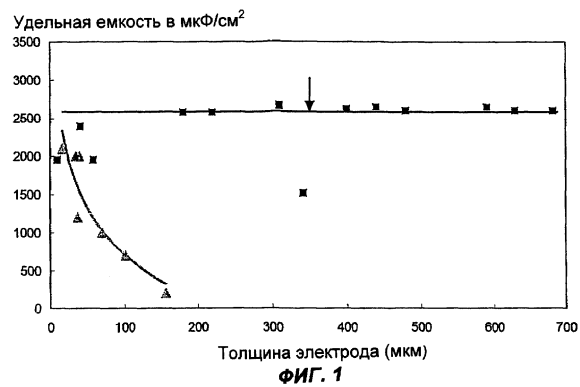
(54) АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ СМЕШАННОГО ОКСИДА, ЭЛЕКТРОД, СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА, СОДЕРЖАЩАЯ ЭТОТ ЭЛЕКТРОД

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалу из смешанного оксида с высокой электронной проводимостью и эмпирической формулой ABO_y , где $y \neq 3$, А содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm и Gd, а В содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W и Zr, причем А и В одновременно не могут быть Nb, а соединение $SrVO_{2,5}$ исключается. Указанным материалом может быть материал типа перовскита, в котором $y=3-\delta$, где $\delta \neq 0$, со значениями для δ в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,7. Кроме того, в этом качестве

можно использовать также материал типа браунита-миллерита, для которого $y=2,5-\xi$, а ξ имеет значение в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,3. Изобретение охватывает также электрод для электрохимической ячейки, который можно изготовить из указанного материала этого типа, способ изготовления электрода из материала, состоящего из смешанного оксида, и электрохимическую ячейку, которая содержит, по меньшей мере, один электрод этого типа, изготовленный из материала, состоящего из смешанного оксида согласно изобретению. Техническим результатом изобретения является низкая себестоимость и высокая электронная проводимость заявленного материала и изделий,

использующих этот материал. 4 н. и 11 з.п. ф-лы,
4 ил., 1 табл.



RU 2 2 7 6 4 3 0 C 2

RU 2 2 7 6 4 3 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2003103419/09, 26.07.2001**

(24) Effective date for property rights: **26.07.2001**

(30) Priority:
12.06.2001 NL 1018266

(43) Application published: **10.07.2004**

(45) Date of publication: **10.05.2006 Bull. 13**

(85) Commencement of national phase: **07.03.2003**

(86) PCT application:
NL 01/00621 (26.07.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/13302 (14.02.2002)

Mail address:
191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230, "ARS-PATENT", pat.pov. V.M.Rybakovu, reg. № 90

(72) Inventor(s):
**VAN KHEVEL'N Frederik Khendrik (NL),
PLOMP Lambertus (NL),
EhL'ZINGA Gerard (NL)**

(73) Proprietor(s):
**EhNERGIEONDERZOEK SENTRUM
NEDERLAND (NL)**

(54) MIXED OXIDE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE, METHOD FOR ELECTRODE MANUFACTURE, AND ELECTROCHEMICAL CELL INCORPORATING THIS ELECTRODE

(57) Abstract:

FIELD: mixed-oxide active material, electrochemical-cell electrode, and method for its manufacture.

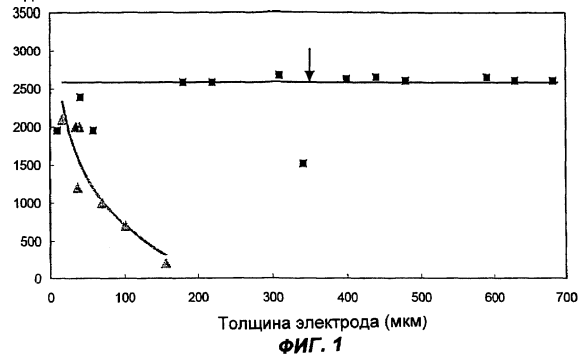
SUBSTANCE: proposed mixed-oxide active material is characterized in high electron conduction and empiric formula ABO_y , where $y \neq 3$, A has at least one metal chosen from Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm, and Cd and B has at least one metal chosen from group of Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W, and Zr; A and B cannot be Nb at a time and $SwrVO_{2.5}$ compound is ruled out This material can be of perovskite type in which $y = 3 - \delta$, where $\delta \neq 0$, δ values ranging between approximately -0.2 and approximately -0.05 or between approximately $+0.05$ and approximately $+0.07$. In addition, material of braunite-millerite type can be used for the purpose in which $y = 2.5 - \xi$ and ξ value ranges between approximately -0.2 and approximately -0.05 or between approximately $+0.05$ and

approximately $+0.3$. Proposed electrode for electrochemical cell can be manufactured from mentioned material. Method for manufacturing mixed-oxide electrode and electrochemical cell incorporating at least one mixed-oxide electrode of this type is given in description of invention.

EFFECT: reduced cost and enhanced electron conduction of proposed material and products using this material.

15 cl, 4 dwg, 1 tbl, 6 ex

Удельная емкость в мкФ/см²



Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится в первую очередь к материалу из смешанного оксида, обладающему высокой электронной проводимостью.

Уровень техники

5 Материал этого типа известен из документа DE 19640926 C. В указанной публикации описаны соединения типа $A(B_{1-x}C_x)O_3$, где $0 \leq x < 1$. Эти материалы применяют при изготовлении электродов для электрохимической ячейки. "А" означает катион металла, выбранного из группы IIa Периодической системы (щелочноземельные металлы) и лантаноидов, или смесь таких катионов, "В" соответствует катиону платиновых металлов, 10 а "С" представляет собой катион металла, выбранного из групп IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb и IIb Периодической системы элементов, или смесь таких катионов.

Сущность изобретения

Заявитель провел обширное исследование материалов такого типа, состоящих из смешанного оксида, в особенности изучая вопрос, можно ли изготовить такой материал 15 без применения элементов платиновой группы, т.е. без применения металлов из группы, состоящей из Pt, Ru, Ir, Rh, Ni и Pd.

Эти металлы увеличивают стоимость смешанного оксида рассматриваемого типа, делая использование таких оксидов для указанных приложений непривлекательным.

Неожиданно оказалось, что для получения материала, состоящего из смешанного 20 оксида и имеющего высокую электронную проводимость, нет необходимости применять металлы платиновой группы, если обеспечить для указанного материала эмпирическую формулу ABO_y , где $y \neq 3$, А содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm и Gd, а В содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W и 25 Zr, причем А и В не могут быть одновременно Nb. При этом из общего перечня возможных материалов исключено соединение $SrVO_{2,5}$.

Как было установлено заявителем, соединения указанного выше типа при отклонении от кислородной стехиометрии имеют отличную проводимость для электронов, притом что 30 отсутствие металлических компонентов из платиновой группы означает относительно низкую себестоимость материала.

Приведенное выше условие включает в себя отказ от притязаний на соединение $SrVO_{2,5}$. Этот отказ объясняется тем, что в работе J.Wind, A.Koch, A.Loffler, O.Schmid, Hochleistungs-Doppelschichtkondensatoren auf Metalloxidbasis (Высокоэффективные двухслойные конденсаторы на основе оксида металла), Daimler 35 Chrysler Forschung, 88039 Friedrichshafen, Anwenderforum Doppelschichtkondensatoren, 99, опубликованной в ISET 99 от 10.11.1999, в частности, на стр.18-23 упоминается $SrVO_{2,5}$ в качестве возможного предмета исследования, хотя реальные результаты по материалу этого состава и не приводятся.

В частности, изобретение относится к материалу из смешанного оксида, 40 характеризующемуся тем, что он является материалом типа перовскита, для которого $y = 3 - \delta$, где $\delta \neq 0$ и находится в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,7.

В другом эффективном варианте осуществления изобретения материал из смешанного оксида согласно изобретению характеризуется тем, что является материалом типа 45 браунита-миллерита, для которого $y = 2,5 - \xi$, а ξ находится в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,3.

Выше указывалось, что материал из смешанного оксида согласно изобретению может быть таким материалом, у которого как А, так и В являются мономатериалом. Однако 50 целесообразно, чтобы А и/или В содержали (содержал) металл, легированный другим металлом, при этом легирующие металлы для А и В выбирают из перечней, приведенных выше для А и В.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления в смешанном оксиде согласно

изобретению А представляет собой $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, где x находится в интервале от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,6.

В другом предпочтительном варианте осуществления в материале из смешанного оксида согласно изобретению А представляет собой $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, где x находится в интервале от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,6.

С другой стороны, для состава В можно, конечно, также составить композицию из нескольких металлов, в предпочтительном варианте осуществления изобретения такими металлами являются Со и/или Fe.

В частности, в материале из смешанного оксида согласно изобретению В может содержать $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$ с величиной x , лежащей в интервале от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,6.

Изобретение относится также к электроду для электрохимической ячейки, который можно изготовить из материала с высокой электронной проводимостью. Указанный электрод характеризуется тем, что содержит описанный выше материал из смешанного оксида согласно изобретению.

Изобретение относится также к способу изготовления электрода для электрохимической ячейки, предусматривающему этапы получения надлежащей подложки и формирования на ней когезионного слоя смешанного оксида посредством нанесения смеси указанного оксида, одного или нескольких связующих и, по меньшей мере, одного растворителя с последующим его удалением и, при необходимости, с последующей тепловой обработкой. Указанный способ характеризуется тем, что формируемый на подложке когезионный слой согласно изобретению содержит материал из смешанного оксида описанного выше типа. Подложка может представлять собой полосу тонкого металла или пластика, причем пластик может обладать проводимостью.

В общем случае материал из смешанного оксида согласно изобретению с помощью надлежащих связующего и растворителя будет трансформирован в форму суспензии или пасты, после чего слой суспензии или пасты можно нанести на подложку посредством намазывания, погружения, нанесения кистью или трафаретной печати.

После удаления растворителя (сушки) при необходимости возможна также тепловая обработка, обеспечивающая получение смешанного оксида с желаемой активностью и/или формирование смешанного оксида с когезионной структурой.

При этом способ по изобретению можно осуществить при использовании подложки, представляющей собой матрицу, и смешанного оксида, введенного в матрицу и формирующего совместно с ней когезионный компонент. Для наполнения матрицы можно применить также описанные выше пасту или суспензию.

Подложка может обладать также высвобождающим свойством, так что слой, содержащий материал из смешанного оксида, после нанесения на подложку отделяют от нее и, если нужно, подвергают тепловой обработке. Во всех случаях получают слой материала из смешанного оксида, в том числе и на подложке, при этом указанный материал является материалом согласно изобретению и имеет высокую электронную проводимость.

Наконец, изобретение относится также к электрохимической ячейке, содержащей, по меньшей мере, два электрода и электролит и отличающейся тем, что, по меньшей мере, один электрод является описанным выше электродом согласно изобретению.

Оба электрода могут быть электродами согласно изобретению, но можно также выбрать один электрод из группы, состоящей из углеродного (угольного) электрода, электрода из RuO_2 и электрода из $\text{RuO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$.

С учетом его электронной проводимости материал из смешанного оксида согласно изобретению можно применять во многих изделиях, таких как электроды в электрохимических ячейках, нагревательных элементах и т.п. В первом случае такое применение понимается в самом широком смысле, т.е. имеется в виду применение электрода в комбинации с электролитом и другими электродами. Электроды этого типа применяют в процессах электрохимического преобразования и накопления электричества,

реализуемых в электрохимических конденсаторах, известных также как суперконденсаторы или ультраконденсаторы, аккумуляторах, в том числе в подзаряжающихся аккумуляторах щелочного типа или типа металл/воздух, топливных элементах, таких как топливный элемент с полимерным электролитом, а также в оборудовании и датчиках для электролиза.

5 Электрохимический конденсатор (суперконденсатор или ультраконденсатор) представляет собой устройство, в котором электричество может накапливаться и затем снова удаляться, в частности, с высокой плотностью мощности (выражаемой в Вт/кг и Вт/л) посредством применения электрической двухслойной емкости или так называемой псевдоемкости, которая связана с такими фарадеевскими процессами, как редокс-реакции
10 или процессы интеркалирования. Практические приложения включают в себя, в числе прочего, (краткосрочное) накопление и/или генерирование пиковых уровней мощности и уменьшение рабочих циклов аккумуляторов, имеющие место в том числе в транспортных средствах на базе аккумулятора, гибридного устройства или топливного элемента в установках или оборудовании, которые обеспечивают качество централизованных или
15 локальных сетей или запасов мощности, а также, при необходимости, в портативном электронном оборудовании, таком как портативные компьютеры и мобильные телефоны.

Электрохимический конденсатор такого типа имеет два электрода, а именно катод и анод, у которых, соответственно, высвобождаются и собираются электроны. Кроме того, конденсатор включает в себя электролит, например водный или органический раствор, и сепаратор. Весь узел может быть собран в металлическом или пластиковом корпусе. Из
20 двух электродов, по меньшей мере, один может быть электродом согласно изобретению.

Заряд, положительный у одного электрода и отрицательный у другого, накапливается в электрической двухслойной емкости у поверхности раздела электрода и электролита или в псевдоемкости, возникающей в результате высокообратимых редокс-реакций или
25 процессов интеркалирования у этой поверхности раздела или в объеме материала электрода. Возможна также комбинация двухслойной емкости и псевдоемкости. В этом случае важными свойствами являются удельная емкость (в мкФ/см²), определяемая типом материала электрода и примененным электролитом, удельная площадь поверхности материала электрода (в см²/г) и конечная эффективная емкость (в Ф/г). Кроме того, тип
30 электролита важен для формирования приемлемых потенциалов на электродах. Эти параметры в случае псевдоемкости и эффективного интервала потенциалов в зоне равновесных потенциалов Нернста для родственных реакций или процессов определяют рабочий интервал напряжений конденсатора. Этот интервал предпочтительно должен быть настолько большим, насколько это возможно.

35 Состав и микроструктура материалов электродов, микроструктура сепаратора и состав электролита частично, но не полностью определяют внутреннее сопротивление R_i конденсатора (в Ом), которое предпочтительно должно быть минимальным из всех возможных. Описанные величины представляют собой количественные параметры, частично (но не полностью) определяющие плотность энергии
40 конденсатора (в Вт·ч/кг и Вт·ч/л) и плотность мощности (в Вт/кг и Вт/л). Для известных технологических приемов в типичном случае указанные плотности равны, соответственно, нескольким Вт·ч/кг и нескольким тысячам Вт/кг. Для энергии E (в Дж) и мощности P (в Вт) конденсатора с емкостью C (в Ф), заряженного до напряжения V (в В), в некотором приближении $E = CV^2/2$, а $P = v^2/4R_i$, соответственно.

45 В числе прочих известны электрохимические конденсаторы с электродами, содержащими в качестве наиболее важного компонента активированный углерод, которые преимущественно используют электрическую двухслойную емкость. Важным моментом является тот факт, что для формирования максимально возможной емкости и при наличии
50 максимально возможной электронной проводимости активированный углерод формирует пористую структуру с высокой удельной площадью поверхности, доступной для электролита, обеспечивая получение сопротивления, минимального из всех возможных, и утилизируя максимально возможное количество материала электрода. Таким образом, получают максимальные плотности энергии и мощности, что и требуется для большинства

приложений. Углеродные электроды, преимущественно применяющие двухслойную емкость, можно использовать и как аноды, и как катоды, что позволяет изготовить симметричные конденсаторы. Такие электроды можно применять в комбинации с водным электролитом, причем в этом случае максимальное допустимое напряжение конденсатора составляет приблизительно 1,2 В при низком внутреннем сопротивлении, или в комбинации с органическим электролитом. В последнем варианте максимальное напряжение составляет приблизительно 2,4 В, но внутреннее сопротивление, которое при этом можно получить, обычно повышается.

Для многих приложений, но в особенности для применения в транспортных средствах, желательна более высокая плотность энергии по сравнению с известными в современной технике вариантами, применяющими углеродные электроды. В частности, при попытке получить более высокую плотность энергии полезно использование псевдоемкости, т.к. в этом случае обычно достигаются гораздо более высокие удельные значения, чем в варианте с двухслойными емкостями. Из патентов США №№5550706, 5851506, 5875092 и 6025020 известно, в числе прочего, применение оксида рутения RuO_2 и гидратированного оксида рутения $\text{RuO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. В комбинации с водными электролитами, такими, например, как растворы KOH, эти соединения имеют высокую эффективную емкость, выраженную в Ф/г, на основе редокс-реакций и могут применяться как в качестве анодов, так и в качестве катодов. Они имеют также хорошую электропроводность. Недостатками этих соединений при применении их в (симметричных) электрохимических конденсаторах являются ограниченный интервал рабочего напряжения и очень высокие затраты на материал требуемой чистоты. Проводятся масштабные исследования в области альтернативных псевдоемкостных материалов, для которых можно было бы устранить эти недостатки, сохраняя в то же время возможность получить требуемые более высокие емкость и плотность энергии.

На современном уровне техники обычно принято считать, что для получения достаточно высокой накапливающей емкости и/или достаточно высокой скорости преобразования или каталитической активности электрода, а также достаточно высокой электропроводности необходимо применение соединений, содержащих элементы драгоценных металлов, например, таких соединений, как оксиды драгоценных металлов.

Как уже указывалось выше, эти соединения имеют высокую стоимость. Поэтому предлагалось уменьшить в таких соединениях количество драгоценного металла за счет применения составов, частично содержащих недорогие недрагоценные металлы. Известны соединения, имеющие пирохлорную структуру, такие как $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (патент США №5841627), перовскиты $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)\text{O}_3$, где $0 \leq x < 1$, а В выбирают из группы, состоящей из Pt, Ru, Ir, Rh и Pd (упомянутый выше документ DE 19640926), CaRuO_{3-x} , LaNiO_3 и т.п. Они содержат дорогие (полу-)драгоценные металлические элементы или не имеют дефицита кислорода (или обладают обеими этими характеристиками одновременно). Для первой категории было обнаружено, что, исходя из расчета на основе емкости или активности, полученных для данного количества (полу-)драгоценного металла, вряд ли достигается какое-либо уменьшение стоимости. Для второй категории емкость или активность, получавшаяся в пересчете на 1 г, настолько низка, что по сравнению с углеродными материалами ситуация не улучшается.

Далее, предлагалось применять гидроксиды металлов, в частности, такие, как $\text{Ni}(\text{OH})_2$, которые можно превращать в соответствующие оксигидроксиды. Хотя указанное соединение привлекательно с точки зрения его низкой стоимости, высокой удельной емкости и благоприятного интервала потенциалов, оно имеет низкую проводимость, которая зависит от зарядового состояния. Обратимую реакцию заряд/разряд у электрода из этого материала в щелочном электролите можно представить как $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e$, где $\text{Ni}(\text{OH})_2$ имеет плохую проводимость, а электропроводность NiOOH значительна, поскольку это соединение имеет правильную фазу (β фазу). Такие ограничения с точки зрения электропроводности требуют применения добавок, таких, например, как графит, и проводящих матриц, которые соединяют материал с добавкой,

таких, например, как вспененные металлы или металлические подложки. Это обстоятельство ограничивает толщину электрода, которую можно эффективно использовать, и приводит к дополнительным затратам, весу и объему. Оно же может усложнить изготовление электродов и сделать его более дорогим.

5 Присутствие $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в нескольких фазах (α , β , γ) ограничивает приемлемые рабочие условия для электрода условиями, при которых требуемая β фаза стабильна. Кроме того, электрод из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно применять только в качестве анода, вследствие чего невозможно изготовить симметричные конденсаторы, причем при этом требуется наличие, например, углеродного противостоющего электрода. Это ограничивает возможности
10 улучшений емкости и плотности энергии, которые можно было бы реализовать по сравнению с симметричным углеродным конденсатором. Есть основания полагать также, что $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и, в частности, никелевая составляющая, а в определенных условиях и никель, требуемые для приготовления, обладают свойствами, отрицательно
15 воздействующими на окружающую среду и здоровье людей. Поэтому к его обработке и процессам с его участием предъявляются требования и правила, вызывающие дополнительные затраты. Это налагает также ограничения на области его применения, например, в отношении тех применений и рынков, для которых сбор и/или многократное использование регулируются специальными правилами.

Известным элементом оборудования является (подзаряжающийся) аккумулятор. Его
20 можно применять для накапливания электричества и его последующего повторного высвобождения, в частности, с высокой плотностью энергии (в Вт·ч/кг и Вт·ч/л), используя электрохимическое превращение электрической энергии в химическую и обратно. Структура аккумуляторов этого типа соответствует структуре описанных выше электрохимических конденсаторов, хотя их предназначение и работа могут различаться. В
25 числе прочих известны (подзаряжающиеся) аккумуляторы типа никель-кадмий, никель-цинк и никель-железо, типа никель-водород, типа никель-гидрид металла и типа металл/воздух, например железо/воздух, цинк/воздух, алюминий/воздух и литий/воздух. Теперь, по меньшей мере, один из двух электродов аккумуляторов такого типа можно с пользой для дела заменить электродом согласно изобретению. В частности, но не
30 эксклюзивно, для этого подходят никелевые, кадмиевые и воздушные электроды.

В числе прочих известны (подзаряжаемые) аккумуляторы типа NiCd , NiZn , NiFe , NiH_2 и NiMH , в которых "никелевый электрод" состоит из того же соединения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и имеет тот же принцип действия, что и в описанных выше электрохимических конденсаторах. В этом
35 случае имеют место те же самые недостатки, касающиеся ограничений электропроводности, и те же проблемы по отношению к окружающей среде и здоровью.

Известны также аккумуляторы типа Fe/воздух, Zn/воздух, Al/воздух и Li/воздух, в которых во время разрядки кислород поглощается у воздушного электрода за счет электрохимического восстановления; аккумуляторы такого типа являются "механически
40 подзаряжаемыми" за счет обновления анода. Известны также двунаправленные воздушные электроды, которые, кроме восстановления кислорода, способны также вовлекать его в обратный процесс, позволяя таким образом электрически подзарядить аккумуляторы металл/воздух. Вследствие ограниченной проводимости и каталитической активности описанные выше соединения позволяют обеспечить только умеренную
45 эффективность, к тому же они часто являются дорогостоящими.

Материалы согласно изобретению обеспечивают возможность изготавливать высокоэффективные электроды, не имеющие указанных выше недостатков, т.е. они
50 дешевы в производстве, не имеют каких-либо ограничений с точки зрения толщины, которую можно использовать полезным образом, и не вызывают каких-либо проблем в окружающей среде.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В первом варианте осуществления изобретения электрод для электрохимической ячейки можно изготовить, применяя соединение, содержащее перовскит типа $\text{ABO}_{3-\delta}$, в котором $\delta \neq 0$, А содержит металл, выбранный из группы, состоящей из Na, K, Rb, Ca, Ba,

La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm и Gd, В содержит металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W и/или Zr, и в составе нет металла из группы, состоящей из Pt, Ru, Ir, Rh, Ni и Pd. При этом А и В не могут быть одновременно Nb, и из общего перечня исключается $\text{SrVO}_{2,5}$. Неожиданно оказалось, что при применении такого перовскита типа $\text{ABO}_{3-\delta}$, в котором нет (полу-)драгоценных металлов или никеля, а величину δ выбирают преимущественно в интервале между -0,2 и -0,5 или между +0,05 и +0,7, получают особенно хорошую накапливающую емкость (в Ф/г или А·ч/кг) и/или особенно хорошую скорость преобразования или каталитическую активность, причем электропроводность (в См/см, где См = Сименс) также хорошая.

Неожиданно оказалось также, что использование электродного материала, содержащего соединение указанного типа, фактически не зависит от толщины электрода. Такое свойство на современном уровне техники вообще неизвестно. Следует иметь в виду, что термин "перовскиты типа $\text{ABO}_{3-\delta}$ " в контексте данного описания охватывает также перовскиты одного из следующих типов: $\text{A1A2BO}_{3-\delta}$, $\text{AB1B2O}_{3-\delta}$ или $\text{A1A2B1B2O}_{3-\delta}$, где $\delta \neq 0$ и лежит главным образом в указанных выше пределах. Перечень примеров включает в себя $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{Nd}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, хотя изобретение этими примерами не ограничивается.

Во втором варианте осуществления изобретения электрод для электрохимической ячейки можно изготовить, применяя соединение, которое содержит браунит-миллерит $\text{ABO}_{(2,5-\xi)}$, где $\xi \neq 0$, а А и В выбирают из описанных выше групп. Высокие емкость и/или скорость преобразования или каталитическую активность вместе с хорошей электропроводностью можно получить, в частности, для значений ξ , лежащих в интервале между -0,2 и -0,05 или между +0,05 и +0,3. Одним из примеров соединения этого типа является $\text{SrCoO}_{(2,5-\xi)}$, хотя изобретение этим примером не ограничивается.

Следует иметь в виду, что электрод может содержать несколько соответствующих перовскитов и/или браунитов-миллеритов.

Применение этих соединений позволяет получить электроды с желаемыми свойствами при низких затратах на материалы и с применением простого процесса изготовления. Кроме того, в плане, например, электропроводности или потребления тока изобретение позволяет без добавок дополнительных материалов или компонентов эффективно использовать электроды, толщина которых достигает большой величины. Целесообразно, чтобы электроды этого типа для увеличения активной площади поверхности, контактирующей с электролитом, имели значительную пористость. Предпочтительно, чтобы электрод такого типа, по меньшей мере, по соседству с поверхностью содержал пористую структуру, которая, по меньшей мере, на 30%, а предпочтительно более чем на 70% состояла из одного или нескольких указанных выше соединений. Неожиданно было обнаружено, что электроды этого типа для электрохимического конденсатора имеют высокую псевдоемкость. Например, при применении такого электрода в качестве анода в асимметричном электрохимическом конденсаторе с углеродным катодом и электролитом КОН была обнаружена высокая емкость электрода, которую с точки зрения эффективной площади поверхности нельзя приписать двухслойной емкости. Была обнаружена также высокая емкость всей ячейки, причем при низком внутреннем сопротивлении, благоприятном равновесном потенциале E_0 Нернста и соответствующим образом пригодном интервале напряжения. Для ячейки это приводит к высоким плотностям энергии и мощности. В случае электродов, содержащих соединения согласно изобретению, специально проведенные измерения выявили высокие электропроводности. Сопоставление со свойствами электродов, известных из уровня техники, приведено в Таблице. В частности, электропроводность и емкость (в мкФ/см²) лежат на таких же высоких уровнях, как у, соответственно, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Вдобавок к дорогому рутению в случае электрода согласно изобретению можно также избежать применения тяжелого металлического свинца, хотя это и не обязательно.

Таблица						
Сопоставление свойств электродов *) соответствующих существующему уровню техники, и электрода *) $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ согласно изобретению. "С" означает емкость, "σ" - электропроводность, а "А" - эффективную площадь поверхности. Приведенные значения максимального напряжения V и максимального падения напряжения ΔV относятся к ячейке в целом.						
Свойство	Активированный углерод	$\text{RuO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$	$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	SrRuO_3	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$
С (мкФ/см ²)	10...40	60	2200	2600
А (м ² /г)	<1200	120	10...150	70	100	≤5 ⁽⁰⁾
С (Ф/г)	<100	<720	72	20...2000	220	>130 ⁽⁰⁾
σ (См/см)	<1	...	500	>700
V (В)	1,2	1,3	...	1,2	1,6	1,6
ΔV (В)	1,0	1,0	0,9	0,7	0,8	1,2
Затраты						
(Евро/кг)	2,25 ⁽¹⁾	3000 ⁽²⁾	1000 ⁽²⁾	>	6...10 ⁽⁵⁾	20 ⁽²⁾ ...1200 ⁽⁶⁾
		5000 ⁽³⁾	23000 ⁽⁴⁾	3000 ⁽²⁾		

*) - в качестве рабочего электрода в суперконденсаторе с углеродным противостоящим электродом и электролитом КОН

В соединении $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ согласно изобретению δ равнялось $0,25 \pm 0,05$.

(0) >2600 Ф/г при >100 м²/г

(1) покупная цена для 1000 кг

(2) цена сырьевого материала

(3) покупная цена для 25 кг (зависит от чистоты)

(4) химически чистое вещество, 25 г

(5) на основе цены сырьевого материала NiO для партии >1000 кг

(6) покупная цена для партии 1 кг.

Хотя это и необязательно, в добавление к одному или нескольким указанным выше соединениям согласно изобретению электроды могут также содержать связующее, имеющее своей целью формирование когезионной структуры. Структура этого типа может быть встроена в матрицу, хотя строгой необходимости в этом нет. Можно также, хотя это и необязательно, подвергнуть электроды тепловой, кальцинирующей или спекающей обработке.

На фиг.1 показаны результаты измерений, проведенных для электрохимических конденсаторов с электродом из $\text{Ni}(\text{OH})_2$, который известен из уровня техники, и с электродом из $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ согласно настоящему изобретению (в качестве второго электрода в обоих случаях использовался углеродный электрод). Результаты измерений для первого и второго вариантов обозначены, соответственно, значками Δ и □. В случае электрода из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ для улучшения электропроводности добавляли графит в различных процентных отношениях, в то время как в электроде из $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0,25 \pm 0,05$) добавления не применяли. Из фиг.1 очевидно, что без какой-либо потери эффективной емкости электрод согласно изобретению можно применять с увеличенными толщинами. Таким образом, можно использовать указанные электроды при увеличенных толщинах, не прибегая к применению добавок, таких, например, как графит, или проводящих матриц, таких, например, как вспененные металлы. Это позволяет изготавливать ячейки и комплекты ячеек с меньшим содержанием неактивного материала и, следовательно, с более высокими плотностями энергии и мощности.

С точки зрения высокой проводимости также можно применять матрицу, проводимость которой ниже, чем, например, у вспененного металла, в частности матрицу из проводящего пластика или проводящего полимера. Тем самым можно обеспечить также уменьшение веса и затрат. Кроме того, имеется возможность сформировать автономные, относительно толстые слои электродов, например, посредством печати, отливки или погружения, в том числе и на других компонентах (электрических или электронных).

Такие слои имеют высокую емкость, и в них не использованы дорогие элементы из драгоценных металлов.

Все сказанное не находится в противоречии с тем фактом, что электроды согласно изобретению можно изготовить также в виде тонких пленок, например, посредством печати, отливки, погружения, окрашивания или напыления и применять в такой форме.

С точки зрения конструкции и применения электроды согласно изобретению не ограничены рамками асимметричных конденсаторов или конденсаторов с какой-либо предписанной структурой; они могут также найти хорошее применение в симметричных электрохимических конденсаторах, аккумуляторах и топливных элементах, обратимых топливных элементах, а также в оборудовании и датчиках для электролиза. В качестве примера электродом, содержащим одно или несколько соединений согласно изобретению, можно заменить известный электрод из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочном аккумуляторе, например в аккумуляторе NiCd или NiMH. Для этого состав электрода согласно изобретению выбирают в этом случае таким образом, чтобы значение емкости находилось внутри интервала, желательного для аккумулятора.

Электрод согласно изобретению характеризуется специфическим нестехиометрическим характером по отношению к кислороду, т.е. специфическим интервалом значений для δ и/или ξ , и полным отсутствием элементов из драгоценных металлов, в частности из рутения и иридия, высокой псевдоемкостью (на том же уровне, что и для $\text{Ni}(\text{OH})_2$) и/или высокой каталитической активностью и/или высокой скоростью преобразования, а также высокой электропроводностью (на том же уровне, что и для $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$), причем фактически не зависящей от зарядового состояния или поляризации, высокой стабильностью за счет отсутствия нежелательных фаз и полезным интервалом напряжений. В этом электроде можно также избежать применения элементов, вредных для окружающей среды, таких как никель и свинец, присутствующих в электродах согласно существующему уровню техники. По сравнению с электродами этого уровня электрод согласно изобретению с учетом указанных выше свойств может быть менее дорогим, иметь повышенную общую эффективность, в особенности при относительно высоких интенсивностях тока, а также может быть более простым в изготовлении. Кроме того, он может применяться в форме тонкой пленки или толстого слоя, а при необходимости его можно заключить в матрице, которая может также содержать легкий недорогой пластиковый материал, обладающий умеренной проводимостью. При этом электрод согласно изобретению позволяет, кроме того, реализовать конструкции конденсаторов, суперконденсаторов, аккумуляторов, топливных элементов, электролизеров и датчиков, отличающиеся от конструкций, известных из уровня техники. Например, теперь появляется возможность впечатать электрод в виде слоя на другой компонент и, таким образом, добавить этому компоненту дополнительную функцию. Такой компонент может, например, сформировать часть фотогальванического солнечного элемента или электрохромного окна.

Далее настоящее изобретение будет разъяснено более детально со ссылками на несколько примеров.

Пример 1

Электрод согласно изобретению изготовили нанесением на подложку слоя суспензии, печатной краски или пасты. Подложкой может быть, например, металлическая фольга или пластиковая пленка. Суспензия, печатная краска или паста содержат одно или несколько соединений согласно изобретению, растворитель и, по возможности, вспомогательные компоненты, такие как диспергирующие агенты, поверхностно-активные вещества, увлажняющие агенты и т.п. В данном случае соединения согласно изобретению можно добавлять в форме порошка, имеющего высокую удельную площадь поверхности. Кроме того, при необходимости суспензия, печатная краска или паста может содержать связующее. Нанесение проводят посредством намазывания, окрашивания, напыления, погружения, печатания, накатки, отливки или отливки из шликера. Слой после его нанесения можно прежде всего высушить с полным или частичным удалением растворителя и вспомогательных компонентов в ходе этого процесса. При необходимости после сушки или вместо нее можно применить тепловую обработку, кальцинирование или спекание. Затем подложку, несущую слой, который может иметь характерную толщину от приблизительно 2 мкм до приблизительно 1000 мкм и пористость от приблизительно 5% до приблизительно 40%, применяют в суперконденсаторе или аккумуляторе.

В качестве примера приведем описание изготовления конденсатора 1 см^2 согласно

изобретению, осуществляемого следующим образом. Порошок

$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0,25\pm 0,05$) с низкой удельной площадью поверхности $\leq 5,0$ м²/г добавили в количестве 1 г к 1,5 мл раствора, содержащего 4 М электролита КОН и 0,1 мас.% поверхностно-активного вещества. Взбалтывание в течение 24 ч привело к образованию гомогенной суспензии, некоторую часть которой нанесли затем на никелевую фольгу (коллектор тока), имеющую толщину 50 мкм. Затем всю полученную систему сушили в течение 4 ч при 80°C, чтобы получить таким образом 1 см² ламината электрод/коллектор тока со слоем электрода толщиной приблизительно 15 мкм. Вместе с сепаратором и противостоящим электродом, изготовленным из активированного углерода, этот ламинат вмонтировали в корпус ячейки, изготовленный из Тefлона®. Оба электрода были обеспечены электролитом в количестве приблизительно 50 мкл, после чего корпус ячейки загерметизировали. Контакт между коллекторами тока и внешней стороной ячейки обеспечивается двумя штифтами из нержавеющей стали. Внутреннее сопротивление ESR полученного таким образом суперконденсатора измерили с помощью импеданс-спектроскопии. Затем провели заряжающие и разряжающие циклы, записали вольт-амперные характеристики и снова провели заряжающие и разряжающие циклы при плотностях тока, достигающих до 500 мА на грамм $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0,25\pm 0,05$) и в интервале напряжений ячейки 0-1,8 В. На фиг.2 показаны результаты для ячейки, в сепаратор которой был вмонтирован также платиновый электрод сравнения. Кривая потенциала электрода во время зарядки и разрядки с током 0,25 А/г показывает, что для соединения согласно изобретению эффективная емкость составляет величину ≥ 130 Ф/г.

Пример 2

Электрод изготовили введением суспензии, печатной краски или пасты в матрицу. Матрицей может быть вспененный металл или металлическая подложка, металлическая сетка, полимерная пена, сетка из полимера или какие-то другие пористые структуры. Суспензия, печатная краска или паста содержат одно или несколько соединений согласно изобретению со структурой перовскита и/или браунита-миллерита и, кроме того, могут содержать составляющие, описанные в Примере 1. В данном случае соединения с указанной структурой можно добавлять в форме порошка, имеющего высокую удельную площадь поверхности. Наносить суспензию, печатную краску или пасту можно с применением способов, описанных в Примере 1. После нанесения могут последовать этапы, описанные в Примере 1. Типичная толщина сформированной структуры электрода будет составлять величину в интервале от приблизительно 100 мкм до приблизительно 1500 мкм.

В качестве примера приведем описание изготовления конденсатора 1 см² согласно изобретению, происходящего следующим образом. Порошок

$\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\delta=0,25\pm 0,05$) с низкой удельной площадью поверхности $\leq 4,0$ м²/г добавили в количестве 1 г к 1,5 мл раствора, содержащего 4 М электролита КОН и 0,1 мас.% поверхностно-активного вещества. Взбалтыванием в течение 24 ч получили гомогенную суспензию, которую вдавили в металлический слой из вспененного никеля, имеющий толщину 900 мкм. Затем заполненную вспененную субстанцию сушили в течение 12 ч при 80°C. Таким же образом, что и в Примере 1, ее применили для изготовления ячейки суперконденсатора и провели те же эксперименты. На фиг.3 показаны результаты для ячейки, в сепаратор которой был вмонтирован также платиновый электрод сравнения. Кривая потенциала электрода во время зарядки и разрядки с током 0,37 А/г показывает, что для соединения согласно изобретению эффективная емкость составляет величину ≥ 120 Ф/г.

Пример 3

Электрод изготовили нанесением слоя суспензии, печатной краски или пасты на подложку. Суспензия, печатная краска или паста содержат одно или несколько соединений согласно изобретению со структурой перовскита и/или браунита-миллерита, растворитель и, по возможности, вспомогательные компоненты, такие как диспергирующие агенты,

поверхностно-активные вещества, увлажняющие агенты и т.п. В данном случае соединения с указанной структурой можно добавлять в форме порошка, имеющего высокую удельную площадь поверхности. При необходимости суспензия, печатная краска или паста могут также содержать связующее. Подложка представляет собой гладкую поверхность.

- 5 Суспензию распределяют по поверхности посредством намазывания, окрашивания, печати или отливки и высушивают. Затем сформированную ленту в виде автономного слоя электрода удаляют с гладкой поверхности. Для применения в конденсаторе, аккумуляторе, топливном элементе, электролизере или датчике можно также при необходимости провести для указанной ленты соответствующую тепловую обработку, а также этапы
- 10 кальцинирования или спекания.

Пример 4

- Электрод изготовили нанесением на подложку или введением в матрицу суспензии, печатной краски или пасты, содержащих одно или несколько соединений согласно изобретению, при этом указанная подложка или матрица предназначены для
- 15 формирования части другого компонента или устройства, такого как фотогальванический солнечный элемент или электрохромное окно.

Пример 5

- Одно или несколько соединений согласно изобретению упаковывают в форме порошка в оболочку из пористого пластикового материала, инертного по отношению к применяемому
- 20 электролиту и являющегося электрическим изолятором. Чтобы запаковать оболочку, порошкообразный материал, оболочку и проволоку или полоску металла спрессовывают в одно целое так, чтобы имел место контакт между частицами порошка, а также между проволокой или полоской и порошком. Сформированную таким образом структуру применяют в качестве электрода в электрохимической ячейке.

- 25 Пример 6

- Таким же образом, что и в Примере 1, из $\text{SrCoO}_{(2,5-\xi)}$, где $\xi=0,10\pm 0,05$, со структурой браунита-миллерита в виде порошка с малой площадью поверхности изготовили электрод 1 см^2 согласно изобретению. Электрод применили так же, как и в Примере 1, в лабораторном суперконденсаторе с вмонтированным электродом сравнения из Pt и с
- 30 противостоящим электродом. Результаты экспериментов по зарядке и разрядке показаны на фиг.4, где сокращение НВЭ соответствует нормальному водородному электроду. При интенсивности тока зарядки и разрядки 200 мА/г средняя емкость составляет приблизительно 160 Ф/г .

- 35 Специфика применения перовскитов и/или браунитов-миллеритов в электродах согласно изобретению проявляется в том, что по сравнению с известными материалами и электродами в данном случае существуют многочисленные возможные варианты воздействия на свойства электродов и адаптирования этих свойств к требованиям конкретного применения.

- 40 Хотя изобретение было описано на примерах предпочтительных вариантов, после ознакомления с приведенным выше описанием специалистам в данной области будет понятно, что в изобретение могут быть внесены модификации, имеющие очевидный характер и не выходящие за границы прилагаемой формулы изобретения.

Формула изобретения

- 45 1. Материал из смешанного оксида с высокой электронной проводимостью, характеризующийся эмпирической формулой ABO_y , где $y \neq 3$, А содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из Na, K, Rb, Ca, Ba, La, Pr, Sr, Ce, Nb, Pb, Nd, Sm и Gd, а В содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W и Zr, причем А и В одновременно не могут быть
- 50 Nb, за исключением соединения $\text{SrVO}_{2,5}$, и соединений формулы $(\text{La}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y)_z(\text{Mn}_{1-u}\text{C}_u)_v\text{O}_\delta$, где А содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из Ca, Ba, La, Sr, Ce, Nd, Sm и Gd, а В содержит, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Mg, Cr, Mn, Fe, Co и Zr.

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что является материалом типа перовскита, для которого $y=3-\delta$, где $\delta \neq 0$, а δ находится в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,7.

5 3. Материал по п.1, отличающийся тем, что является материалом типа браунита-миллерита, для которого $y=2,5-\xi$, а ξ находится в интервале от приблизительно -0,2 до приблизительно -0,05 или в интервале от приблизительно +0,05 до приблизительно +0,3.

4. Материал по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что А и/или В содержат (содержат) металл, легированный другим металлом, при этом легирующие металлы для А и В выбирают из перечней заданных для А и В.

10 5. Материал по п.4, отличающийся тем, что А содержит $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, где x находится в интервале от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,6.

6. Материал по п.4, отличающийся тем, что А содержит $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}$, где x находится в интервале от приблизительно 0,4 до приблизительно 0,6.

7. Материал по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что В содержит Со.

15 8. Материал по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что В содержит Fe.

9. Материал по п.7 или 8, отличающийся тем, что В содержит $\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_x$, где x находится в интервале от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,6.

20 10. Электрод для электрохимической ячейки, изготовленный из материала с высокой электронной проводимостью, отличающийся тем, что содержит материал из смешанного оксида согласно любому из пп.1-9.

11. Способ изготовления электрода для электрохимической ячейки, предусматривающий этапы получения подходящей подложки и формирования на ней когезионного слоя смешанного оксида путем нанесения смеси смешанного оксида, одного или нескольких связующих и, по меньшей мере, одного растворителя с последующим удалением
25 растворителя и, в случае необходимости, с последующей тепловой обработкой, отличающийся тем, что формируемый на подложке когезионный слой содержит материал из смешанного оксида согласно любому из пп.1-9.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что подложка представляет собой матрицу, а смешанный оксид вводится в матрицу и формирует совместно с ней когезионный
30 компонент.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что подложка обладает высвобождающей способностью и слой, который содержит материал из смешанного оксида, после нанесения на подложку отделяют от нее и, при необходимости, подвергают тепловой обработке.

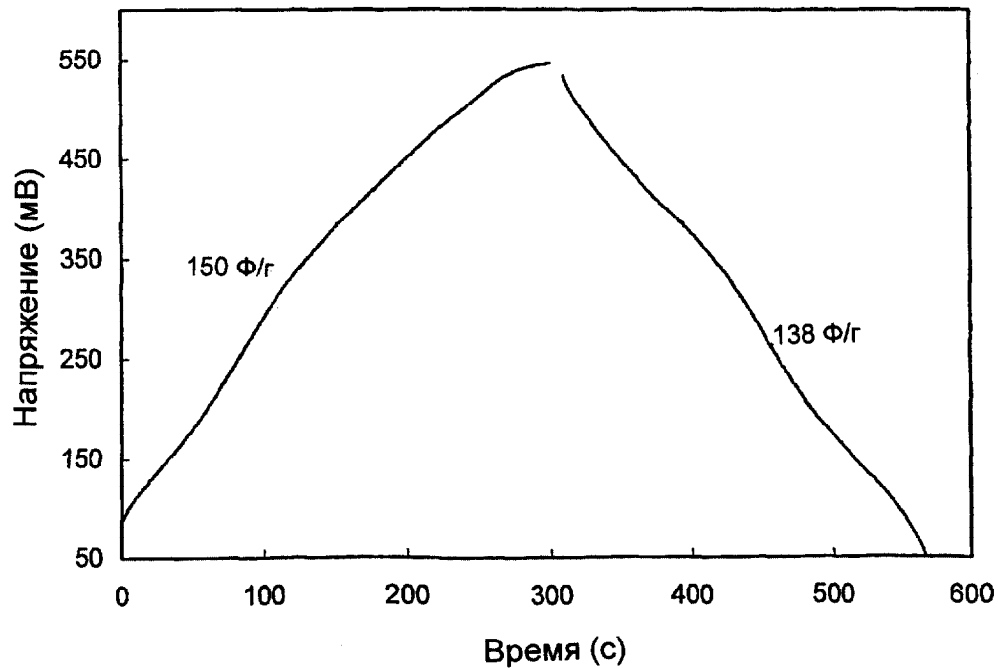
14. Электрохимическая ячейка, которая содержит, по меньшей мере, два электрода и
35 электролит, отличающаяся тем, что содержит, по меньшей мере, один электрод, охарактеризованный в п.10.

15. Электрохимическая ячейка по п.14, отличающаяся тем, что вторым электродом является углеродный электрод, электрод из RuO_2 или электрод из $\text{RuO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$.

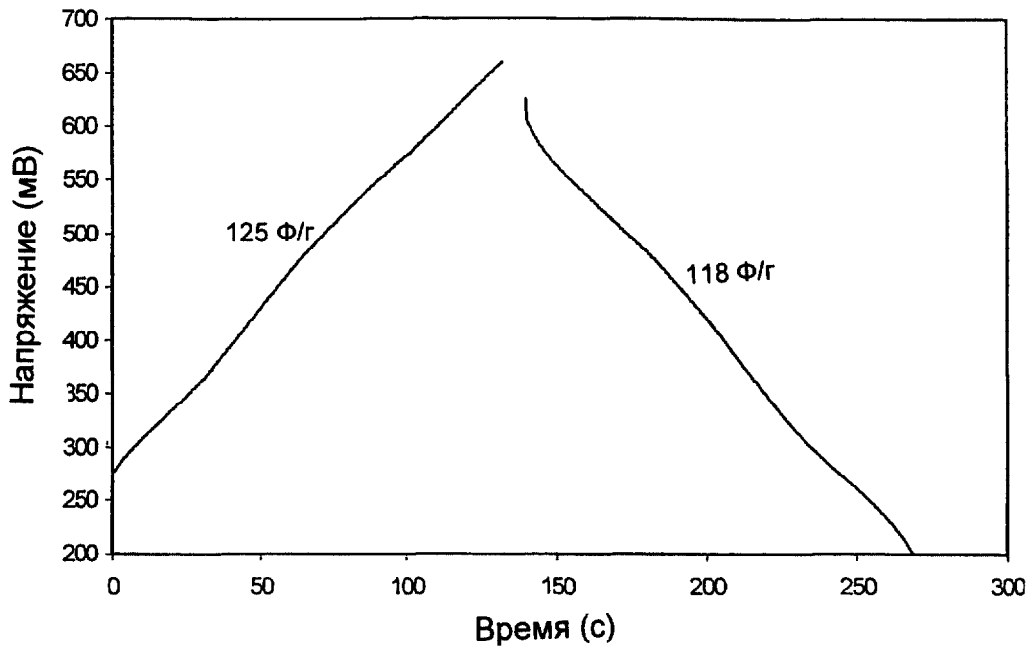
40

45

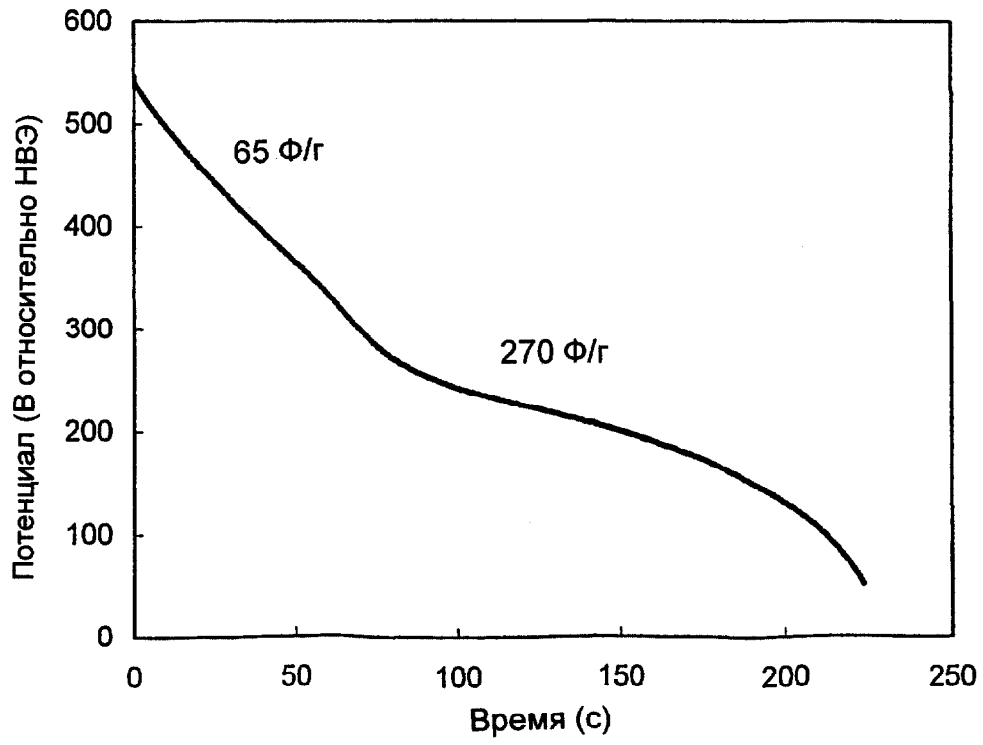
50



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4