

**АНАЛИЗ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНАТА АКТИВНОСТ НА РАЗЛИЧНИ ТИПОВЕ
МАТЕРИАЛИ КЪМ H_2O_2 В ЗАВИСИМОСТ ОТ СТОЙНОСТТА НА pH НА СРЕДАТА**

Росен Милетиев¹, Владислава Стефанова², Митко Георгиев², Ивайло Симеонов²

¹Технически Университет – София,

²Химикотехнологичен и Металургичен Университет - София

miletiev@tu-sofia.bg

Abstract

The current paper considers the electrochemical activity of the electrode materials towards oxidation and reduction of hydrogen peroxide (H_2O_2) at the different pH values of the electrolyte. The different types of electrode materials are discussed and eligible materials for anode and cathode are defined. The potential-pH equilibrium diagram of the system H_2O_2 - H_2O is analyzed and appropriate electrode potentials are specified.

Key words: hydrogen peroxide, electrode material, fuel cell

1. Увод

Електрохимичната активност на електродните материали е основният параметър, определящ технико – икономическите показатели на горивните клетки, тъй като от техните свойства зависят максималната плътност на тока и коефициента на полезно действие. Цитираните в литературата изследвания са насочени предимно към определяне на активността на материалите по отношение на процесите на редукцията и окислението на H_2O_2 . Те условно могат да се класифицират в няколко групи:

- Метали: цинк (Zn) [3], калай (Sn) [3], титан (Ti) [3], алуминий (Al) [7,11-13], тантал (Ta) [7], цирконий (Zr) [7], никел (Ni), платина (Pt), паладий Pd [2], [3], [5], сребро Ag [8,9,10,14], злато Au [29];
- Метални сплави: $NiPdCd$ [6,25], рутений-родий (RuRh) [4];
- Метални оксиди: иридиев оксид (IrO_2) [1], прости и шпинелни окиси на Ni и Co [15,16], Rh_2TeO_6 , Rh_2WO_6 или Rh_2MoO_6 [17,23,24], Ti_2O_3 [20,22]
- Неметали: пиролитични графитени електроди – [3,18].

Настоящата работа има за цел дефиниране на области от електрохимичния потенциал на електродните материали за постигане на максимално електродвижещо напрежение и анализиране активността на различните материали по отношение на процесите на редукцията, окислението и самопроизволно разлагане на водороден пероксид в зависимост от pH средата.

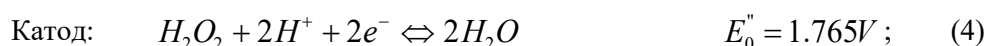
2. Анализ на електрохимичната активност на материалите спрямо H_2O_2

В предишната ни работа [19] бе проведен теоретичен анализ на директното преобразуване на химическата енергия на H_2O_2 в електрическата и генерираното напрежение по реакциите:

при $pH \geq pK = 11,63$:



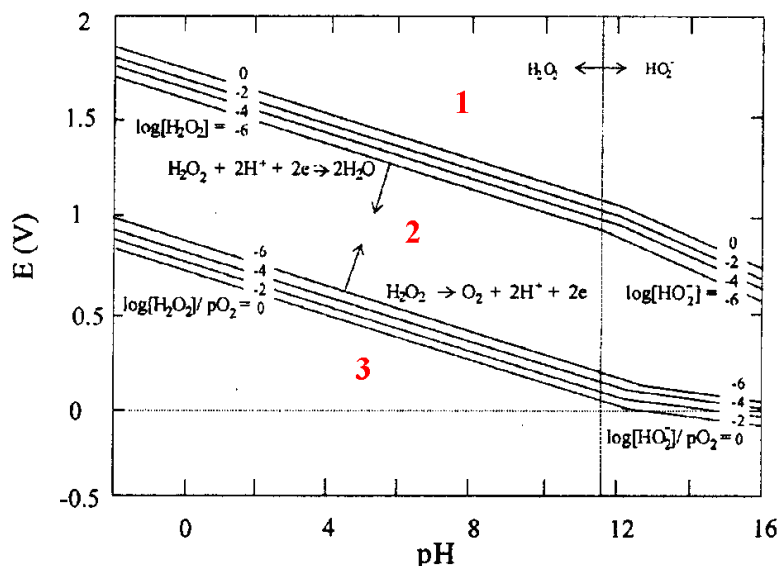
при $pH < pK$:



където pK е равновесната електролитна константа на водороден пероксид.

Тези реакции определят химичната и електрохимичната активност на веществата към процесите на редукцията и окислението на H_2O_2 в зависимост от техния електроден потенциал.

Посочените електродни полуреакции (1-4), в диаграмата на Пубре (фиг.1) могат да се дефинират три области в диаграмата на Пурбе (Фиг.1) по отношение на електрохимичната активност на електродните материал и техния електроден потенциал (E_0) спрямо електродните потенциали E''_0 (на катода) и E'_0 (на анода):



Фиг.1. Диаграма на Пурбе за H_2O_2 при $T_0=298^\circ K$ ($pK=11,63$) [1]

Посочените електродни полуреакции (1-4) дефинират три области в диаграмата на Пурбе (Фиг.1) по отношение на електродния потенциал на анализирания материал (E_0) и електродните потенциали на катода (E''_0) и анода (E'_0):

Област 1 - материали, способни да окислят H_2O_2 до O_2 с потенциал $E_0 > E''_0$;

Област 2 – материали, които могат както да окисляват, така и редуцират H_2O_2 . Обикновено те са положителни катализатори на самопроизволното разлагане на H_2O_2 . Техният потенциал удовлетворява неравенството $E''_0 > E_0 > E'_0$;

Област 3 – материали, способни да редуцират H_2O_2 до H_2O , с електроден потенциал $E_0 < E'_0$.

Трябва да се отбележи, че даден материал може да принадлежи към различни области от Фиг.1 тъй като електроден потенциал е функция на pH на средата [19]:

при $pH \leq pK = 11,63$

$$\begin{aligned} E' &= f_1(pH) = E'_0 - b^0 pH - \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{H_2O_2}}{P_{O_2}}, \\ E'' &= g_1(pH) = E''_0 - b^0 pH - \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H_2O_2}}, \end{aligned} \quad (5)$$

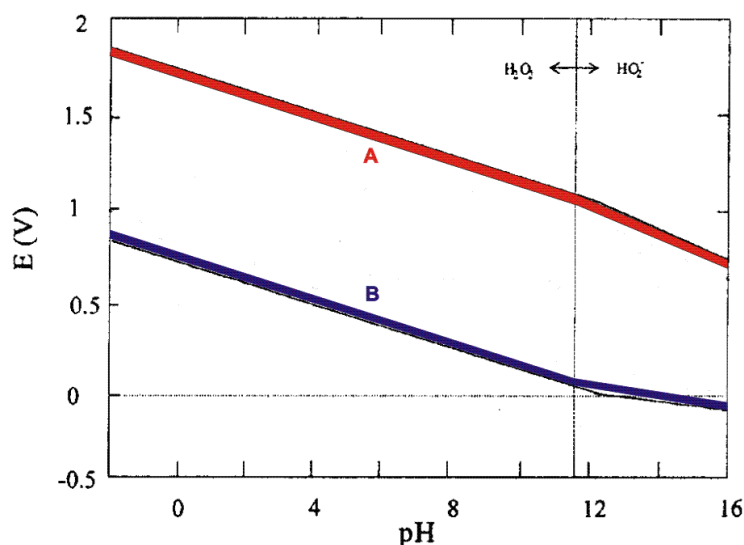
при $pH \geq pK = 11,63$

$$\begin{aligned} E' &= f_2(pH) = E'_0 - \frac{b^0}{2}(pH - 14) - \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{HO_2^-}}{a_{H_2O} P_{O_2}}, \\ E'' &= g_2(pH) = E''_0 - \frac{3b^0}{2}(pH - 14) + \frac{b^0}{2} \lg a_{H_2O} a_{HO_2^-} \end{aligned} \quad (6)$$

където: $b^0 = 2,3 \frac{RT_0}{F} = 0,0591V$ при $T_0 = 298^0 K$.

Следователно, материала от който е изработен катода трябва да притежава електроден потенциал, възможно най-близък, но по-малък от E''_0 (област А на фиг.2), докато материал от който е изработен анода трябва да притежава електроден потенциал, възможно най-близък, но по-голям от E'_0 (област В на фиг.2). Следователно, електродните потенциали на материалите за електродите трябва да се намират в дефинираната по-горе област 2, съответно в горната и долната ѝ част.

Широчината на зоните А и В е дефинирана на 0,1V за намаляване на загубите в електродвижещо напрежение до 20%.



Фиг.2. Области на електроден потенциал на материали за катода и анода

3. Дискусия

Освен подходяща стойност на електродния потенциал, материалите за електродите за прекисните горивни клетки трябва да отговарят и на следните допълнителни изисквания:

- да окисляват (на анода) и редуцират (на катода) H_2O_2 с висока скорост;
- да са химически инертни по отношение на електролита, респ. по отношение на pH на средата;
- да не катализират положително, самопроизволното разлагане на H_2O_2 ;
- да не са токсични по отношение на околната среда и канцерогенни;
- да са евтини и достъпни;
- да не са корозионно активни.

Тъй като някои от посочените изисквания са противоречиви, то основно то внимание се отделя на първите три изисквания, тъй като те определят и технико-икономическите параметри на горивната клетка.

От дефинираната на фиг.2 област А се вижда, че при работа в силно кисели среди, стойността на електрохимичния потенциал на електродните материали трябва да е много висока, от порядъка на 1,6÷1,7V. Такъв електроден потенциал имат сравнително ограничен брой окислително-редукционни двойки, като например: $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ($E_0 = 1.731\text{V}$), $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ($E_0 = 1.685\text{V}$) и др. [28]. Като се вземе предвид концентрацията на реакционните вещества, потенциалът на първата двойка намалява до 1,25V в силнокисели разтвори на H_2SO_4 , H_3PO_4 и др. От втората двойка, PbO_2 се явява положителен катализатор на самопроизволното разлагане на H_2O_2 и е токсичен за околната среда. Следователно, и двата материала са неподходящи за електроди.

Според [26] в слабо-кисела, неутрална и слабо-алкална среда ($\text{pH} = 5\div 9$) електропроводимостта на електролита е много ниска: $7388 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в 30% H_2SO_4 ; $5403 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в 25% KOH и

нараства до $2677.10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в 20% KCl и $2222.10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в 30% K_2CO_3 . Това силно ограничава токовата плътност и води до големи омични загуби. Поради тази причина тези среди се смятат за безперспективни за приложение в горивни клетки с висока плътност на тока.

В предишното ни изследване [19], както и от фиг.2 следва, че в силно алкална среда теоретично електродвижещо напрежение между електродите е значително по ниско от това в кисела среда. Въпреки това тя се предпочита поради две причини: по-ниската корозионна активност на конструкционните материали в алкалните разтвори и от по-ниските стойности на електродните потенциали които трябва да притежават електродни материали в пероксидните горивни клетки – около $0,75 \div 0,85\text{V}$ на катода и $0,0 \div 0,1\text{V}$ на анода.

Един от сериозните недостатъци на силноалкалния електролит е възможността за образуване на разтворими карбонати под действието на разтворения CO_2 във водните разтвори на H_2O_2 . Този недостатък обаче може да бъде избегнат при директното получаване на водните разтвори на H_2O_2 чрез хидролиза на $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [27]. В случай, разтворените карбонати могат да бъдат отделени от електролита под формата на малко-разтворим CaCO_3 .

В таблица 1 са дадени различни видове материали използвани в пероксидните горивни клетки и е дефинирана областта на pH в която те могат да бъдат използвани като електродни материали. Зависимостите на $E_0 = f(\text{pH})$ са изведени въз основа на потенциал-pH диаграми на Пурбе за съответните метали. Границите на приложимост са определени за концентрация на веществата в разтвора 10^{-4}M .

В същата таблица са представени стойностите на електроден потенциал изчислени за силно алкална среда. От посочените в табл.1. резултати следва, че златото и платината притежават най-широки области от стойностите на pH в която могат да се използват. При $\text{pH} = 14$ потенциалът на двойката $\text{Au} / \text{Au}_2\text{O}_3$ все още има подходяща стойност ($0,63\text{V}$), но йоните на златото (Au^{3+}) преминават в разтвора под форма на разтворим йон (H_2AuO_3^-). Основните недостатъци на платина са следните: в силно алкална среда тя се явява положителен катализатор на самопроизволното разлагане на H_2O_2 и високата ѝ цена.

Таблица 1. Зависимости на $E_0 = f(\text{pH})^*$ за различни видове материали

No.	Материал	Електродна реакция	$E_0 = f(\text{pH})^*$	Област на pH	E_0 при pH=14
1	Злато	$2\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1.457 - 0.0591\text{pH}$	$0,5 \div 13,3$	0.63
2	Платина	$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$0.980 - 0.0591\text{pH}$	$-1.0 \div 16,0$	0.15
		$\text{Pt}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1,045 - 0.0591\text{pH}$	$-1.0 \div 16,0$	0.21
3	Сребро	$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1.173 - 0.0591\text{pH}$	$10,3 \div 13,7$	0.34
		$2\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AgO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1.398 - 0.0591\text{pH}$	$10,3 \div 13,7$	0.57
4	Паладий	$\text{Pd} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$0.896 - 0.0591\text{pH}$	$2,35 \div 16,0$	0.07
		$\text{PdO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1,283 - 0.0591\text{pH}$	$2,35 \div 16,0$	0.46
5	Никел	$\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1.434 - 0.0591\text{pH}$	$5,2 \div 16,0$	0.61
		$2\text{Ni}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1.305 - 0.0591\text{pH}$	$6,3 \div 16,0$	0.48

		$3\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,897-0.0591pH	9,0÷12,0	-
6	Иридиев (IV) оксид	$\text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	0,930-0.0591pH	-	0.10
7	Кобалтов (III) оксид	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.477-0.0591pH	5,2÷16,0	0.65
8	Бисмутов (III) оксид	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_4\text{O}_7 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.338-0.0591pH	8,6÷16,0	0.51
		$\text{Bi}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Bi}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.541-0.0591pH	8,6÷16,0	0.71
		$\text{Bi}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1.607-0.0591pH	8,6÷16,0	0.78
9	Калай	$\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,106-0.0591pH	3,6÷9,1	-
10	Титан	$\text{Ti}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-0.091-0.0591pH	1,5÷13,9	-0.92
11	Алуминий	$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	-1.471-0.0591pH	4,0÷8,8	-
12	Цинк	$\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	-0,400-0.0591pH	7,5÷12,4	-
13	Цирконий	$\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-1,553-0.0591pH	3,6÷14,8	-2.38
14	Тантал	$2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	-0.750-0.0591pH	-2.0÷16,0	-1.58
15	Талиев (III) оксид	$2\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	0.777-0.0591pH	7.0÷16,0	-0.05

*) Потенциал спрямо стандартен водороден потенциал (SHE)

В съществуващите решения на прекисни горивни елементи [14,15,16], много често се предлага в ролята на катод Ag електрод, въпреки че неговият потенциал е твърде нисък ($E_0 = 0,345\text{V}$ при pH=14) и очакваното генерирано електродвижещо напрежение на клетката ще бъде твърде ниско – от порядъка на 0,4V, което е незадоволително.

В ролята на активатор на редукцията на H_2O_2 може да се използва електрохимичната двойка $\text{Pd}(\text{OH})_4/\text{Pd}(\text{OH})_2$ с електроден потенциал 0,46V при pH=14. Съгласно публикуваните в [37] резултати приложимостта на тази двойка може да бъде проблематична, тъй като в силно алкална среда PdO_2 се разтваря, което води до намаляване на активността на електродите. Този материал може обаче да се използва като промотор в състава на други скелетни катализатори, като *Ni-Cd*.

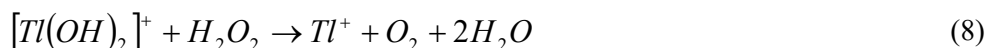
Вижда се, че в качеството на катоден материал могат да бъдат използвани също така никелът, простите и шпинелни окиси на Ni и Co, паладият и бисмутовия (III) оксид. Последният представлява особен интерес тъй като в горещи, силно алкални среди на KOH под действието на H_2O_2 се образува неразтворим калиев бисмутат (KBiO_3). Последният е силен окислител и неговия електроден потенциал се намира в областта А (Табл.2).

Електроден потенциал на IrO_2 при pH=14 се отличава с 0.1V, което го определя като материал подходящ за изработване на анода. Предимство на иридиевия оксид е високата му стабилност в широка pH област и температура [1], а недостатъкът сравнително ниската му химическа активност по отношение на H_2O_2 .

Алуминият, цинкът, калаят и титанът не могат да бъдат използвани като електродни материали в прекисните горивни клетки работещи в алкална среда, тъй като те се разтварят с образуване на хидроокиси и имат силно отрицателен електроден потенциал, който е извън областта В.

Аналогични стойности на електродния потенциал притежават циркония и тантала, но за разлика от Al, Zn, Sn и Ti в силно алкална среда те се пасивират. Поради този факт те могат да бъдат използвани като индиферентни електродни материали, тъй като са корозионно устойчиви и не катализират самопроизволното разлагане на H_2O_2 .

В ролята на аноден материал може да бъде използван също така талиевия (III) оксид, чийто електроден потенциал се намира в дефинираната на фиг.2 област В. Проведени в [20-22] изследванията определят $Tl(OH)_3$ като перспективен материал за анода. Предложената от авторите схема на взаимодействие на Tl^+ с H_2O_2 при концентрацията на натриева основа 0.015-0.1125M е следната:



т.е., сумарна реакция на процеса е:



Според [20] скоростта на реакцията (9) е обратнопропорционална на температурата. Енергията на активация на процеса е $-46,9kJ/mol$, което говори за силно понижаване на скоростта на разлагане на H_2O_2 при повишаване на температурата. Въз основа на цитираните в [22] стойности на скоростна константа на реакцията (9) в зависимост от температурата на средата (табл.2) може да се направи следния извод. Отделената от самопроизволното разлагане на H_2O_2 топлина от една страна ще способства за бързото загряване на горивната клетка и достигане до номиналните работни условия ($70^\circ C$), а от друга страна ще намалява скоростта на разлагане на пероксида и следователно няма да оказва вредното влияние върху работата на горивната клетка

Табл.2. Стойности на скоростта константа на реакцията [22]

Температура, $^\circ C$	Скоростна константа - $k \cdot 10^3$
35	15,65
45	9,85
55	6,50
65	2,83

Недостатък на Tl_2O_3 е високата токсичност на Tl^+ -йоните и възможното му акумулиране в човешкия организъм. Употребата $Tl(OH)_3$ като електроден материал може да бъде възпрепятствана също така от високата разтворимост на $TlOH$ в електролита, а оттам

намаляване на активността на електрода и увеличаването на вероятността от замърсяване на електролита със силно отровните талиеви йони.

Заклучение

Анализът на електрохимичната активност на електродните материали по отношение на редукцията и окислението на H_2O_2 показва, че понастоящем налице са сравнително малък брой материали, които се характеризират с подходяща стойност на електродния потенциал. В качеството на катоден материал могат да се използват: злато, прости окиси на никела и кобалта и техни шпинели и бисмутовия (III) оксид. За материали на анода, подходящи електродни потенциали притежават: иридиевия (IV) оксид и талиевия (III) оксид.

Очевидно е, че бъдещата работа на колектива трябва да бъде насочена както към изследване на електрохимичната активност на разгледаните електродни материали, чрез модифицирането им с метални композиции на $Ni-Zn$, $Cd-Pd$, $Co(II)PP/PG$, където PP е protoporphyrin-IX dimethyl ester, а PG - пиролитичен графитов електрод) и др; органични вещества: порфиринови или фталоцианинови комплекси, берлинско синьо $KFe[Fe(CN)_6]$ или други цианоферати и др., така и търсене на нови електродни материали с подходящи електродни потенциали позволяващи достигане на максимално електродвижещо напрежение в пероксидни горивни клетки.

Благодарности

Авторите изразяват своята благодарност към фонд Научни изследвания към Министерството на Образованието, Младежта и Науката за финансовата помощ при реализирането на проекта ДОО2-134/08

Литература:

1. Dam T. V. Anh, W. Olthuis, and P. Bergveld, Electroactive Gate Materials for a Hydrogen Peroxide Sensitive E^+ MOSFET, IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 2, NO. 1, FEBRUARY 2002
2. Shin-ichi Yamazaki, Zyun Siroma, Hiroshi Senoh, Tsutomu Ioroi, Naoko Fujiwara, Kazuaki Yasuda - A fuel cell with selective electrocatalysts using hydrogen peroxide as both an electron acceptor and a fuel, Journal of Power Sources 178 (2008) 20–25
3. D. O. Miller, J. J. Rusek, P.E., PhD. , ELECTROCATALYSIS IN HYDROGEN PEROXIDE FUEL CELLS
4. Dirk Janasek, Walter Vastarella, Uwe Spohn Nico Teuscher, Andreas Heilmann - Ruthenium/rhodium modified gold electrodes for the amperometric detection of hydrogen peroxide at low potentials, Anal Bioanal Chem (2002) 374 :1267–1273
5. X. Cai, K. Kalcher, G.Kolbl, C. Neuhold, W. Diewald, B. Ogorevc - Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide on a Palladium-Modified Electrode, *Electroanalysis*, 1995, 7:340-345.
6. S. V. Druz, A. M. Skundin, O. P. Tkachenko, E. S. Shpiro, and G. V. Akulova - Mechanism of Interaction of the Components in the Catalysts for Electroreduction of Hydrogen Peroxide:

Journal of International Scientific Publication:
Materials, Methods & Technologies, Volume 4, Part 3

Modifying Nickel with Palladium and the Palladium–Bismuth Composition, *Russian Journal of Electrochemistry*, 1997, 33(9):1046

7. G. Bianchi, G. Caprioglio, F. Mazza, T. Mussini, ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF OXYGEN AND HYDROGEN PEROXIDE ON ALUMINUM, TANTALUM AND ZIRCONIUM ELECTRODES, Technical (Scientific) Note No. 4, Contract No. AF 61(052)-260, December 1960
8. Кичеев А.Г., Шебловинский Б.М. Уравнения вольт-амперных кривых восстановления-окисления перекиси водорода на серебряном электроде в растворах KOH, *Электрохимия*, т.20, 1984, стр.1417-1421
9. Masataka Honda, Takuro Koderu, Hideaki Kita - Electrochemical behavior of H₂O₂ at Ag in HClO₄ aqueous solution, *Electrochimica Acta*, Vol.31, No.3, 1986, pp.377-383
10. Masataka Honda - On the electrochemical behavior of H₂O₂ at Ag in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, Vol.28, No.5, 1983, pp.727-733
11. Unated States Patent 5,445,905 - Dual plow aluminium – hydrogen peroxide battery
12. David J. Brodrecht, John J. Rusek - Aluminum–hydrogen peroxide fuel-cell studies, *Applied Energy* 74 (2003) 113–124
13. Russell R. Bessette, James M. Cichon, Dwayne W. Dischert, Eric G. Dow - Study of cathode catalysis for the aluminium-hydrogen peroxide semi-fuel cell, *Journal of Power Sources* 80, 1999. 248–253
14. E.R. Savinova, S. Wasle, K. Doblhofer - Structure and activity relations in the hydrogen peroxide reduction at silver electrodes in alkaline NaF/NaOH electrolytes, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1341±1348
15. Захаркин Г.И., Тарасевич М.Р., Хуторной А.М. – Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах: IV. Химические и электрохимические реакции перекиси водорода на простых и шпинельных окислах никеля и кобальта, *Электрохимия*, XXX, стр.1122-1125
16. Захаркин Г.И., Тарасевич М.Р., Хуторной А.М., Сабиров Ф.З., Стороженко В.И. – Адсорбция и электровосстановление молекулярного кислорода на окисных катализаторах: III. Химические и электрохимические реакции перекиси водорода на Co₃O₄ в щелочном растворе, *Электрохимия*, XXX, стр.265-268
17. Патент EP 0 252 559 A1
18. P. Westbroek, E. Temmerman - Mechanism of hydrogen peroxide oxidation reaction at a glassy carbon electrode in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 482 (2000) 40–47
19. V. Stefanova, R. Miletiev, M Georgiev, D. Borisov - EFFECT OF TEMPERATURE ON THE DIRECT CONVERSION OF THE CHEMICAL ENERGY OF H₂O₂ TO ELECTRIC, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 4, 2009, 389-394
20. Р.И. Терешкина, Г.А. Богданов : Механизм каталитического разложения H₂O₂ соединениями таллия, *Журнал физической химии*, 1967, т.41, №7, стр.1738-1743
21. А.Н. Доронин, В.И. Широкова : Каталитическое разложение перекиси водорода ионами едновалентного таллия – *Электрохимия*, 1977, т.13, №8, стр.1147-1152

Journal of International Scientific Publication:
Materials, Methods & Technologies, Volume 4, Part 3

22. Zs. Boti, I. Horvath, Zs. Szil and L. J. Csanyi: The reaction between Thallium(III) and hydrogen peroxide - *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 112 (1978), pp.1012-1017
23. Патент *US4783381*
24. Патент *FR2145485*
25. Акулова Г.В., Друзь С.В., Скундин А.М., Ткаченко О.П., Шпиро Е.С. - Механизм взаимодействия компонентов в катализаторах электровосстановления пероксида водорода, модифицирование никеля палладием и композицией Pd-Cd, *Электрохимия*, т.33, No.9, 1997, стр.1077-1081
26. Рабинович В.А., Хавин З.Я. – Краткий химический справочник, Издательство "Химия", Ленинград, 1978
27. Vladislava Stefanova, Mitko Georgiev, Rosen Miletiev, Ivajlo Simeonov - STUDY OF THE APPLICABILITY OF $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ TO GENERATION OF H_2O_2 FOR FUEL CELLS, Annual university scientific conference, National Military University "Vasil Levski", 19-20 November 2009
28. Справочник химика, 2 изд., т.3, Издательство "Химия", Москва, 1965
29. Xiao Li, Dodi Heryadi, and Andrew A. Gewirth - Electroreduction Activity of Hydrogen Peroxide on Pt and Au Electrodes, *Langmuir*, 2005, 21 (20), pp 9251–9259