

УДК 541.13+11: 541.136/136.88: 544.653.3

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 I. Экспериментальные результаты и эквивалентная электрическая схема контакта оксид – расплав

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

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

✉ E-mail: vechershir@ihte.uran.ru
Поступила в редакцию 21.11.13 г.

Приведены результаты исследования кулоностатическим методом кинетики реакции электровосстановления кислорода в эвтектическом расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ на плотном электроде, приготовленном на основе перовскитоподобного оксида $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$. Найдено, что кинетику электродных процессов наиболее адекватно отражает эквивалентная электрическая схема, которая отвечает наложению процессов разряда-ионизации и последующей гетерогенной химической реакции.

Ключевые слова: МСFC, карбонатный расплав, кислородный электрод, перовскитоподобный оксид, эквивалентная схема, каталитическая активность.

**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 I. Experimental results and equivalent circuit for oxide – melt boundary**

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

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

✉ E-mail: vechershir@ihte.uran.ru
Received 21.11.13

The results of the study of kinetics of oxygen reduction on the dense $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ electrode in $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ eutectic melt using coulometric technique are reported. It was found, that the equivalent circuit that includes heterogeneous charge transfer step in series with heterogeneous chemical reaction most closely fits the kinetics of electrode processes.

Key words: MCFC, carbonate melt, oxygen electrode, perovskite, equivalent circuit, catalytic activity.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы карбонатного топливного элемента (МСFC) в значительной мере зависит от коррозионной устойчивости, электропроводности и каталитической активности материала кислородного электрода (катода) при рабочей температуре МСFC $T = 923$ К [1, 2]. В настоящее время для приготовления катодов МСFC применяют литированный *in situ* оксид никеля $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, где $x \approx 0.02$ [3]. Существенный недостаток данного оксида состоит в том, что продукты его растворения в карбонатном расплаве способны восстановиться в анодном пространстве до металлического Ni и вызвать короткое замыкание МСFC.

В качестве альтернативы $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ апробировали перовскитоподобные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$, где $0 \leq x \leq 0.3$ [3, 4]. Было найдено, что они в основном удовлетворяют требованиям, которые предъявляют к катодному материалу МСFC [3]. Однако при этом наблюдали высокую растворимость Sr в часто применяемом в качестве электролита эвтектиче-

ском расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. В результате ухудшались электропроводность и каталитическая активность материалов [4]. Кроме того, высокая стоимость препаратов Co препятствует широкому применению указанных оксидов для изготовления катода МСFC.

Авторы [5, 6] предположили, что ухудшение служебных характеристик катодов, приготовленных на основе оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$, в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ связано с замещением ионов Sr ионами Li и может быть ослаблено, если в качестве замещающей добавки катодный материал изначально будет содержать литий. С целью повышения коррозионной устойчивости оксидов в литийсодержащих электролитах, а также для снижения концентрации Co они заменили большую часть ионов Co в LaCoO_3 ионами Fe и Li и синтезировали оксид $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-d}$. Было установлено, что ниже температуры 1470 К он кристаллизуется в подобной LaFeO_3 орторомбически искажённой структуре перовскита и при $T = 923$ К обладает электропроводностью $\sigma = 460$ См/м (без учёта по-

правки на пористость образца, которая составляла 12%) [7]. 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 лантана. При этом перовскитоподобная фаза сохраняется, но её количественный состав трансформируется таким образом, что образуется более сложный оксид, состав которого, по-видимому, может быть описан формулой $(\text{La}_{1-x}\text{Li}_x)[\text{Li}_y(\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})_{1-y}]\text{O}_{3-d}$ [8]. В нём ионы лития занимают позиции как в подрешётке железа, так и в подрешётке лантана. Электропроводность $(\text{La}_{1-x}\text{Li}_x)[\text{Li}_y(\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})_{1-y}]\text{O}_{3-d}$ существенно ниже, чем электропроводность $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$. Тем не менее, приготовленный на основе $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ пористый газодиффузионный катод после установления равновесия с расплавом $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ стабильно работал в составе лабораторной топливной ячейки в течение 2000 ч, а его поляризационные характеристики оказались лучше, чем у катода из $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ [6].

В связи с этим представляло интерес продолжить исследование физико-химических свойств оксида $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$, рассматривая его в качестве модельного объекта для изучения влияния расплавленного карбонатного электролита на физико-химические свойства кристаллизующихся в орторомбической фазе перовскитоподобных сложных оксидов $\text{La}[\text{Li}_x(\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y})_{1-x}]\text{O}_{3-d}$ (где $x \leq 0.1$ и $y \leq 0.3$ [9]) и оценки возможности их применения в качестве катодных материалов МСФС.

В первой части работы дано обоснование выбора эквивалентной электрической схемы контакта оксид – расплав и приведены результаты исследования концентрационных и температурных зависимостей кинетических параметров катодной реакции, которая происходит на поверхности плотного электрода из $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-d}$, полностью погружённого в насыщенный смесью катодных газов (O_2 и CO_2) расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. Конечная цель исследования заключалась в том, чтобы указать возможные механизмы реакции, которые реализуются в температурном интервале 810–1020 К, и оценить каталитическую активность оксидного электрода, в частности, при рабочей температуре МСФС $T = 923$ К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Методика расчёта параметров кулоностатического отклика

Для получения экспериментальных результатов мы использовали кулоностатический метод. Как известно, для анализа кулоностатического отклика

в случае электрода из Au электрохимическую систему представляют в виде эквивалентной электрической схемы (ячейки Randles–Ershler), которая включает в себя сопротивление электролита R_1 , ёмкость двойного слоя C_{dl} , сопротивление стадии разряда-ионизации θ_1 и диффузионное сопротивление Z_{dl} [10, 11]. Можно показать, что при подключении к входу такой электрической схемы в момент времени $t = 0$ конденсатора малой ёмкости C_0 , на обкладках которого сосредоточен заряд $Q_0 = C_0V_0$ (здесь V_0 – разность потенциалов на зажимах батареи, с помощью которой заряжали конденсатор с ёмкостью C_0), экспериментальная зависимость поляризации электрода η от времени t описывается некоторой аналитической функцией $\eta(t)$, параметрами которой являются C_{dl} и θ_1 [12]. Анализ начального участка (где $t \rightarrow 0$) этой зависимости позволяет определить ёмкость двойного слоя C_{dl} и сопротивление θ_1 :

$$\eta(t) = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_1 C_{dl}}\right), \quad (1)$$

где $\eta_0 = Q_0/C_{dl}$. На конечном участке (где $t \rightarrow \infty$) затухание кулоностатического отклика в основном контролируется диффузией [11]: $\eta(t) \approx \approx 2Q_0 C_{dl}^{-1} W t^{-1/2}$, где W – постоянная Варбурга.

В данной работе на стадии предварительного анализа экспериментальных результатов мы также воспользовались описанной методикой (модель 1). Однако было замечено, что кулоностатический отклик на оксидном электроде отличается от сигнала, который получают в таких же условиях при исследовании процессов, происходящих на электроде из Au. В частности, проведённое нами ранее исследование кулоностатического отклика на электроде из Au в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, который насыщали смесью CO_2 и O_2 (мольное отношение составляло 2/1), показало, что при $T = 923$ К для получения полной информации о системе необходимо изучить интервал от 0 до 20 мс [11]. Полученный в таких же условиях кулоностатический отклик на электроде из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ оказался значительно короче (менее 500 мкс) и не содержал диффузионную составляющую (рис. 1). Формально его можно аппроксимировать суммой двух экспонент, тогда как в случае представления контакта электрод-расплав в виде ячейки Randles–Ershler в отсутствие диффузионной составляющей мы наблюдали бы только экспоненциальное уменьшение величины сигнала (см. формулу (1)). Такие же закономерности отмечали и при другом соотношении газов в насыщающей расплав газовой смеси, а также при температурах выше и ниже $T = 923$ К.

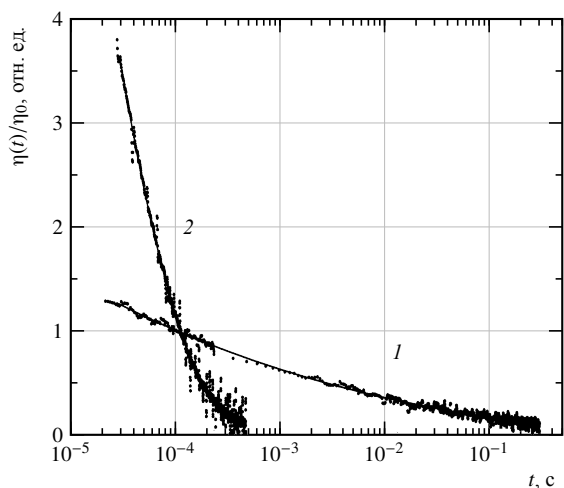


Рис. 1. Кулоностагические отклики, полученные при $T = 923$ К на электродах из Au (1) и $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ (2) в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, насыщенном смесью катодных газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, $\eta_0 = \eta(100 \text{ мкс})$

Эти факты заставили нас предположить, что модель 1 не вполне адекватно описывает процессы, которые происходят на границе оксид – электролит. Необходимо рассматривать более сложные эквивалентные схемы, которые учитывают, например, наличие специфической адсорбции электроактивных частиц [13] или замедленной гетерогенной химической реакции [10]. На рис. 2 изображены эквивалентные схемы контакта оксид – электролит в случае наложения процессов разряда-ионизации и специфической адсорбции восстанавливаемого вещества (модель 2 – рис. 2, а), а также при наложении процессов разряда-ионизации и последующей гетерогенной химической реакции (модель 3 – рис. 2, б) [10, 13].

В общем случае расчёт кулоностагического отклика электрохимической системы, которую представляют такими эквивалентными схемами, представляет непростую задачу. Это связано с тем, что при использовании обычной методики, основанной на преобразовании Лапласа [14], необходимо найти корни характеристического алгебраического уравнения 5-й степени. А это не всегда возможно. Однако эти схемы можно упростить, если сделать некоторые допущения. Во-первых, поскольку в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ концентрация восстановленного вещества (ионов CO_3^{2-}) во много раз больше, чем концентрация окисленных форм кислорода (O_2 , O_2^- и O_2^-), то диффузионным сопротивлением $Z_{dR\beta}$ в схемах, проведенных на рис. 2, можно пренебречь [15]. Во-вторых, так как в кулоностагическом отклике отсутствовал заметный вклад, связанный с диффузией окисленных частиц, мы предположили, что при относительно малой длительности сигнала ($t < 500 \text{ мкс}$) также можно пренебречь диффузионным сопротивлением Z_{dOk} – по сравнению с сопротивле-

нием адсорбции R_2 или с сопротивлением гетерогенной реакции R_3 .

Сделанные допущения упрощают обе схемы, приведённые на рис. 2, а, б. В конечном итоге остаётся одна эквивалентная схема (см. рис. 2, в). Она включает в себя только сопротивление электролита R_β , ёмкость двойного слоя $C_{dl\beta}$, сопротивление стадии разряда-ионизации θ_β и соединённые параллельно R_β и C_β , где индекс β принимает значения 2 или 3 в зависимости от номера модели, которую подвергли упрощению. Для анализа её отклика на импульсное воздействие мы использовали преобразование Лапласа [14]. В результате вычислений было найдено, что зависимость поляризации электрода η от времени t может быть описана выражением

$$\eta(t) = \frac{Q_0}{C_{dl\beta}(a-b)} \left[\left(a + \frac{1}{C_{dl\beta}\theta_\beta} \right) \exp(bt) - \left(b + \frac{1}{C_{dl\beta}\theta_\beta} \right) \exp(at) \right]. \quad (2)$$

Здесь Q_0 – величина заряда, сообщённого электрохимической системе в момент времени $t = 0$, $C_{dl\beta}$ – ёмкость двойного слоя, θ_β – сопротивление стадии разряда-ионизации, a и b – корни характеристического квадратного уравнения

$$p^2 + \left(\frac{1}{C_\beta R_\beta} + \frac{1}{C_\beta \theta_\beta} + \frac{1}{C_{dl\beta} \theta_\beta} \right) p + \frac{1}{C_{dl\beta} C_\beta \theta_\beta R_\beta} = 0, \quad (3)$$

где p – комплексная частота, $\beta = 2$ или 3 в зависимости от модели. Уравнение (2) мы использовали для аппроксимации экспериментальной зависимости $\eta(t)$. Параметры $C_{dl\beta}$, θ_β , C_β и R_β находили в процессе нелинейной подгонки. Заметим, что результаты расчёта параметров с использованием моделей 2 и 3 совпадают.

Электрокаталитическую активность оксидного электрода в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ оценивали по величине плотности тока обмена i_0 . Её рассчитывали после выбора модели, которая наиболее адекватно описывала экспериментальные зависимости $\eta(t)$, учитывая связь между i_0 и θ_β [10]:

$$\theta_\beta = \frac{RT}{\mu F i_0}, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, μ – число переносимых в замедленной стадии электронов, $\beta = 1-3$.

С другой стороны, согласно [16], в том случае, если растворимость газов подчиняется закону Генри, то

$$i_0 = i_0^0 P_{\text{O}_2}^\sigma P_{\text{CO}_2}^\tau, \quad (5)$$

где i_0^0 – стандартный ток обмена, P_{O_2} и P_{CO_2} – парциальные давления соответственно O_2 и CO_2 в смеси,

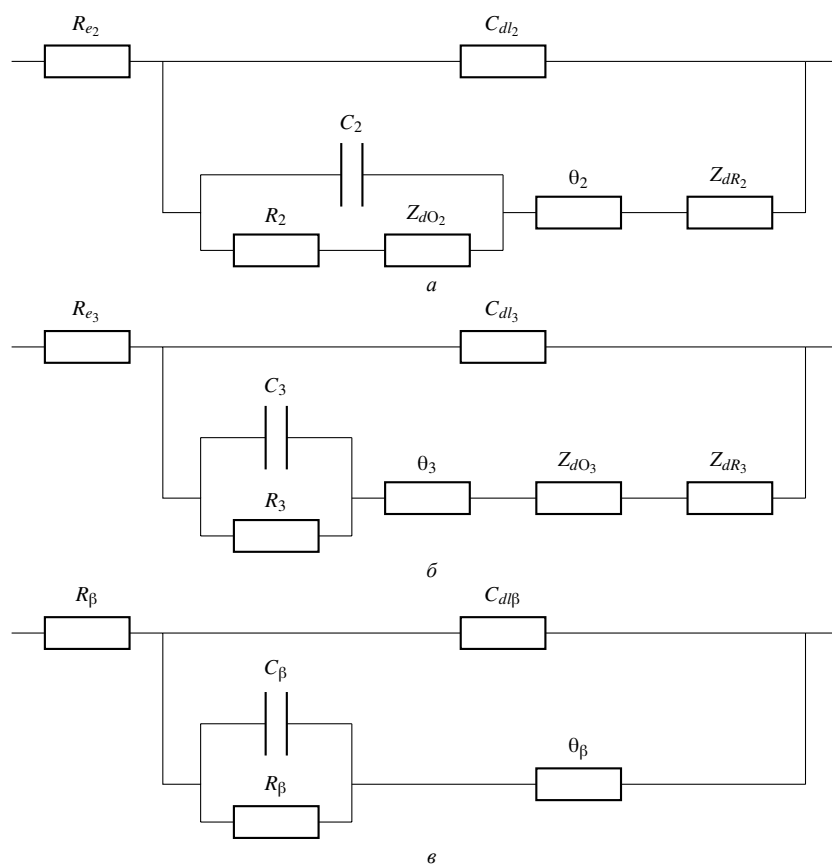


Рис. 2. Эквивалентные схемы электрохимической ячейки а) в случае наложения процессов разряда-ионизации и специфической адсорбции вещества (модель 2) [13], б) при наложении процессов разряда-ионизации и гетерогенной химической реакции (модель 3) [10] и в) упрощённая схема в отсутствие диффузии: R_{e2} , R_{e3} и R_{β} – сопротивление электролита, θ_2 , θ_3 и θ_{β} – сопротивление стадии разряда-ионизации, C_{dl2} , C_{dl3} и $C_{dl\beta}$ – ёмкость двойного слоя, Z_{dO2} и Z_{dO3} – диффузионное сопротивление окисленного вещества, Z_{dR2} и Z_{dR3} – диффузионное сопротивление восстановленного вещества, R_2 – сопротивление адсорбции, C_2 – адсорбционная ёмкость, R_3 и C_3 – соответственно сопротивление и ёмкость гетерогенной химической реакции, сопротивление R_{β} и ёмкость C_{β} соответственно равны R_2 и C_2 ($\beta = 2$), либо R_3 и C_3 ($\beta = 3$) в зависимости от номера модели, которую подвергли упрощению

σ и τ – кажущиеся порядки реакции соответственно по O_2 и CO_2 . Сравнивая соотношения (4) и (5), можно заметить, что кажущиеся порядки реакций σ и τ определяются непосредственно по зависимостям $\theta_{\beta}^{-1}(P_{O_2})$ и $\theta_{\beta}^{-1}(P_{CO_2})$, построенным в логарифмических координатах. При постоянном парциальном давлении одного из газов в насыщающей расплав газовой смеси они равны тангенсу угла наклона прямых, с помощью которых аппроксимируют указанные зависимости, к оси абсцисс. До выбора механизма реакции (соответственно, до нахождения числа μ) мы определяли кажущиеся порядки реакции по концентрационным зависимостям θ_{β}^{-1} .

2. Методика приготовления образцов и проведения измерений

Методики синтеза оксида $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$, приготовления расплава и подготовки газовых смесей, а также конструкция электрохимической ячейки

для проведения кулоностатических измерений на плотных образцах описаны в [4, 7, 17].

Измерения проводили в расплаве $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ при общем давлении газов над расплавом $P = 1$ атм. Концентрационные зависимости изучали при $T = 923$ К. Для нахождения зависимости от P_{O_2} использовали смеси, в которых P_{CO_2} было постоянным и составляло 0.1 атм. Парциальное давление O_2 варьировали в пределах от 0.3 до 0.9 атм. Чтобы обеспечить общее давление газов = 1 атм, в смеси добавляли Ag. Зависимость от P_{CO_2} изучали таким же образом, но при этом фиксировали $P_{O_2} = 0.1$ атм. Температурную зависимость кулоностатического отклика системы исследовали в интервале 810–1020 К. При этом расплав насыщали смесью газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1. Общее давление газов $P = 1$ атм.

Чтобы оценить влияние специфической адсорбции использовали циклическую вольтамперометрию.

Экспериментальные зависимости получали с помощью электрохимической рабочей станции «Autolab». В качестве квазиэлектрода сравнения применяли погружённый в расплав золотой электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены зависимости обратной величины сопротивления стадии разряда-ионизации θ_1^{-1} и ёмкости двойного слоя C_{dl1} от парциального давления кислорода, которые были найдены при аппроксимации начального участка кулоностатического отклика $\eta(t)$ электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ с помощью формулы (1). Там же приведены аналогичные зависимости параметров θ_β^{-1} , R_β^{-1} , $C_{dl\beta}$ и C_β ($\beta = 2, 3$), которые были найдены в процессе аппроксимации кулоностатического отклика оксидного электрода с помощью формулы (2). Измерения проводили при $T = 923$ К и постоянном парциальном давлении CO_2 , равном 0.1 атм. Сравнивая полученные на основе расчётов для различных эквивалентных схем зависимости θ_1^{-1} и θ_β^{-1} , можно заметить, что они мало отличаются друг от друга, хотя значения θ_1^{-1} несколько меньше, чем значения θ_β^{-1} . В пределах погрешности измерения кажущиеся порядки реакции по кислороду близки к нулю: $\sigma_1 = (-0.01 \pm 0.01)$, $\sigma_\beta = (0.01 \pm \pm 0.02)$.

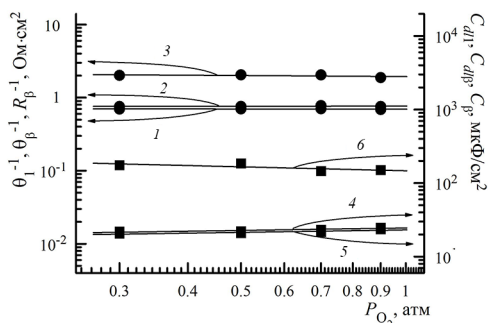


Рис. 3. Зависимости параметров кулоностатического отклика для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ от P_{O_2} , измеренные при $T = 923$ К и $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_1^{-1} и ёмкость двойного слоя C_{dl1} , найденные на основе представления контакта электрод-расплав в виде ячейки Randles–Ershler, 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_β^{-1} и ёмкость двойного слоя $C_{dl\beta}$; 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление R_β^{-1} и ёмкость C_β , найденные на основе представления контакта электрод-расплав с использованием эквивалентной схемы, приведённой на рис. 2, в ($\beta = 2, 3$)

В этом же интервале парциальных давлений кислорода параметры R_β^{-1} также практически не зависят от P_{O_2} . В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс составля-

ет (-0.05 ± 0.05) . Значения R_β^{-1} больше, чем значения θ_β^{-1} .

В отличие от θ_β^{-1} и R_β^{-1} , при увеличении парциального давления кислорода ёмкости двойного слоя C_{dl1} и $C_{dl\beta}$ ($\beta = 2, 3$) возрастают, а ёмкости C_β уменьшаются (см. рис. 3). В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямых, с помощью которых аппроксимировали их зависимости от P_{O_2} , имеет значения (0.11 ± 0.04) для C_{dl1} и $C_{dl\beta}$, но $(-0.2 \pm \pm 0.1)$ для C_β . При этом рассчитанные с использованием различных модельных представлений ёмкости C_{dl1} и $C_{dl\beta}$ близки по величине, но меньше, чем ёмкости C_β .

На рис. 4 представлены зависимости θ_1^{-1} и C_{dl1} , а также θ_β^{-1} , R_β^{-1} , $C_{dl\beta}$ и C_β ($\beta = 2, 3$) от парциального давления углекислого газа при $T = 923$ К и $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм. Как и ранее, параметр R_β^{-1} больше, чем θ_β^{-1} . Найденные по зависимостям $\theta_1^{-1}(P_{\text{CO}_2})$ и $\theta_\beta^{-1}(P_{\text{CO}_2})$ кажущиеся порядки реакции по углекислому газу составляют $\tau_1 = (-0.02 \pm 0.02)$ и $\tau_\beta = (-0.01 \pm 0.01)$. Таким образом, кажущийся порядок реакции по CO_2 во всех трёх моделях близок к нулю, и указанные параметры в интервале парциальных давлений CO_2 от 0.3 атм до 0.9 атм не зависят от P_{CO_2} . Такой же вывод можно сделать относительно параметров R_β^{-1} , C_{dl1} , $C_{dl\beta}$ и C_β .

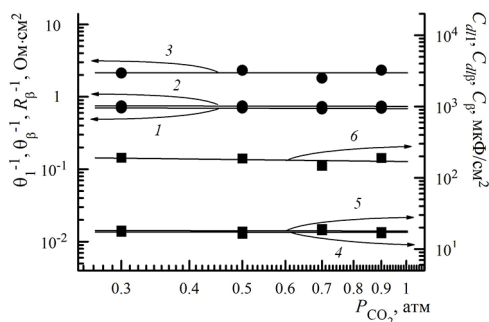


Рис. 4. Зависимости параметров кулоностатического отклика для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ от P_{CO_2} , измеренные при $T = 923$ К и $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_1^{-1} и ёмкость двойного слоя C_{dl1} , найденные на основе представления контакта электрод-расплав в виде ячейки Randles–Ershler, 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_β^{-1} и ёмкость двойного слоя $C_{dl\beta}$, 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление R_β^{-1} и ёмкость C_β , найденные на основе представления контакта электрод-расплав с использованием эквивалентной схемы, приведённой на рис. 2, в ($\beta = 2, 3$)

На рис. 5 показаны температурные зависимости параметров θ_1^{-1} и C_{dl1} , а также θ_β^{-1} , R_β^{-1} , $C_{dl\beta}$ и C_β ($\beta = 2, 3$) в случае насыщения расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью катодных газов, в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм. По мере возрастания температуры

все параметры увеличиваются. Во всём изученном температурном интервале обратные сопротивления R_{β}^{-1} больше, чем θ_{β}^{-1} , а ёмкости C_{β} больше ёмкостей двойного слоя $C_{dl\beta}$. В координатах Аррениуса температурные зависимости имеют излом. На зависимостях θ_{β}^{-1} и $C_{dl\beta}$ его наблюдали при $T \approx 910$ К, тогда как на зависимостях θ_{β}^{-1} , R_{β}^{-1} , $C_{dl\beta}$ и C_{β} он расположен вблизи $T \approx 870$ К. Значения энергии активации в различных температурных интервалах приведены в таблице. В низкотемпературной области (< 870 К) они меньше, чем в области более высоких температур.

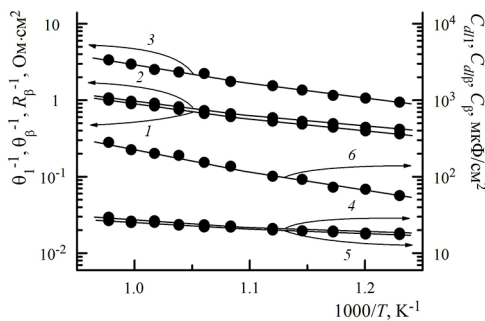


Рис. 5. Температурные зависимости параметров кулоностатического отклика для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, насыщенном смесью катодных газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_1^{-1} и ёмкость двойного слоя C_{dl1} , найденные на основе представления контакта электрод-расплав в виде ячейки Randles–Ershler; 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ_{β}^{-1} и ёмкость двойного слоя $C_{dl\beta}$; 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление R_{β}^{-1} и ёмкость C_{β} , найденные на основе представления контакта электрод-расплав с использованием эквивалентной схемы, приведённой на рис. 2, в ($\beta = 2, 3$)

Энергии активации параметров реакции электровосстановления O_2 в различных температурных интервалах (ΔT) при насыщении расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью CO_2 и O_2 , в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$

ΔT , К	Энергии активации, кДж/моль					
	θ_1	C_{dl1}	θ_{β}	R_{β}	$C_{dl\beta}$	C_{β}
810–870	29 ± 1	10 ± 2	29 ± 1	24 ± 2	6 ± 3	14 ± 4
900–1020	39 ± 1	20 ± 3	34 ± 1	47 ± 3	12 ± 2	56 ± 2

На рис. 6 приведены нормированные циклические вольтамперограммы, полученные при скоростях развёртки 10, 50 и 120 мВ/с в случае насыщения расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью катодных газов, в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм. Расплав выдерживали при $T = 923$ К. Зависимости несимметричны относительно нуля потенциала (U), так как при наложении более высокого положительного потенциала наблюдали разложение карбонатного электролита. Считая, что увеличение потенциала в катодном направлении является «прямым» направлением развёртки, мож-

но заметить, что на начальном участке (0–60 мВ) ток (I) резко возрастает до некоторой величины, после чего его рост несколько замедляется (интервал 60–200 мВ). Далее он снова увеличивается более высокими темпами. Таким образом, вольтамперограммы содержат две волны. Мы полагаем, что первая волна (увеличение тока на начальном участке) характеризует процесс разряда-ионизации с наложением диффузии. Но, по-видимому, этот процесс происходит на фоне другого процесса (вторая волна). Ему соответствует пик на зависимостях, полученных при обратном ходе развёртки потенциала. Заметим, что вольтамперограммы не имеют особенностей (наличие симметричных относительно $I = 0$ пиков при прямом и обратном ходе развёртки потенциала [18]), которые свидетельствовали бы о существенном влиянии адсорбции электроактивных частиц на процесс электровосстановления кислорода.

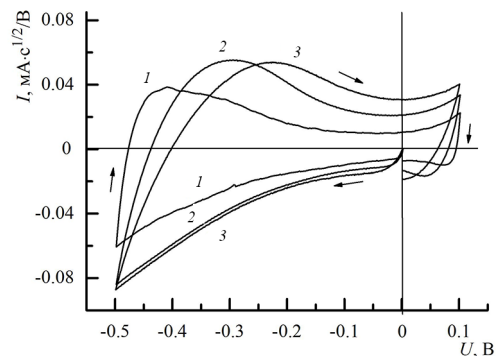


Рис. 6. Нормированные циклические вольтамперограммы, полученные для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ при $T = 923$ К и скоростях развёртки 10 мВ/с (1), 50 мВ/с (2), а также 120 мВ/с (3) в случае насыщения расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью катодных газов, в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$

Завершая изложение экспериментальных результатов, отметим, что значения обратного сопротивления стадии разряда-ионизации θ_{β}^{-1} и ёмкости двойного слоя $C_{dl\beta}$ ($\beta = 1-3$), рассчитанные на основе относительно простой эквивалентной схемы контакта оксид – электролит (ячейки Randles–Ershler – модель 1) и с использованием более сложных эквивалентных схем (модели 2, 3), мало отличаются друг от друга. Таким образом, несмотря на простоту, модель 1, по-видимому, качественно верно отражает особенности кинетики процесса электровосстановления кислорода на оксидном электроде. На стадии предварительного анализа экспериментальных результатов её можно использовать, например, для определения порядков реакции по кислороду и углекислому газу, а также для оценки каталитической активности электрода. Однако при этом теряется та часть информации, которая свидетельствует о том, что пути протекания реакции электровосстановления O_2 на оксидном электроде могут отличаться

от путей протекания аналогичной реакции, происходящей на металлическом электроде. Действительно, в большинстве случаев приведённые в данной работе экспериментальные результаты отличаются от тех результатов, которые были получены в аналогичных условиях при исследовании кинетики электровосстановления O_2 на электроде из Au [11]. Во-первых, увеличение парциального давления кислорода от 0.3 до 0.9 атм при постоянном $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм и $T = 923$ К не приводит к заметному изменению параметров θ_{β}^{-1} ($\beta = 1-3$). В результате кажущийся порядок реакции по кислороду $\sigma = 0$, тогда как для электрода из Au в таких же условиях мы получили $\sigma = 0.6$. Во-вторых, энергии активации, которые мы нашли при изучении температурных зависимостей θ_{β}^{-1} в насыщенном смеси CO_2 и O_2 (взятых в отношении 2/1) расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ (см. таблицу), меньше, чем энергии активации θ^{-1} в случае электрода из Au (38 ± 4 кДж/моль при $T < 900$ К и 57 ± 8 кДж/моль при $T > 900$ К [11]). В-третьих, во всех реализованных экспериментальных условиях (температура, парциальное давление газов) обратное сопротивление стадии разряда-ионизации θ^{-1} , измеренное на электроде из Au, на 10–30% меньше аналогичной величины, найденной для оксидного электрода. Или, если учитывать формулу (4), каталитическая активность оксидного электрода выше, чем активность электрода из Au. В-четвёртых, кулоно-статический отклик на оксидном электроде затухает значительно раньше, чем проявляются процессы, в основном связанные с диффузией (см. рис. 1). Все эти факты нельзя объяснить на основе рассмотрения известных из литературных источников механизмов реакции, предложенных для электрода из Au [19]. По нашему мнению, они указывают на то, что реакция на оксидном электроде может быть осложнена другими процессами, которые не характерны для электрода из Au.

В данной работе мы предприняли попытку объяснить замеченные отличия за счёт возможного влияния на скорость электродной реакции специфической адсорбции (модель 2) или замедленной гетерогенной химической реакции (модель 3). Поскольку с учётом сделанных допущений анализ кулоно-статического отклика на основе обеих моделей приводит к одинаковым значениям параметров θ_{β}^{-1} , R_{β}^{-1} , $C_{\text{ад}\beta}$ и C_{β} ($\beta = 2, 3$), вопрос заключается в том, какой из рассмотренных моделей отдать предпочтение. Результаты циклической вольтамперометрии показали, что при реализованных скоростях развёртки специфическая адсорбция не оказывает заметного влияния на процессы, происходящие на оксидном электроде. Поэтому мы полагаем, что модель 2 можно исклю-

чить из дальнейшего рассмотрения. То есть отмеченные ранее особенности кулоно-статического отклика, по-видимому, связаны с наличием следующей за электрохимическими стадиями замедленной гетерогенной химической реакции (модель 3) как одной из стадий полной реакции электровосстановления O_2 . В частности, быстрое затухание кулоно-статического отклика электрохимической системы и, как следствие, отсутствие диффузионной составляющей (см. рис. 1) вызвано наличием в эквивалентной схеме контакта оксид-расплав, состоящей из сопротивления R_3 и ёмкости C_3 , RC-цепочки (рис. 2, б и в), которая поставлена в соответствие последующей химической реакции [10].

Во второй части данной работы мы обсудим возможные пути протекания этой полной реакции и укажем замедленную гетерогенную реакцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кулоно-статического отклика электрохимической системы, в которой в качестве электролита служил эвтектический расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, а в качестве кислородного электрода (катода) использовали электрод из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$, показало, что реакция электровосстановления кислорода, по-видимому, осложнена наличием замедленной гетерогенной химической реакции. Поэтому для анализа кулоно-статического отклика такой системы необходимо использовать более сложную эквивалентную электрическую схему контакта оксид-электролит по сравнению с так называемой ячейкой Randles–Ershler.

Найденные при рабочей температуре MCFC $T = 923$ К, $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм и $P_{\text{O}_2} \geq 0.3$ атм, а также при $T = 923$ К, $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм и $P_{\text{CO}_2} \geq 0.3$ атм порядки реакции соответственно по кислороду (σ) и по углекислому газу (τ) равны нулю, тогда как для электрода из Au в таких же условиях мы получили $\sigma = 0.6$ и $\tau = 0$.

В координатах Аррениуса температурные зависимости обратного сопротивления стадии разряда-ионизации θ^{-1} , измеренные в насыщенном смеси CO_2 и O_2 (взятых в отношении 2/1) расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, как и в случае электрода из Au, имеют излом вблизи 870 К. Однако энергии активации при $T < 870$ К и при $T > 870$ К меньше, чем энергии активации θ^{-1} , в случае электрода из Au.

Во всех реализованных экспериментальных условиях (температура, парциальное давление газов) каталитическая активность оксидного электрода на 10–30% выше, чем активность электрода из Au.

Отмеченные особенности указывают на то, что механизмы реакции электровосстановления кисло-

рода на оксидном электроде отличаются от механизмов аналогичной реакции, происходящей на электроде из Au. Для их объяснения необходимо рассмотреть другие возможные механизмы реакции.

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

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makkus R. C., Hemmes K., Wit J. H. W. de // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, № 12. P. 3429–3438.
2. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 432. P. 121–128.
3. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 10. P. 2217–2221.
4. Бычин В. П., Конопелько М. А., Молчанова Н. Г. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 12. С. 1423–1426.
5. Вечерский С. И., Баталов Н. Н., Конопелько М. А., Александров К. А., Есина Н. О. // Топливные элементы и энергоустановки на их основе : тез. докл. III Всерос. семинара с междунар. участием. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2006. С. 104–106.
6. Вечерский С. И., Баталов Н. Н., Конопелько М. А., Есина Н. О. // Топливные элементы и энергоустановки на их основе : тез. докл. III Всерос. семинара с междунар. участием. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2006. С. 49–52.
7. Вечерский С. И., Баталов Н. Н., Есина Н. О., Шехтман Г. Ш. // Физика твёрдого тела. 2003. Т. 45, вып. 9. С. 1569–1576.
8. Вечерский С. И., Табатчикова С. Н., Антонов Б. Д., Бирюков В. А., Молчанова Н. Г. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 4. С. 161–169.
9. Вечерский С. И., Табатчикова С. Н., Антонов Б. Д., Бирюков В. А. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 12. С. 1486–1490.
10. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
11. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 3. С. 120–127.
12. Delahay P. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66. P. 2204–2207.
13. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М. : Изд-во. Моск. ун-та, 1965.
14. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М. : Наука, 1973.
15. Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K. // J. Electroanal. Chem. 1986. Vol. 209. P. 125–133.
16. Wilemski G. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130, № 1. P. 117–121.
17. Бычин В. П., Чупахин Е. О., Баталов Н. Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 396–401.
18. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
19. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J. H. W. // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, № 23–24. P. 3585–3600.

REFERENCES

1. Makkus R.C., Hemmes K., de Wit J.H.W. *J. Electrochem. Soc.* 1994, vol. 141, no. 12, pp. 3429–3438.
2. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, vol. 432, pp. 121–128.
3. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 10, pp. 2217–2221.
4. Bychin V. P., Konopel'ko M. A., Molchanova N. G. *Russian J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, no. 12, pp. 1320–1323.
5. Vecherskii S. I., Batalov N. N., Konopel'ko M. A., Aleksanrov K. A., Esina N. O. *Toplivnye jelementy i jenerougustanovki na ih osnove: Tez. dokl. III Vserossijskogo seminar s mezhdunarodnym uchasti-em.-Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta*, 2006, s. 104–106.
6. Vecherskii S. I., Batalov N. N., Konopel'ko M. A., Esina N. O. *Toplivnye jelementy i jenerougustanovki na ih osnove: Tez. dokl. III Vserossijskogo seminar s mezhdunarodnym uchasti-em.-Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta*, 2006, s. 49–52.
7. Vecherskii S. I., Batalov N. N., Esina N. O., Shekhtman G. Sh. *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, no. 9, pp. 1648–1654.
8. Vecherskii S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D., Biryukov V. A. *Jeletrohimicheskaja jenergetika*. 2010. vol. 10, no. 4, s. 161–169 (in Russian).
9. Vecherskii S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D., Biryukov V. A. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 12, pp. 1356–1360.
10. Damaskin B. B., Petrij O. A. *Vvedenie v jeletrohimicheskiju kinetiku*. M., Vyssh. shkola, 1983, 400 s.
11. Vecherskii S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. *Jeletrohimicheskaja jenergetika*. 2011, vol. 11, no. 3, s. 120–127.
12. Delahay P. *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, pp. 2204–2207.
13. Damaskin B. B. *Principy sovremennyh metodov izuchenija jeletrohimicheskikh reakcij*, M., izd-vo. Mosk. un-ta, 1965, 104 s.
14. Lavrent'ev M. A., Shabat B. V. *Metody teorii funkcij kompleksnogo peremennogo*, M, Nauka, 1973, 736 s.
15. Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, pp. 125–133.
16. Wilemski G. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, no. 1, pp. 117–121.
17. Bychin V. P., Chupakhin E. O., Batalov N. N. *Russian J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, no. 3, pp. 365–369.
18. *Electroanalytical Methods. Guide to Experiments and Applications* / edited by F. Scholz. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2002, M, BINOM. Laboratorija znaniy, 2006, 326 s.
19. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J. H. W. *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, no. 23–24, pp. 3585–3600.

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.