

УДК 541.13+11: 541.136/136.88: 544.653.3

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )  
В КАРБОНАТНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ**

**Часть 1. Поляризационные характеристики пористых газодиффузионных оксидных катодов  
в контакте с расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  (эксперимент)**

**С. И. Вечерский** ✉, **М. А. Конопелько**, **Н. Н. Баталов**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

✉ E-mail: vechershira@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.09.14 г.

Приведены поляризационные характеристики пористых газодиффузионных катодов, приготовленных на основе перовскитоподобных оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и оксида  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , который обладает кристаллической структурой типа NaCl. Зависимости измерены в лабораторной топливной ячейке в температурном интервале 820–1000 К. Показано, что при  $T < 970$  К электрохимическая активность катодов с добавками кобальта и никеля выше, чем активность катода из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

*Ключевые слова:* МСFC, кислородный электрод, каталитическая активность.

**CATALYTIC ACTIVITY OF  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) OXIDES FOR MOLTEN  
CARBONATE FUEL CELL**

**Part 1. Polarization Characteristics of Porous Gas Diffusion Electrodes in  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  Melt.  
An Experimental Study**

**S. I. Vecherskii** ✉, **M. A. Konopel'ko**, **N. N. Batalov**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS  
20, Akademicheskaya st., Yekaterinburg, 620990, Russia*

✉ E-mail: vechershira@ihte.uran.ru

Received 12.09.14

This paper presents polarization characteristics of porous gas diffusion cathodes prepared from  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) oxides with a perovskite related structure and  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  oxide with a rock salt structure. The characteristics were measured in the laboratory scale fuel cell in the temperature range 820–1000 K. It has been shown that electrochemical activity of the cathodes with Co and Ni additives exceeds the activity of the  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  cathode below 970 K.

*Key words:* MCFC, oxygen electrode, catalytic activity.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в большинстве топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом (МСFC) в качестве кислородного электрода (катада) используют пористые газодиффузионные катоды, приготовленные на основе литированного *in situ* оксида никеля  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , где  $x \approx 0.02$  [1]. При рабочей температуре МСFC 923 К этот материал обладает достаточно высокой удельной электропроводностью ( $\sigma = 33$  См/см) и хорошей каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода. Однако его существенный недостаток состоит в том, что продукты растворения  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  в карбонатном расплаве восстанавливаются на водородном электроде. Рост дендритов, состоящих из металлического никеля, может привести к «закорачиванию» МСFC, что существенно ограничивает срок

его службы [1, 2]. Поэтому ведётся поиск новых материалов, сравнимых с  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  по проводимости и каталитической активности, но свободных от указанного недостатка.

В ряде работ было предложено использовать в качестве возможных альтернативных материалов сложные оксиды с перовскитоподобной структурой, состав которых может быть описан общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-d}$ , где  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $\text{B} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Zr}$ ;  $\text{M}$  и  $\text{M}'$  – переходные металлы из следующего ряда: Mn, Fe, Co, Ni [3, 4]. Однако при изучении коррозионных свойств данных оксидов было найдено, что, по крайней мере, часть из них взаимодействует с эвтектическим расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , который часто используют в качестве электролита. Это приводит к изменению фазового состава поверхности образцов и, как следствие,

к ухудшению их каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода [1, 5–7].

Авторы [6, 7] предположили, что ухудшение рабочих характеристик катодов, приготовленных на основе указанных оксидов, связано с частичным замещением ионов щёлочноземельных и переходных металлов ионами Li и может быть ослаблено, если в качестве замещающей добавки катодный материал изначально будет содержать литий. Чтобы проверить данное предположение, они провели ряд исследований, которые были направлены на выяснение возможности формирования перовскитоподобных твёрдых растворов  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), а также на изучение их электрофизических свойств и коррозионной устойчивости в карбонатном расплаве. В качестве первого шага они синтезировали образцы твёрдого раствора  $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-d}$ . Было установлено, что область его существования не превышает  $x = 0.1$ . Однофазные образцы имеют орторомбически искажённую кристаллическую структуру, подобную  $\text{LaFeO}_3$ , а наиболее высокой электропроводностью обладает пограничный оксид, где  $x = 0.1$  [8, 9]. На его основе были синтезированы образцы  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и исследовано влияние замещающих атомов на их физико-химические свойства [10]. Концентрацию атомов  $M$  выбирали таким образом, чтобы уже было заметно их влияние на физико-химические свойства образцов, но ещё нельзя было пренебречь свойствами исходного оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ . Оказалось, что частичное замещение ионов Fe ионами Co и Ni несколько увеличивает электропроводность  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ , хотя во всех случаях при  $T = 923$  К удельная электропроводность синтезированных образцов была в 2–10 раз меньше, чем электропроводность  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  [1, 10]. Тем не менее, её значения превышали критически важную величину ( $\sigma = 1$  См/см), при которой омические потери в катоде остаются на приемлемом уровне [11].

Дальнейшие исследования показали, что при взаимодействии с расплавом  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  ионы лития частично замещают не только ионы переходных металлов, но и ионы La. При этом перовскитоподобная фаза сохраняется, но её количественный состав трансформируется таким образом, что образуются более сложные оксиды, которые, по-видимому, могут быть описаны формулой  $(\text{La}_{1-x}\text{Li}_x)(\text{Li}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$ , где  $M = \text{Fe}, \text{Co}_z\text{Fe}_{1-y-z}, \text{Ni}_z\text{Fe}_{1-y-z}$  [12]. Тем не менее, было показано, что в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  каталитическая активность оксида, исходный состав которого описывали формулой  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , сравнима с активностью Au [13]. Подобные измерения были проведены и на других оксидах:  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$

и  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ . Их активность при  $T = 923$  К была ниже, чем у  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ .

Между тем для оценки возможности применения указанных оксидов в качестве катодных материалов МСFC представляло интерес исследовать их каталитическую активность непосредственно в рабочих условиях топливного элемента. В ряде работ [14–18] было показано, что информация о каталитической активности тех или иных материалов может быть получена из стационарных поляризационных характеристик  $j(\eta)$  пористых газодиффузионных катодов, приготовленных на их основе. Цель данной работы заключалась в том, чтобы оценить каталитическую активность оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) непосредственно в рабочих условиях МСFC и сравнить её с активностью традиционного катодного материала: литированного оксида никеля. В части I работы приведены результаты исследования в лабораторной топливной ячейке стационарных поляризационных характеристик  $j(\eta)$  пористых газодиффузионных катодов, приготовленных на основе  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  и оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). В части II описана методика анализа полученных зависимостей и проведено сравнение каталитической активности различных оксидов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика синтеза оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), а также результаты изучения их фазового состава и электропроводности на постоянном токе описаны в [8–10]. Литированный оксид никеля, состав которого описывается формулой  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , синтезировали и изучали таким же образом. Полученные в результате синтеза спечённые образцы дробили, а затем растирали в агатовой ступке до получения порошков со средним диаметром частиц около 5 мкм.

На основе этих материалов методом прокатки были приготовлены пористые газодиффузионные катоды. Их номера и количественный состав твёрдой фазы (по синтезу) указаны в табл. 1. В качестве органического связующего и одновременно порообразователя для крупных газовых пор использовали порошкообразный поливинилбутираль. Общую пористость катодов  $Q$  оценивали путём сравнения рентгеновской плотности катодного материала с кажущейся плотностью катода, измеренной после выжигания органического связующего. Макроструктуру катодов изучали с помощью оптического микроскопа.

Поляризационные характеристики катодов измеряли в интервале 823–998 К в лабораторной топливной ячейке, содержащей заключённые в металлические корпуса плоские газодиффузионные

Таблица 1

Пористость катодов ( $Q$ ), проводимость ( $\sigma_s$ ) катодных материалов при  $T = 923$  К и энергии активации проводимости  $E_s$  в интервале 790–1010 К

№ катода	Материал катода	$Q, \%$	$\sigma_s, \text{См/см}$	$E_s, \text{кДж/моль}$
1	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$	51	4.6	$17.5 \pm 0.3$
2	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	42	5.5	$23.3 \pm 0.3$
3	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	47	17.2	$28.5 \pm 0.3$
4	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	57	35.2	$11.4 \pm 0.1$

анод и катод, разделённые пористой керамической матрицей, пропитанной расплавленным карбонатным электролитом. Геометрическая площадь каждого из электродов  $S$  составляла  $5.76 \text{ см}^2$ . Квази-электродом сравнения служила золотая проволока диаметром 0.5 мм. В качестве анода использовали пористые пластины из металлического никеля. Матрица была приготовлена из мелкодисперсного  $\text{LiAlO}_2$ . Электролитом служил эвтектический расплав  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ . Катодный газ представлял собой смесь  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , взятых в мольном отношении 2/1. Со стороны анода подавали смесь газов, состоящую из 80 мол. %  $\text{H}_2$  и 20 мол. %  $\text{CO}_2$ . Перед подачей в ячейку её барботировали через дистиллированную воду при комнатной температуре. Протекающий через ячейку ток  $I$  варьировали сопротивлением нагрузки. Эффективную плотность тока рассчитывали по формуле:  $j = I/S$ .

Суммарную поляризацию катода рассчитывали по формуле  $U(j) - U(0)$ , где  $U(j)$  и  $U(0)$  – разности потенциалов между квазиэлектродом сравнения и коллектором (металлическим корпусом, в который был заключён пористый катод) соответственно при прохождении тока и в отсутствие тока. Вклад, обусловленный омическими потерями, определяли коммутаторным методом, а затем исключали.

Измерение поляризационных зависимостей каждого из приготовленных катодов начинали с самой высокой температуры из исследованного температурного интервала (998 К) и заканчивали при самой низкой температуре (823 К). Шаг по температуре составлял 25 К. Перед началом измерений при заданной температуре образцы выдерживали в контакте с расплавом до установления равновесия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхности приготовленных катодов показало, что после выжигания органического компонента в них образовались как малые, так и большие поры. Диаметр малых пор был сравним со средним диаметром твердофазных частиц (около

5 мкм), а диаметр больших пор варьировался в пределах от 10 до 30 мкм. Общая пористость каждого из катодов указана в табл. 1. Наибольшей пористостью обладал катод из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , наименьшей – катод из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ . Пористость катодов из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$  и  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  была близка к 50%.

На рис. 1 приведены температурные зависимости измеренной на плотных образцах удельной электропроводности  $\sigma_s(T)$  твердофазного компонента катодов – оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ . Электропроводность перовскитоподобных оксидов возрастает по мере увеличения порядкового номера атомов  $\text{M}$  в таблице Менделеева, но остаётся существенно ниже электропроводности  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

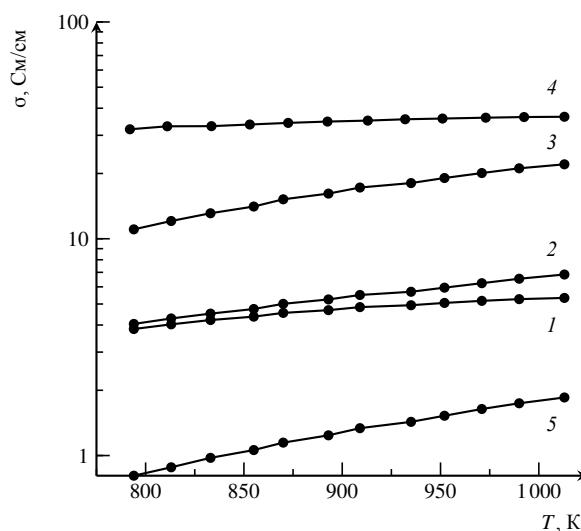


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности оксидов и карбонатного электролита: 1 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ , 2 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 3 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 4 –  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , 5 –  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

В интервале 790–1010 К все зависимости имеют активационный характер и описываются выражением

$$\sigma_s = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $A$  – постоянный множитель,  $E_s$  – энергия активации проводимости,  $k$  – постоянная Больцмана. Энергии активации  $E_s$  указаны в табл. 1. Подобно электропроводности, значения  $E_s$  увеличиваются по мере возрастания порядкового номера атомов  $M$  в таблице Менделеева. Это связано с повышением энергии активации подвижности  $W_s$  носителей заряда (поляронов малого радиуса, образованных дырками) [10].

На том же рис. 1 приведена температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma_e(T)$  эвтектического расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , которую

рассчитывали по формуле [14]

$$\sigma_e = \sigma_{e0} \exp\left(-\frac{E_e}{T}\right), \quad (2)$$

где  $\sigma_{e0} = \exp(3.594)$  См/см,  $E_e = 3016$  К<sup>-1</sup>. Видно, что электропроводность оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  больше, чем электропроводность электролита. (Этот факт мы будем использовать в части II работы при обсуждении модели структуры газодиффузионных катодов и вытекающих из неё следствий.)

На рис. 2–5 приведены поляризационные зависимости, полученные для катодов 1–3, приготовлен-

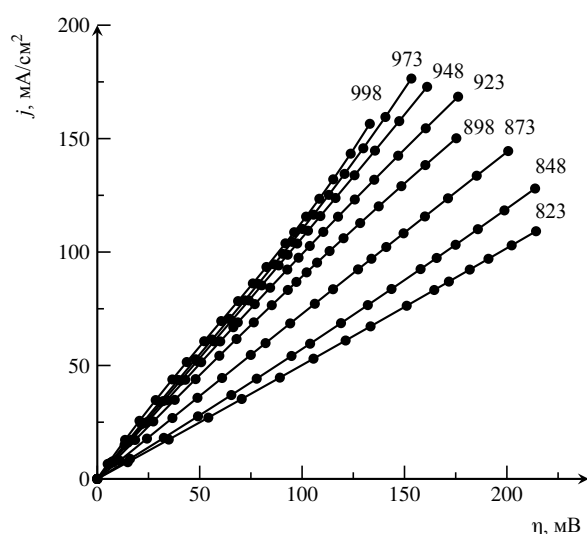


Рис. 2. Поляризационные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$ . Температура указана в кельвинах

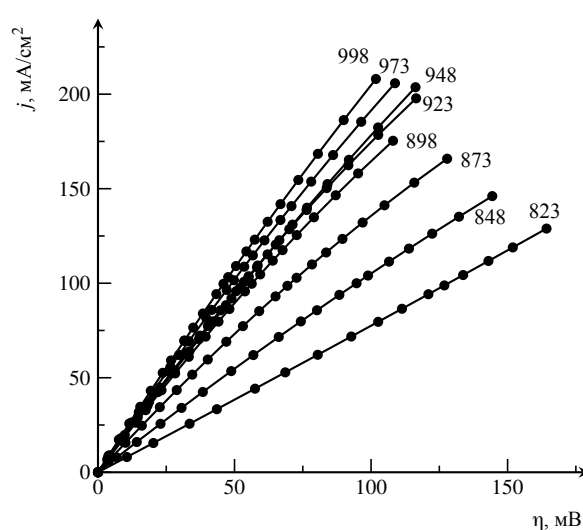


Рис. 3. Поляризационные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ . Температура указана в кельвинах

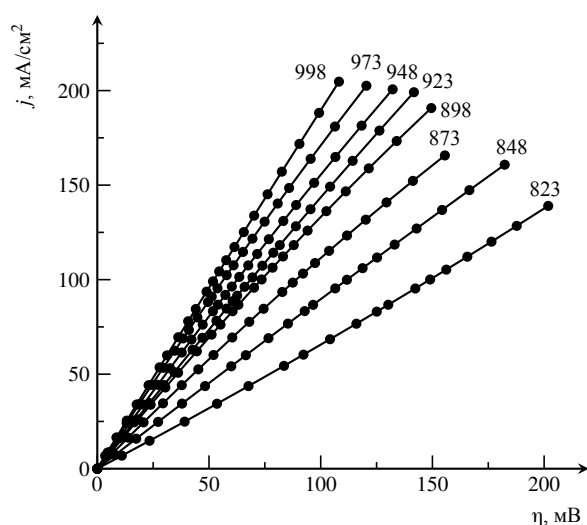


Рис. 4. Поляризационные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ . Температура указана в кельвинах

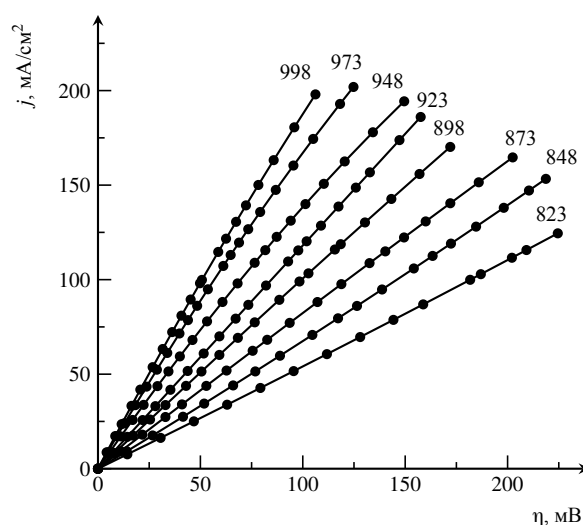


Рис. 5. Поляризационные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . Температура указана в кельвинах

ных на основе оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , и катода 4 из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  (см. табл. 1). Температурные зависимости плотности тока  $j$ , измеренной при постоянной поляризации  $\eta$ , в разных температурных интервалах имеют экспоненциальный характер. В табл. 2 приведены значения энергии активации  $E$  для плотности тока  $j$ , измеренной при поляризации  $\eta = 100$  мВ. Повышение температуры от 820 до 900 К приводит к заметному увеличению плотности тока, протекающего через катоды 1–3. В области более высоких температур темп её роста замедляется (энергия активации меньше). Минимальное увеличение  $j$  при  $T > 900$  К наблюдали у катода 1. В отличие от катодов, изготовленных на основе перовскитоподобных оксидов, энергия активации для плотности тока, протекающего через катод из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  при  $\eta = 100$  мВ, практически не изменяется во всём изученном температурном интервале (см. табл. 2).

Таблица 2

Энергии активации ( $E$ ) плотности тока  $j$  при  $\eta = 100$  мВ для катодов из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$

№	Материал катода	$E$ , кДж/моль	
		Температурный интервал, К	
		820–880	900–1000
1	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$	$46 \pm 5$	$12 \pm 5$
2	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$61 \pm 3$	$16 \pm 2$
3	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$57 \pm 4$	$28 \pm 1$
4	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	$50 \pm 1$	$48 \pm 3$

Примечание. В катоде № 4 энергии активации указаны для интервалов 820–920 К и 920–1000 К.

На рис. 6 приведены температурные зависимости поляризационной проводимости  $\sigma_p = dj/d\eta$  катодов 1–4, рассчитанной при  $\eta = 0$ .

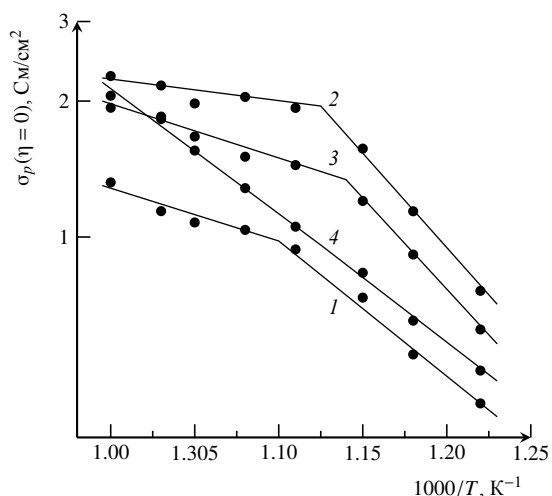


Рис. 6. Температурные зависимости поляризационной проводимости оксидных катодов, измеренной при  $\eta = 0$ : 1 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ , 2 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 3 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 4 –  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$

Эту величину мы ввели по аналогии с обратным поляризационным сопротивлением  $R_p^{-1} = (d\eta/dj)^{-1}$ , рассчитанным при  $j = 0$ , и использовали в качестве меры электрохимической активности катодов. В координатах Аррениуса температурные зависимости  $\sigma_p$  катодов 1–3 имеют излом в интервале 870–900 К. Зависимость  $\sigma_p(T)$  катода 4 также имеет излом. Однако его наблюдали при более высокой температуре 920 К. Значения энергии активации  $E_p$  поляризационной проводимости катодов 1–4 в различных температурных интервалах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергии активации ( $E_p$ ) поляризационной проводимости ( $\sigma_p$ ), измеренной при поляризации  $\eta = 0$

№	Материал катода	$E_p$ , кДж/моль	
		Температурный интервал, К	
		820–880	820–880
1	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$	$65 \pm 2$	$23 \pm 3$
2	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$87 \pm 4$	$11 \pm 3$
3	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$78 \pm 6$	$24 \pm 2$
4	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	$60 \pm 1$	$48 \pm 3$

Примечание. Обозначения см. табл. 2.

Среди катодов, приготовленных на основе перовскитоподобных оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , наибольшую поляризационную проводимость в изученном температурном интервале имеет катод 2 из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , наименьшую – катод 1 из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ . Поляризационная проводимость катода 3 из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  занимает промежуточное положение. При  $T < 970$  К поляризационная проводимость катодов 2 и 3 выше, а катода 1 ниже, чем  $\sigma_p$  катода 4 из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

Завершая обзор экспериментальных данных, необходимо сделать ряд замечаний. Во-первых, для сравнения мы использовали катод из литированного оксида никеля, так как в настоящее время он является одним из наиболее изученных оксидных катодных материалов. Однофазные образцы  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  образуются в широком интервале значений параметра  $x$ . Проводимость образцов с различными значениями  $x$  достаточно высока [19–22], по сравнению с проводимостью карбонатного расплава [14], и слабо влияет на электрохимическую активность газодиффузионных электродов [23]. Поэтому для сравнения мы ограничились рассмотрением одного состава, который соответствует формуле  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

Во-вторых, характерной особенностью всех построенных в координатах Аррениуса температурных зависимостей поляризационной проводимости катодов  $\sigma_p(T)$ , найденных для оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ ,

является наличие излома в интервале 870–920 К (см. рис. 6). Энергия активации поляризационной проводимости в области пониженных температур  $T < 900$  К значительно выше, чем в области более высоких температур (см. табл. 3). Ранее подобную закономерность отметили авторы [24], которые исследовали в лабораторной топливной ячейке макрокинетику электровосстановления кислорода на пористых катодах из литированного NiO и LiCoO<sub>2</sub> в эвтектических Li/K и Li/Na карбонатных расплавах. Наличие изломов на построенных в координатах Аррениуса температурных зависимостях обратной величины поляризационного сопротивления  $R_p^{-1} = (d\eta/dj)^{-1}$  электродов, найденного при  $j = 0$ , они связали с особенностями протекания реакций на поверхности пористых катализаторов. В области пониженных температур активность пористого катализатора в основном определяется скоростью каталитической реакции. Она сильно зависит от температуры, так что в этой области для  $R_p^{-1}(T)$  характерны высокие значения энергии активации. С повышением температуры скорость реакции возрастает, и более важными становятся затруднения, связанные с массопереносом. Поэтому выше некоторой пороговой температуры энергия активации становится меньше [24].

В-третьих, анализ температурных зависимостей поляризационной проводимости  $\sigma_p$ , полученных для катодов, изготовленных на основе оксидов LaLi<sub>0.1</sub>M<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> (M = Fe, Co, Ni), показал, что они отличаются от аналогичной зависимости, которую наблюдали в случае катода из Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O. Действительно, если в области  $T < 9000$  К электрохимическая активность всех катодов существенно возрастает при увеличении температуры, то в случае катодов из LaLi<sub>0.1</sub>M<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> при  $T > 900$  К её рост значительно замедляется. В отличие от них, темп роста электрохимической активности катода из Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O остаётся достаточно высоким и в области повышенных температур. Это может быть связано с отличием механизмов реакции электровосстановления кислорода, протекающей на поверхности перовскитоподобных оксидов от механизмов такой же реакции, протекающей на поверхности оксидов со структурой типа NaCl (Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O, LiCoO<sub>2</sub>).

В-четвёртых, полученные результаты характеризуют свойства пористых газодиффузионных оксидных катодов (т. е. готовых изделий) и лишь косвенно связаны с каталитической активностью материалов, на основе которых они были приготовлены. В частности, помимо кинетических параметров (токов обмена и коэффициентов переноса), вид поляризационных кривых зависит от структуры катода (количества, конфигурации и распределения по раз-

мерам больших и малых пор), от характера заполнения пор электролитом и площади его контакта с твёрдофазными частицами, от эффективной электропроводности оксидов и электролита, а также от вклада диффузии электроактивных частиц [17, 23]. Для реализации поставленной в этой работе задачи необходимо, исходя из имеющихся экспериментальных данных, вычислить при каждой заданной температуре токи обмена (оценить каталитическую активность), характеризующие кинетику процесса электровосстановления кислорода на том или ином оксиде. Общий подход к решению этой проблемы состоит в моделировании пространственной структуры катодов и электрохимических процессов, происходящих на границе оксид – электролит [14–18]. Этому будет посвящена часть II данной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование полученных в эвтектическом расплаве (Li<sub>0.62</sub>K<sub>0.38</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> поляризационных характеристик пористых газодиффузионных катодов, приготовленных на основе перовскитоподобных оксидов LaLi<sub>0.1</sub>M<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> (M = Fe, Co, Ni), показало, что при насыщении расплава смесью газов CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, взятых в соотношении 2/1, их электрохимическая активность в реакции электровосстановления кислорода зависит от катодного материала. Сначала она возрастает по мере увеличения порядкового номера металла M в периодической таблице Менделеева, достигая наибольшего значения для катода, содержащего добавку Co, а затем несколько понижается (катод, приготовленный на основе LaLi<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub>).

При  $T < 970$  К электрохимическая активность катодов, приготовленных на основе оксидов LaLi<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub> и LaLi<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-d</sub>, превышает активность катода, приготовленного на основе Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O. Активность катода, приготовленного на основе LaLi<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>, во всём исследованном температурном интервале ниже, чем активность катода из Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.9</sub>O.

В координатах Аррениуса температурные зависимости найденной при поляризации  $\eta = 0$  поляризационной проводимости  $\sigma_p$  катодов имеют излом в интервале 870–920 К. По-видимому, это связано с тем, что при  $T < 900$  К их электрохимическая активность контролируется в основном скоростью реакции электровосстановления кислорода, тогда как при повышенных температурах более важными становятся затруднения, связанные с массопереносом. Поэтому выше некоторой пороговой температуры значения энергии активации становятся меньше.

Энергии активации поляризационной проводимости катода из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , найденные в области низких и высоких температур, меньше отличаются друг от друга, чем энергии активации  $\sigma_p$ , рассчитанные в аналогичных температурных интервалах для катодов из оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ . Это может быть связано с отличием механизмов реакции электровосстановления кислорода, протекающей на по-

верхности перовскитоподобных оксидов от механизмов такой же реакции, протекающей на поверхности оксидов со структурой типа  $\text{NaCl}$  ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН (проекты № 12-П-3-1011, № 01201267817).

Продолжение следует

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R. Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Materials Study // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 10. P. 2217–2221.
2. Baumgartner C. E. NiO Solubility in Molten Li/K Carbonate under Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Environments // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 8. P. 1850–1851.
3. Pat. 4206270 US, H01M 8/14. Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells. / Kunz H. R., Bregoli L. J., Luczak F. J.; заявл. 14.12.1978, опубл. 03.06.80.
4. Pat. 4511636 H01M 4/86. Molten Carbonate Fuel Cell Matrices. / Vogel W. M., Smith S. W. заявл. 07.11.1983, опубл. 16.04.1985.
5. Бычин В. П., Конопелько М. А., Молчанова Н. Г. Изменение электрических и электрохимических свойств  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  при взаимодействии с расплавом карбонатов Li и K // *Электрохимия*. 1997. Т. 33, № 12. С. 1423–1426.
6. Баталов Н. Н., Вечерский С. И., Звездин М. А., Конопелько М. А., Скажин А. Н. Исследование альтернативных катодных материалов для карбонатного топливного элемента в ИВТЭ УрО РАН // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: сб. тез. докл. Обнинск, 2000. С. 74–77.
7. Вечерский С. И., Есина Н. О., Баталов Н. Н. Взаимодействие ряда ферритов и манганитов с эвтектическим расплавом ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$  // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы IV междунар. конф. / под ред. И. А. Казаринова. (21–24 июня, г. Саратов) Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С. 260–262.
8. Вечерский С. И., Баталов Н. Н., Шабашов В. А., Шехтман Г. Ш. Рентгеновское и мессбауэровское исследование сложных оксидов  $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44, № 10. С. 1682–1688.
9. Вечерский С. И., Баталов Н. Н. Электропроводность и термо-э.д.с. оксидов  $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45, № 9. С. 1525–1532.
10. Вечерский С. И., Баталов Н. Н., Есина Н. О., Шехтман Г. Ш. Электрические свойства твердых растворов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) // *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45, вып. 9. С. 1569–1576.
11. Noort M. A., Put P. J. J. M., Schoonman J. Doped  $\text{LiFeO}_2$  as MFCF Cathode Material // *High Temp. – High Pressures*. 1988. Vol. 20, № 2. P. 197–201.
12. Вечерский С. И., Табатчикова С. Н., Антонов Б. Д., Бирюков В. А., Молчанова Н. Г. Влияние методики синтеза

на физико-химические свойства  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  // *Электрохим. энергетика*. 2010. Т. 10, № 4. С. 161–169.

13. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. Каталитическая активность катода из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  в расплаве ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$ . Часть 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидного электрода // *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14, № 1. С. 19–25.

14. Wilemski G. Simple Porous Models for Carbonate Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130, № 1. P. 117–121.

15. Yuh C. Y., Selman J. R. Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode // *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology*. 1984. Vol. 131, № 9. P. 2062–2069.

16. Yuh C. Y., Selman J. R. The Polarization of Molten Carbonate Fuel Cell Electrodes. I. Analysis of Steady-State Polarization Data // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138, № 12. P. 3642–3648.

17. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. Mathematical Modeling of the MCFC Cathode on the Linear Polarization of the NiO Cathode // *J. Electroanal. Chem.* 1997. Vol. 432. P. 121–128.

18. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J. H. W. An Extensive Treatment of the Agglomerate Model for Porous Electrodes in Molten Carbonate Fuel Cells – I. Qualitative Analysis of the Steady-State Model // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 42, № 23–24. P. 3585–3600.

19. Степанов Г. К., Трунов А. М. Электропроводность системы NiO – Li<sub>2</sub>O в интервале температур от 20 до 900 °C // *Изв. Сиб. отд. АН СССР*. 1961. № 6. С. 67–70.

20. Antolini E., Leonini M., Massarotti V., Marini A., Berbenni V., Capsoni D. On the Role of Lithium Carbonate in the Preparation of Doped Nickel Oxide Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 1990. Vol. 39. P. 251–261.

21. Berbenni V., Massarotti V., Capsoni D., Riccardi R., Marini A., Antolini E. Structural and Microstructural Study of the Formation of the Solid Solution  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  // *Solid State Ionics*. 1991. Vol. 48. P. 101–111.

22. Mott H., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 368 с.

23. Jewulski J., Suski L. Model of the Isotropic Anode in the Molten Carbonate Fuel Cell // *J. Appl. Electrochem.* 1984. Vol. 14, № 2. P. 135–143.

24. Janowitz K., Kah M., Wendt H. Molten Carbonate Fuel Cell Research. Part I. Comparing Cathodic Oxygen Reduction in Lithium/Potassium and Lithium/Sodium Carbonate Melts // *Electrochim. Acta*. 1999. Vol. 45, № 23–24. P. 1025–1037.

#### REFERENCES

1. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R. Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Materials Study. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 10, pp. 2217–2221.
2. Baumgartner C. E. NiO Solubility in Molten Li/K Carbonate under Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Environments. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 8, pp. 1850–1851.

3. Kunz H. R., Bregoli L. J., Luczak F. J. Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells. Pat. 4206270 US, H01M 8/14.
4. Vogel W. M., Smith S. W. Molten Carbonate Fuel Cell Matrices. Pat. 4511636 US, H01M 4/86.
5. Bychin V. P., Konopel'ko M. A., Molchanova N. G. Variation of the Electrical and Electrochemical Properties of

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  during Their Interaction with Molten Carbonates of Lithium and Potassium. *Russ. J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, no. 12, pp. 1320–1323.

6. Batalov N. N., Vecherskij S. I., Zvezdkin M. A., Konopel'ko M. A., Skazkin A. N. Issledovanie al'ternativnykh katodnykh materialov dlja karbonatnogo toplivnogo jelementa v IVTJe UrO RAN [An Investigation of the Alternative Cathode Materials for Molten Carbonate Fuel Cell in the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences]. *Toplivnye jelementy i jenerougustanovki na ih osnove* [Fuel cells and power plants on their basis]. Obninsk, 2000, pp. 74–77.

7. Vecherskij S. I., Esina N. O., Batalov N. N. Vzaimod-ejstvie rjada ferritov i manganitov s jevtekticheskim rasplavom ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$  [An Interaction of the Series of the Ferrites and Manganites with Eutectic Melt ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$ ]. *Fundamental'nye problemy jelektrohimicheskoj Energetiki* [Fundamental problems of electrochemical energetics]: *Materialy IV mezhdunar. konf. (21–24 ijunja, g. Saratov)* [Proceedings of the IV Intern. Conf. (21–24 June, Saratov)]. *Pod red. I. A. Kazarinova*. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta – Sarat. University publ., 1999, pp. 260–262.

8. Vecherskij S. I., Batalov N. N., Shabashov V. A., Shekhtman G. Sh. X-ray Diffraction and MuSSbauer Study of Complex Oxides  $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, vol. 44, no. 10, pp. 1598–1604.

9. Vecherskij S. I., Batalov N. N. Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of the  $\text{LaLi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) Oxides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, vol. 45, no. 9, pp. 1394–1400.

10. Vecherskij S. I., Batalov N. N., Esina N. O., Shekhtman G. Sh. Electrical Properties of the  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_0.1\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  Solid Solutions ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ). *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, no. 9, pp. 1648–1654.

11. Noort M. A., Put P. J. J. M., Schoonman J. Doped  $\text{LiFeO}_2$  as MCFC Cathode Material. *High Temp. – High Pressures*, 1988, vol. 20, no. 2, pp. 197–201.

12. Vecherskij S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D., Birjukov V. A., Molchanov N. G. Vlijanie metodiki sinteza na fiziko-himicheskie svojstva  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  [An Influence of the Synthesis Technique on the Physicochemical Properties of  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ]. *Elektrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 4, pp. 161–169.

13. Vecherskij S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. Kataliticheskaja aktivnost' katoda iz  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  v rasplave ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$ . Chast' 2. Mehanizmy reakcii i kataliticheskaja aktivnost' oksidnogo jelektroda [Catalytic Activity of  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  Cathode in ( $\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$ ) $_2\text{CO}_3$  Melt. Part 2. The Reaction Mechanisms and

Catalytic Activity of the Oxide Electrode]. *Elektrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2014, vol. 14, no. 1, pp. 19–25.

14. Wilemski G. Simple Porous Models for Carbonate Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, no. 1, pp. 117–121.

15. Yuh C. Y., Selman J. R. Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, 1984, vol. 131, no. 9, pp. 2062–2069.

16. Yuh C. Y., Selman J. R. The Polarization of Molten Carbonate Fuel Cell Electrodes. I. Analysis of Steady-State Polarization Data. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 12, pp. 3642–3648.

17. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. Mathematical Modeling of the MCFC Cathode on the Linear Polarization of the NiO Cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, vol. 432, pp. 121–128.

18. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J. H. W. An Extensive Treatment of the Agglomerate Model for Porous Electrodes in Molten Carbonate Fuel Cells – I. Qualitative Analysis of the Steady-State Model. *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, no. 23–24, pp. 3585–3600.

19. Stepanov G. K., Trunov A. M. Jelektroprovodnost' sistemy NiO – Li<sub>2</sub>O v intervale temperatur ot 20 do 900 °C [Electrical Conductivity of the NiO – Li<sub>2</sub>O System in the temperature range from 20 to 900 °C]. *Izvestija Sibirskogo otdelenija AN SSSR – Proceedings of Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences*, 1961, no. 6, pp. 67–70.

20. Antolini E., Leonini M., Massarotti V., Marini A., Berbeni V., Capsoni D. On the Role of Lithium Carbonate in the Preparation of Doped Nickel Oxide Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 1990, vol. 39, pp. 251–261.

21. Berbeni V., Massarotti V., Capsoni D., Riccardi R., Marini A., Antolini E. Structural and Microstructural Study of the Formation of the Solid Solution  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . *Solid State Ionics*, 1991, vol. 48, pp. 101–111.

22. Mott N. F., Davis E. A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979 (Rus. Ed.: Mott N., Djevis Je. *Jelektronnyje processy v nekrystallicheskih veshhestvah*. Moscow, Mir Publ., 1982. 368 p.), vol. 1.

23. Jewulski J., Suski L. Model of the Isotropic Anode in the Molten Carbonate Fuel Cell. *J. of Applied Electrochem.*, 1984, vol. 14, no. 2, pp. 135–143.

24. Janowitz K., Kah M., Wendt H. Molten Carbonate Fuel Cell Research. Part I. Comparing Cathodic Oxygen Reduction in Lithium/Potassium and Lithium/Sodium Carbonate Melts. *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 45, no. 23–24, pp. 1025–1037.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Вечерский Сергей Иванович** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–32–75, e-mail:vecherskii@ihite.uran.ru.

**Конопелько Максим Алексеевич** – мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–32–75, e-mail:konopelko@ihite.uran.ru.

**Баталов Николай Николаевич** – канд. хим. наук, заведующий лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–50–44, e-mail: batalov@ihim.uran.ru.