

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 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидов в контакте с расплавом  
 $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$**

**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 12.09.14 г.

Предложены новые механизмы реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  на перовскитоподобных оксидах  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и оксиде  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ . На их основе в температурном интервале 820–1000 К проведена сравнительная оценка каталитической активности оксидов в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ . Показано, что при  $T < 970$  К каталитическая активность оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  выше, чем активность  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

*Ключевые слова:* MCFC, 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 2. Reaction Mechanisms and Catalytic Activity in  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  Melt**

**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: vechershir@ihte.uran.ru

Received 12.09.14

New mechanisms of oxygen reduction on perovskite related oxides  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) and a rock salt type oxide  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  have been proposed. Based on these mechanisms, a comparison of catalytic activity of the oxides in the temperature range 820–1000 K has been done. It has been shown that catalytic activity of  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  oxide exceeds the activity of  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  below 970 K.

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

**ВВЕДЕНИЕ**

В части 1 данной работы [1] приведены поляризационные характеристики  $j(\eta_m)$  пористых 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  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ . Здесь  $j$  и  $\eta_m$  – экспериментально наблюдаемые соответственно эффективная плотность тока и эффективная поляризация катода после исключения вклада, вызванного омическими потерями. Измерения  $j(\eta_m)$  проводили в температурном интервале 823–998 К в лабораторной топливной ячейке. Конечная цель исследования состояла в том, чтобы оценить каталитическую активность оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  в реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  непосредственно в рабочих условиях карбонатного топливного элемента (MCFC) и сравнить её с активностью традиционного катодного материала – литированного NiO.

При проведении подобных исследований основная трудность заключается в корректной интерпретации экспериментальных результатов [2]. Это связано с тем, что вид поляризационных кривых  $j(\eta_m)$ , полученных на пористых электродах, определяется не только кинетикой электродной реакции и диффузией электроактивных частиц, но также эффективным сопротивлением материала катода и электролита, заполняющего малые поры между твердофазными частицами. Кроме того, важную роль играет характер распределения плёнки электролита, которая покрывает стенки больших (газовых) пор [2, 3]. Все эти факторы вносят определённый вклад в экспериментально наблюдаемую эффективную поляризацию катода  $\eta_m$  [3]. В результате зависимость  $j(\eta_m)$  может отличаться от поляризационной зависимости плотности фарадеевского тока  $i_F(\eta)$ , протекающего через границу раздела между

твердофазными частицами и расплавом. В отличие от  $\eta_m$ , здесь  $\eta$  – поляризация непосредственно на указанной границе. Между тем для оценки каталитической активности катодного материала необходимо знать именно поляризационную зависимость  $i_F(\eta)$ , так как она определяется только кинетикой электродной реакции и диффузией электроактивных частиц. Анализ этой зависимости на основе известных механизмов реакции восстановления  $O_2$  позволяет рассчитать значения тока обмена  $i_0$  и оценить каталитическую активность катодного материала [2, 4].

Другая проблема состоит в том, что до сих пор нет единого мнения относительно механизмов реакции электровосстановления  $O_2$ , которая протекает на поверхности оксидных катодов [2].

Кроме того, вызывает затруднение и неопределённость в оценке истинной площади контакта между электролитом и поверхностью твердофазных частиц.

В связи с этим в данной работе мы не ставили задачу определить истинные значения плотности тока обмена на разных оксидах, а попытались провести сравнительную оценку их каталитической активности. Для этого мы ввели модельные представления о пространственной структуре катода и характере его заполнения электролитом, а также о возможных механизмах реакции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### *а. Модель пространственной структуры пористого катода*

Сущность реализованного нами подхода к решению поставленной задачи состоит в том, чтобы по имеющейся экспериментальной поляризационной характеристике катода  $j(\eta_m)$  восстановить зависимость фарадеевского тока  $i_F(\eta)$ , аппроксимировать её с учётом теоретически возможных механизмов реакции и рассчитать плотность тока обмена  $i_0$  [2, 4]. Для реализации данной методики необходимо найти связь между  $j(\eta_m)$  и  $i_F(\eta)$  в аналитическом виде. Такую возможность предоставляет так называемая тонкоплёночная модель [2, 3]. В данной модели пористый электрод представляют в виде агломерата, пронизанного сетью крупных цилиндрических газовых пор, стенки которых покрыты плёнкой электролита. Под агломератом понимают пространственную структуру, состоящую из шарообразных твердофазных частиц и малых пор между ними, которые целиком заполнены электролитом. Радиус частиц и соответственно радиус малых пор значительно меньше, чем радиус газовых пор. Электрохимическая реакция восстановления  $O_2$  протекает только на гра-

нице раздела между покрывающей стенки газовых пор плёнкой электролита и поверхностью агломерата. Целиком заполненные электролитом малые поры электрохимически неактивны, но играют существенную роль в процессе переноса заряда в агломерате.

В этой модели экспериментально наблюдаемый ток  $j(\eta_m)$  связан с фарадеевским током  $i_F(\eta)$  следующим соотношением [3]:

$$j^2(\eta_m) = 2p \frac{K_e K_s}{K_s - K_e} \int_{\eta_0}^{\eta_L} i_F(\eta) d\eta, \quad (1)$$

где  $K_e$  и  $K_s$  – соответственно эффективные электропроводности электролита и катодного материала,  $p = S_{se}/V$ ,  $S_{se}$  – площадь поверхности раздела между агломератом и электролитом в газовых порах,  $V$  – геометрический объём катода,  $\eta_L$  и  $\eta_0$  – поляризация катода соответственно на границе раздела с пропи-танной электролитом матрицей и токовым коллектором. Экспериментально наблюдаемая поляризация описывается соотношением [3]:

$$\eta_m = \frac{1}{K_s + K_e} (jL + K_s \eta_L + K_e \eta_0). \quad (2)$$

Здесь первый член суммы описывает омический вклад в поляризацию электрода. Мы его исключили коммутаторным методом [1]. Кроме того, в большинстве случаев  $K_s \gg K_e$ , и можно пренебречь вкладом от поляризации катода вблизи коллектора ( $\eta_0 = 0$ ) [2]. Таким образом, наибольший вклад в  $\eta_m$  вносит поляризация катода на границе раздела с матрицей, т. е.  $\eta_m = \eta_L$ . Продифференцировав выражение (1) по  $d\eta_m$  при  $\eta_0 = 0$ , получим:

$$J(\eta_m) \equiv 2j(\eta_m) \frac{dj(\eta_m)}{d\eta_m} = A(T) i_F(\eta_m), \quad (3)$$

$$\text{где } A(T) = 2p \frac{K_e K_s}{K_s - K_e}. \quad (4)$$

Зависимость  $J(\eta_m)$  с точностью до постоянного при температуре  $T$  коэффициента  $A(T)$  совпадает с зависимостью  $i_F(\eta_m) = i_F(\eta_L)$ . Чтобы рассчитать  $dj(\eta_m)/d\eta_m$ , мы описывали экспериментальные зависимости  $j(\eta_m)$  полиномами  $P(\eta_m) = a_1 \eta_m + a_2 \eta_m^2 + \dots + a_n \eta_m^n$ , где  $1 \leq n \leq 3$ , и дифференцировали их по  $d\eta_m$ .  $J(\eta_m)$  вычисляли путём умножения экспериментальных значений  $j(\eta_m)$  на рассчитанные значения  $dj(\eta_m)/d\eta_m = dP(\eta_m)/d\eta_m$ . Учитывая, что имеет место равенство  $\eta_m = \eta_L$ , в дальнейшем мы опустим индексы « $m$ » и « $L$ » и будем считать, что  $\eta_m = \eta_L = \eta$ .

### *б. Механизмы реакции электровосстановления кислорода*

В общем случае зависимость фарадеевского тока  $i_F$  от поляризации  $\eta$ , работающего в смешан-

ном режиме катода MCFC, описывается выражением (без учёта знака «минус») [4]

$$i_F = i_0 \left\{ f_{\text{O}_2}^s f_{\text{CO}_2}^t \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) - f_{\text{O}_2}^u f_{\text{CO}_2}^v \exp\left[\frac{(\alpha^* - \mu) F \eta}{RT}\right] \right\},$$

$$\text{где } f_{\text{O}_2} = 1 - \frac{i_F}{i_{\text{O}_2,q}}, \quad f_{\text{CO}_2} = 1 - \frac{i_F}{i_{\text{CO}_2}}, \quad (5)$$

$i_0$  – плотность тока обмена,  $\mu$  – число электронов, участвующих в реакции,  $\alpha^*$  – коэффициент переноса,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $s, t, u, v$  – истинные порядки реакции по  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ ,  $i_{\text{O}_2,q}$  и  $i_{\text{CO}_2}$  – предельные диффузионные токи соответственно различных форм  $\text{O}_2$  ( $q = \text{O}_2, \text{O}_2^{2-}, \text{O}_2^-$  [5]) и  $\text{CO}_2$ . Параметры  $\alpha^*, \mu, s, t, u, v$  определяются механизмом реакции.

В настоящее время предложен ряд механизмов реакции электровосстановления  $\text{O}_2$ , которые могут реализоваться в насыщенном смеси  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  [6]. Однако исследование кинетики электродной реакции на плотном электроде из оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  показало, что протекающие на нём процессы не имеют объяснения в рамках предложенных ранее механизмов реакции, так как они предполагают наличие только одноэлектронного переноса зарядов через слой Гельмгольца. Чтобы объяснить экспериментально наблюдавшиеся порядки реакции по  $\text{O}_2$  ( $\sigma$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $\tau$ ), авторы [7] предположили, что электроактивные частицы адсорбируются на поверхности оксида, и все электрохимические реакции происходят в его тонком поверхностном слое. В результате становится возможным протекание в одну стадию многоэлектронных процессов. Взяв за основу известные механизмы реакции, авторы [7] предложили ряд новых механизмов, в которых лимитирующей является многоэлектронная электрохимическая стадия (табл. 1).

В данной работе мы придерживались той же точки зрения и описывали полученные поляризационные зависимости всех оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  на основе приведённых в табл. 1 механизмов. Поскольку в замедленной стадии протекает многоэлектронная реакция, то под коэффициентом переноса  $\alpha^*$  в уравнении (5) следует понимать его кажущееся значение, которое связано с истинным значением  $\alpha = 0.5$  следующим соотношением [8]:

$$\alpha^* = \frac{m}{v} + \mu\alpha, \quad (6)$$

где  $m$  – число предшествующих замедленной стадии быстрых электрохимических стадий,  $v$  – стехиометрическое число,  $\mu$  – число переносимых в замедленной стадии электронов. Параметры  $\alpha^*, s, t, u$  и  $v$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механизмы реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  на электродах из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

Механизмы реакций	$s$	$t$	$v^{2)}$	$\alpha^{*3)}$
I. Гетеродиссоциативный (HD) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(ads)$ , 2. $\text{O}_2(ads) \leftrightarrow 2\text{O}(ads)$ 3 <sup>1)</sup> . $\text{O}(ads) + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_\text{O}^\times$ , 4. $\text{O}_\text{O}^\times + \text{CO}_2(ads) \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(ads)$ , 5. $\text{CO}_3^{2-}(ads) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/2	0	-1	1
II. Гетеромолекулярный (HM) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(ads)$ , 2 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 4e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$ , 3. $\text{O}_\text{O}^\times + \text{CO}_2(ads) \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(ads)$ , 4. $\text{CO}_3^{2-}(ads) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/2	0	-2	2
III. Гетеропероксидный (HP) 1. $\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 2\text{O}_2^{2-}(e) + 2\text{CO}_2(e)$ , 2. $\text{O}_2^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}(ads)$ , 3 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2^{2-}(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$ , 4. $\text{O}_\text{O}^\times + \text{CO}_2(ads) \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(ads)$ , 5. $\text{CO}_3^{2-}(ads) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/4	-1/2	-2	1
IV. Гетеросупероксидный (HS) 1. $3\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 4\text{O}_2^-(e) + 2\text{CO}_2(e)$ , 2. $\text{O}_2^-(e) \leftrightarrow \text{O}_2^-(ads)$ , 3 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2^-(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 3e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$ , 4. $\text{O}_\text{O}^\times + \text{CO}_2(ads) \leftrightarrow \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(ads)$ , 5. $\text{CO}_3^{2-}(ads) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	3/8	-1/4	-2	3/2

Примечание. 1) – замедленная электрохимическая стадия,

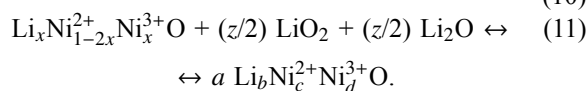
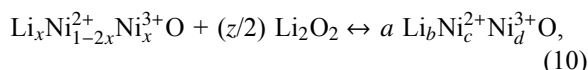
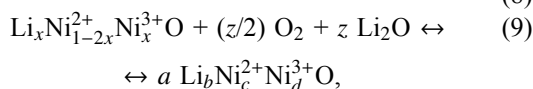
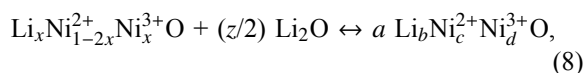
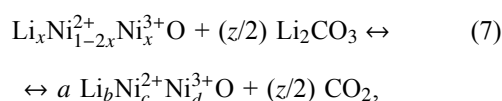
2) – во всех случаях параметр  $u = 0$ ,

3) – кажущийся коэффициент переноса рассчитан при  $\alpha = 0.5$ .

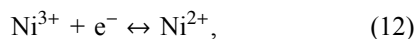
Очевидно, что предложенные для перовскитоподобных оксидов механизмы реакции не могут описать кинетику электровосстановления  $\text{O}_2$  на катоде из литированного NiO, который имеет кристаллическую структуру типа NaCl. Для неё характерно образование не анионных, а катионных вакансий. Также вызывает сомнение возможность применения в этих целях механизмов реакции [6], предлагавшихся для электрода из Au. Так, авторы [2] анализировали поляризационные зависимости, измеренные при  $T = 923$  K на электродах из литированного NiO. Основываясь на механизмах реакции [6], они пришли к выводу, что при указанной температуре реализуется супероксидный механизм, лимитирующей стадией которого является вторая электрохимическая стадия (кажущийся коэффициент переноса  $\alpha^* = 1.5$ ). Однако они высказали сомнение в правильности подобной интерпретации.

Наши зависимости, полученные для  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , также могут быть проанализированы на основе указанного механизма. Но нельзя исключить, что на самом деле имеют место другие механизмы реакции. В данной работе мы предположили, что значение коэффициента переноса  $\alpha^* = 1.5$ , как и в случае перовскитоподобных окси-

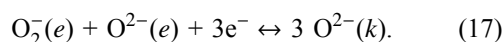
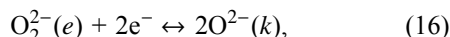
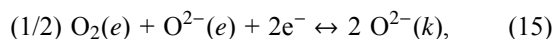
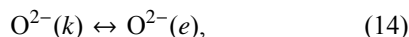
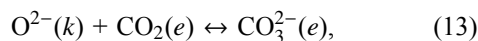
дов, связано с протеканием в поверхностном слое  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  не одноэлектронных, а многоэлектронных процессов, и рассмотрели возможные механизмы реакции. В основу этих механизмов положен ряд уравнений, каждое из которых описывает взаимодействие  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  с одним из компонентов расплава. Учитывая, что в температурном интервале 760 – 1000 К насыщенный смесью газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  расплав  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  содержит карбонатные  $\text{CO}_3^{2-}$ , оксидные ( $\text{O}^{2-}$ ), пероксидные ( $\text{O}_2^{2-}$ ) и супероксидные ( $\text{O}_2^-$ ) ионы, а также растворённые в нём молекулярный кислород ( $\text{O}_2$ ) и углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ) [5, 9], этот ряд уравнений имеет следующий вид (с учётом степени окисления ионов Ni):



Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  выражаются через параметры  $x$  и  $z$ . Заметим, что в уравнениях (9) и (11) баланс между левой и правой частями устанавливается при наличии  $\text{Li}_2\text{O}$ . Значит, мы полагаем, что образовавшиеся катионные вакансии в  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  немедленно заполняются в расплаве ионами лития. Принимая во внимание, что имеет место соотношение



эти уравнения могут быть записаны в сокращённом виде:



Здесь индексы « $k$ » и « $e$ » соответственно обозначают ионы, находящиеся в поверхностном слое  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  и в электролите. Полученный ряд уравнений позволяет указать возможные механизмы реакции, по которой происходит электровосстановление различных форм  $\text{O}_2$  на электроде из  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (табл. 2).

Таблица 2

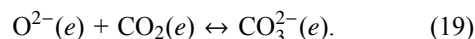
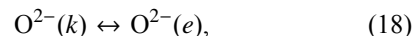
Механизмы реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  на электроде из  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

Механизмы реакций	$s$	$t$	$\nu^2$	$\alpha^{*3}$
I. Гетеродиссоциативный – I (HD-I) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(ads)$ , 2. $\text{O}_2(ads) \leftrightarrow 2\text{O}(ads)$ , 3. $\text{O}^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(ads)$ , 4 <sup>1)</sup> . $\text{O}(ads) + \text{O}^{2-}(ads) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$ , 5. $\text{O}^{2-}(k) + \text{CO}_2(e) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/2	0	-1	1
II. Гетеромолекулярный – I (HM-I) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(ads)$ , 2 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2(ads) + 4e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$ , 3. $\text{O}^{2-}(k) + \text{CO}_2(e) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/2	0	-2	2
III. Гетеропероксидный – I (HP-I) 1. $\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 2\text{O}_2^{2-}(e) + 2\text{CO}_2(e)$ , 2. $\text{O}_2^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}(ads)$ , 3 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2^{2-}(ads) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$ , 4. $\text{O}^{2-}(k) + \text{CO}_2(e) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	1/4	-1/2	-2	1
IV. Гетеросупероксидный – I (HS-I) 1. $3\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 4\text{O}_2^-(e) + 2\text{CO}_2(e)$ , 2. $\text{O}_2^-(e) \leftrightarrow \text{O}_2^-(ads)$ , 3. $\text{O}_2^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(ads)$ , 4 <sup>1)</sup> . $\text{O}_2^-(ads) + \text{O}^{2-}(ads) + 3e^- \leftrightarrow 3\text{O}^{2-}(k)$ , 5. $\text{O}^{2-}(k) + \text{CO}_2(e) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$ .	3/8	-1/4	-2	3/2

Примечание. <sup>1)</sup> – замедленная электрохимическая стадия,  
<sup>2)</sup> – во всех случаях параметр  $u = 0$ ,

<sup>3)</sup> – кажущийся коэффициент переноса рассчитан при  $\alpha = 0.5$ .

Во всех случаях на предварительной стадии происходит растворение газообразных  $\text{O}_2(g)$  и  $\text{CO}_2(g)$  в объёме расплава. При этом образуются соответственно молекулы  $\text{O}_2(e)$  и  $\text{CO}_2(e)$ . На первой стадии реакции I (HD-I) молекулы  $\text{O}_2(e)$  адсорбируются на поверхности оксидного электрода. На второй стадии происходит диссоциация молекулы  $\text{O}_2(ads)$ . Третья стадия – это реакция катодного восстановления  $\text{O}_2$  на поверхности  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ . Последняя стадия – это стадия образования карбонатных ионов. Следует отметить, что последняя реакция может происходить в два этапа:



Таким образом, ионы  $\text{O}^{2-}(e)$  сначала переходят в расплав, а затем взаимодействуют с  $\text{CO}_2(e)$ . Процессы адсорбции и десорбции всех участвующих в реакции молекул и ионов являются быстрыми, по сравнению с процессом разряда – ионизации, так что не оказывают заметного влияния на скорость протекания полной реакции.

Заметим, что в случае протекания реакции по данному механизму кажущийся порядок реакции по кислороду  $\sigma = 0.25$ . Это значение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными ( $\sigma = 0.22-0.24$ ), приведёнными для  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  в работах [10, 11].

В табл. 2 также приведены другие механизмы реакции, в которых участвуют молекулярный кислород (реакция II – НМ-I), пероксидные (реакция III – НР-I) и супероксидные (реакция IV – HS-I) ионы. Кроме того, в ней указаны параметры  $\alpha^*$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$ . Они совпадают с аналогичными параметрами реакций, происходящих на поверхности перовскито-подобных оксидов (см. табл. 1).

#### в. Методика расчёта плотности токов обмена

Выражение (5) можно упростить. Поскольку растворимость  $\text{CO}_2$  во много раз превышает растворимость  $\text{O}_2$ , влиянием множителей, которые учитывают диффузию  $\text{CO}_2$  через плёнку электролита, можно пренебречь [2]. Кроме того, параметр  $u = 0$  (табл. 1 и 2). В результате получим следующее выражение [2]:

$$i_F = \frac{i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(\alpha^* - \mu) F \eta}{RT}\right] \right\}}{\left[ 1 - \frac{s i_0}{i_{\text{O}_2, q}} \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) \right]} \quad (20)$$

Подставив выражение (20) в формулу (3), мы методом нелинейной подгонки аппроксимировали зависимости  $J(\eta)$  в области  $T < 880$  К при фиксированных значениях параметров  $\alpha^*$  и  $s$ , которые соответствуют тому или иному механизму реакции (см. табл. 1 и 2). Подгоночными параметрами служили  $J_0 = A i_0$  и  $J_{\text{O}_2, q} = A i_{\text{O}_2, q}$ .

Чтобы найти коэффициенты  $A(T)$ , мы воспользовались соотношением между найденными в результате подгонки значениями  $J_{\text{O}_2, q}$  и расчётными предельными диффузионными токами  $i_{\text{O}_2, q}$ :

$$J_{\text{O}_2, q} = A(T) i_{\text{O}_2, q} \quad (21)$$

Предельные токи  $i_{\text{O}_2, q}$  рассчитывали по формуле [3, 4]

$$i_{\text{O}_2, q} = \mu F D_q C_q^0 / d, \quad (22)$$

где  $\mu$  – число электронов, участвующих в реакции,  $F$  – число Авогадро,  $D_q$  и  $C_q^0$  – соответственно коэффициент диффузии и равновесная концентрация частиц сорта «q» в расплаве ( $q = \text{O}_2, \text{O}_2^{2-}, \text{O}_2^-$  [5]),  $d$  – средняя толщина плёнки электролита на поверхности газовых пор. При этом полагали, что коэффициенты диффузии частиц разного сорта одинаковы и равны коэффициенту диффузии  $D$  молекул  $\text{O}_2$  [4]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (23)$$

где  $D_0 = 4.32 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_D = 45.77$  кДж/моль. Для определения концентраций  $C_q^0$  мы воспользовались результатами [5]. Как и в работе [4], все расчёты

$i_{\text{O}_2, q}$  мы проводили для фиксированной средней толщины плёнки  $d = 1$  мкм (рис. 1). Определив коэффициенты  $A(T)$ , мы оценили плотности токов обмена оксидов при  $T < 880$  К:  $i_0(T) = J_0(T)/A(T)$ .

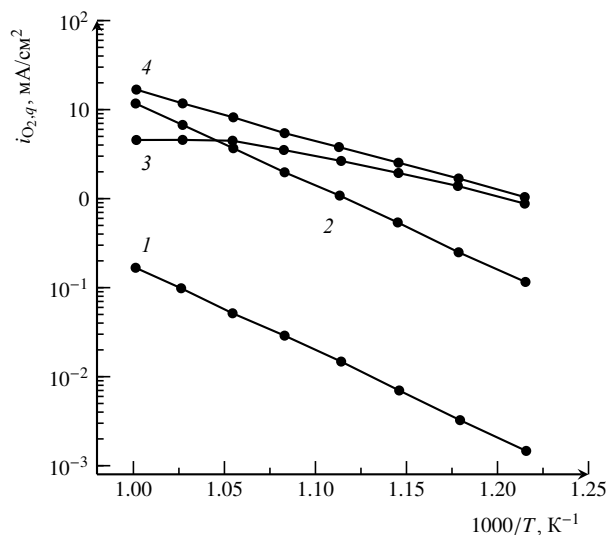


Рис. 1. Температурные зависимости предельных диффузионных токов электроактивных частиц в плёнке  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  толщиной  $d = 1$  мкм: 1 – пероксидные ионы ( $\text{O}_2^{2-}$ ), 2 – супероксидные ионы ( $\text{O}_2^-$ ), 3 – молекулы кислорода ( $\text{O}_2$ ), 4 – сумма предельных токов всех электроактивных частиц

Формула (20) справедлива в том случае, если при данной температуре в реакции участвуют электроактивные частицы только одного сорта. В работе [5] было показано, что в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , который насыщают смесью катодных газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , взятых в мольном отношении 2/1, в температурном интервале 760–1000 К основными электроактивными частицами являются растворённый  $\text{O}_2$  и ионы  $\text{O}_2^-$ . Концентрация пероксидных ионов  $\text{O}_2^{2-}$  на несколько порядков ниже, поэтому их вкладом в реакцию электровосстановления  $\text{O}_2$  можно пренебречь. В области  $T < 880$  К концентрация растворённого  $\text{O}_2$  значительно выше концентрации ионов  $\text{O}_2^-$ . Однако при  $T > 880$  К концентрация ионов  $\text{O}_2^-$  возрастает настолько, что необходимо учитывать вклады в реакцию от обоих сортов электроактивных частиц. Это усложняет задачу определения каталитической активности электродов при повышенных температурах. Чтобы оценить её, в данной работе мы, как и ранее [7], предположили, что в области  $T > 880$  К процессы с участием  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_2^-$  происходят независимо друг от друга (параллельно), так что фарадеевский ток

$$i_{F, \Sigma} = i_{F_1} + i_{F_2}, \quad (24)$$

где  $i_{F_1}$  и  $i_{F_2}$  – соответственно токи, возникающие при восстановлении  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_2^-$  на оксидном электроде.

В этом случае предельный диффузионный ток

$$i_{O_2, \Sigma} = i_{O_2, 1} + i_{O_2, 2}, \quad (25)$$

где  $i_{O_2, 1}$  и  $i_{O_2, 2}$  – соответственно предельные диффузионные токи для молекул  $O_2$  и ионов  $O_2^-$  (см. рис. 1). Ток  $i_{O_2, \Sigma}$  связан с  $J_{O_2, \Sigma}$  соотношением (21). Здесь  $J_{O_2, \Sigma} = J_{O_2, 1} + J_{O_2, 2}$ . Плотность тока обмена

$$i_{0, \Sigma} = i_{0, 1} + i_{0, 2}, \quad (26)$$

где  $i_{0, 1}$  и  $i_{0, 2}$  – токи обмена в реакциях, в которых участвуют соответственно молекулы  $O_2$  и ионы  $O_2^-$ .

Таким образом, при аппроксимации зависимостей  $J(\eta)$  в области  $T < 880$  К мы подставляли в формулу (3) фарадеевский ток  $i_{F, \Sigma}$ . Подгоночными параметрами служили  $J_{0, 1} = Ai_{0, 1}$ ,  $J_{0, 2} = Ai_{0, 2}$ ,  $J_{O_2, 1} = Ai_{O_2, 1}$ ,  $J_{O_2, 2} = Ai_{O_2, 2}$ . После нахождения параметров  $J_{O_2, 1}$  и  $J_{O_2, 2}$  их суммировали и вычисляли коэффициенты  $A(T)$  по формуле (21). Токи обмена определяли из соотношения  $i_{0, \Sigma}(T) = J_{0, \Sigma}(T)/A(T)$ , где  $J_{0, \Sigma} = J_{0, 1} + J_{0, 2}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–4 приведены зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катодов из оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Их анализ показал, что в области  $T < 880$  К они удовлетворительно описываются в рамках HD механизма реакции (см. табл. 1). Аппроксимировать зависимости  $J(\eta)$  с привлечением HM или HS механизмов реакции не удалось. При аппроксимации зависимостей  $J(\eta)$  катодов в интервале 890–1000 К мы рассматривали два варианта. Во-первых, считали, что зависимость  $J(\eta)$  определяется совместным действием HM и HS механизмов реакции (см. табл. 1). Во-вторых, полагали, что реакция идёт по HD и HS механизмам. Было найдено, что наилучшие результаты аппроксимации достигаются в том случае, если рассматривают HD и HS механизмы реакции.

Такие же выводы мы сделали при анализе зависимостей  $J(\eta)$ , рассчитанных для катода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  (рис. 5). Их аппроксимировали на основе механизмов реакции, указанных в табл. 2.

На рис. 6 приведены температурные зависимости плотности токов обмена  $i_0$  для оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . Полученные зависимости в основном совпадают с теми, которые наблюдали при исследовании зависимости поляризационной проводимости  $\sigma_p(T)$  от материала электрода [1]. Отличие состоит в том, что каталитическая активность  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  только в ограниченном интервале 840–910 К превы-

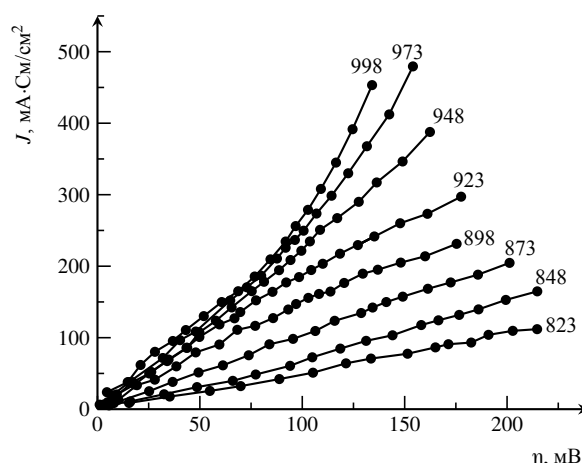


Рис. 2. Зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катода из  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

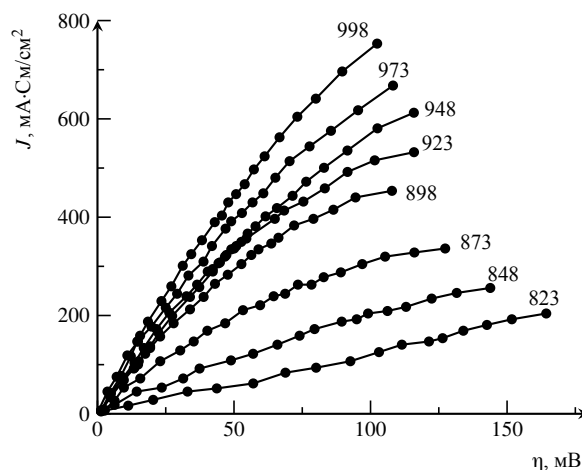


Рис. 3. Зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катода из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

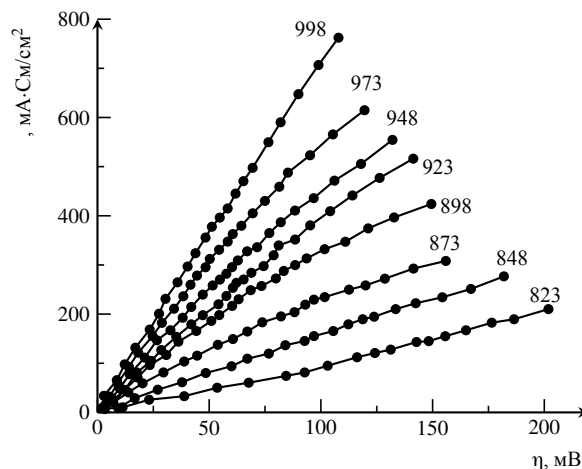


Рис. 4. Зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катода из  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

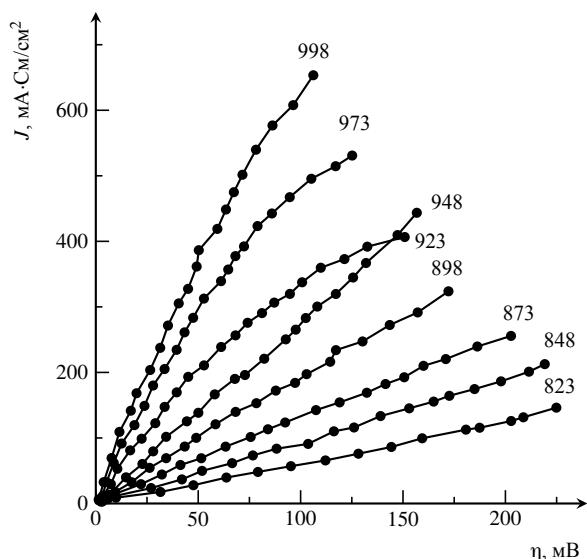


Рис. 5. Зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катода из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

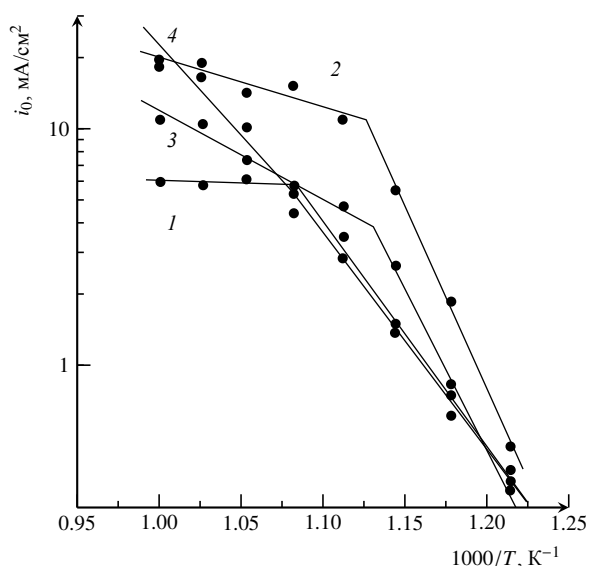


Рис. 6. Температурные зависимости плотности токов обмена: 1 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$ , 2 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 3 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , 4 –  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

шает активность  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ , тогда как электрохимическая активность  $\sigma_p$ , приготовленного на его основе газодиффузионного катода, была выше электрохимической активности катода из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  в значительной области температур  $T < 970$  К. Кроме того, при  $T < 920$  К каталитическая активность  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$  практически не изменяется, тогда как  $\sigma_p(T)$  возрастала в области повышенных температур. По-видимому, рост  $\sigma_p(T)$  в этой области связан с увеличением вклада диффузионной составляющей. Каталитическая активность  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ , подобно его электрохимической активности [1], превышает активность других

перовскитоподобных оксидов в исследованном интервале температур, а при  $T < 970$  К она выше активности  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ .

Подобно зависимостям  $\sigma_p(T)$ , зависимости  $i_0(T)$  имеют излом в интервале 870–920 К. С повышением температуры энергии активации  $E$  уменьшаются (табл. 3). Анализ показал, что в температурном интервале 820–1000 К реакция электровосстановления кислорода протекает по HD (HD-I в случае  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ ) и HS (HS-I в случае

Таблица 3

Энергии активации ( $E$ ) плотности тока обмена на оксидах  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  в эвтектическом расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

№	Материал катода	Температурный интервал, К	
		820–880	900–1000
		$E$ , кДж/моль	$E$ , кДж/моль
1	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$	$185 \pm 19$	$6 \pm 4$
2	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$297 \pm 17$	$41 \pm 9$
3	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	$258 \pm 16$	$72 \pm 9$
4	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	$177 \pm 4^{1)}$	$147 \pm 33^{1)}$

Пимечание. <sup>1)</sup> В случае катода из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  энергии активации указаны для интервалов 820–920 К и 920–1000 К.

$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ ) механизмам. В области 820–880 К более вероятно протекание реакции в основном по HD (HD-I) механизму с участием  $\text{O}_2$ , тогда как вклад от параллельной реакции, протекающей по HS (HS-I) механизму, пренебрежимо мал вследствие низкой концентрации ионов  $\text{O}_2^-$  [5]. В интервале 880–1000 К концентрация ионов  $\text{O}_2^-$  возрастает настолько, что становится заметным их вклад в реакцию электровосстановления  $\text{O}_2$ . В результате каталитическая активность оксидов определяется суммарным эффектом от реакций, протекающих по HD (HD-I) и HS (HS-I) механизмам. Таким образом, наличие изломов в интервале 870–920 К на температурных зависимостях токов обмена (см. рис. 6), с одной стороны, по-видимому, вызвано ростом концентрации супероксидных ионов и замедлением роста концентрации молекул  $\text{O}_2$  при  $T < 870$  К [5]. С другой стороны, это может быть связано с различной скоростью реакций, которые протекают по HD (HD-I) и HS (HS-I) механизмам. Кроме того, нельзя исключить, что перовскитоподобные оксиды в той или иной степени обладают селективностью по отношению к реакции с участием супероксидных ионов. Об этом свидетельствует практически полное отсутствие роста каталитической активности оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$  в интервале 920–1000 К. Для этого интервала характерно прекращение роста концентрации растворённого в расплаве  $\text{O}_2$  [5]. Тот факт, что каталитическая активность других оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{Co}$ ,

Ni) всё-таки возрастает, по-видимому, связан с наличием ионов Co и Ni, которые (в отличие от ионов Fe) являются катализаторами не только реакции с участием  $O_2$ , но и реакции, в которой задействованы ионы  $O_2^-$ .

Также следует отметить, что у перовскитоподобных оксидов энергии активации  $i_0$  в области  $T < 880$  К значительно выше, чем при более высоких температурах. В случае  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  указанное отличие меньше. Можно предположить, что это связано с особенностями механизмов реакции, которая протекает на поверхности оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  (см. табл. 1 и 2).

Завершая обсуждение полученных результатов, отметим, что приведённые на рис. 1 значения предельных токов диффузии были найдены при условии сохранения постоянной средней толщины плёнки  $d$  электролита, покрывающей стенки газовых пор. В данной работе мы произвольно выбрали  $d = 1$  мкм. Очевидно, что действительные значения плотности токов обмена зависят от выбора  $d$  и могут варьироваться в широких пределах. Кроме того, величина  $d$  может изменяться в зависимости от температуры вследствие изменения вязкости электролита, его плотности и удерживающей способности матрицы. Этот фактор оказывает существенное влияние на величину найденных энергий активации  $i_0$  в области пониженных температур. Однако сравнение энергий активации  $i_0$ , найденных для оксида  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  в случае плотного [7] и пористого (данная работа) электродов, показывает, что при  $T < 880$  К они совпадают в пределах погрешности. В итоге в области повышенных температур изменение параметра  $d$  оказывает менее существенное влияние, чем изменение концентрации электроактивных частиц и скорости реакции.

Так как выбор конкретного значения параметра  $d$  влияет на результаты расчёта  $i_0$ , реализованная нами методика не даёт представления об «истинной» её величине и позволяет провести только сравнительный анализ каталитической активности оксидов в реакции восстановления  $O_2$  в рабочих условиях MCFC.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных в лабораторной топливной ячейке поляризационных характеристик пористых газодиффузионных катодов, приготовленных на основе оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , показал, что при насыщении эвтектического расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  смесью газов  $CO_2$  и  $O_2$ , взятых в мольном соотношении 2/1, в интервале 820–880 К реакция электровосстановления  $O_2$  протекает преимущественно по гетеродиссоциативному (HD или, в случае  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , HD-I) механизму. При более высоких температурах (900–1000 К) возрастает концентрация в расплаве ионов  $O_2^-$ . В результате возникает дополнительный путь протекания реакции, который реализуется по гетеросупероксидному (HS или в случае  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , HS-I) механизму. Этот механизм действует наряду с HD (или HD-I) механизмом.

Каталитическая активность оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) в реакции электровосстановления  $O_2$  зависит от природы  $d$ -металла. Сначала она возрастает по мере увеличения порядкового номера металла  $M$  в периодической таблице Менделеева, достигая наибольшего значения для оксида  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ , а затем понижается ( $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ ). При  $T < 970$  К активность оксида  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  выше, чем у  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . При  $T < 920$  К активность оксида  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$  существенно ниже активности  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , но при более низких температурах сравнима с ней по величине. Каталитическая активность оксида  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  несколько больше активности  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$ , но значительно меньше, чем у  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ . В интервале 840–920 К она превышает активность  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ .

При  $T < 900$  К температурная зависимость плотности тока обмена  $i_0$  пористого электрода из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  подобна аналогичной зависимости, найденной ранее для плотного электрода из этого же материала. В обоих случаях энергии активации близки по величине.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. Каталитическая активность оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) в карбонатном топливном элементе. Часть I. Поляризационные характеристики пористых газодиффузионных оксидных катодов в контакте с расплавом  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  (эксперимент) // Электрохим. энергетика. 2014. Т. 14, № 3. С. 133–140.
2. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. Mathematical Modeling of the MCFC Cathode on the Linear Polarization of

the NiO Cathode // J. Electroanal. Chemistry. 1997. Vol. 432. P. 121–128.

3. 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.

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



5. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. Равновесная концентрация электроактивных частиц в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  и механизмы реакции восстановления кислорода на золотом электроде // *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11, № 3. С. 120–127.

6. 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.

7. 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  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ . Ч. 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидного электрода // *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14, № 1. С. 19–25.

8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983. 400 с.

9. Терентьев Д. И. Термодинамическое моделирование в многокомпонентных расплавленных солевых системах на основе карбонатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2001. 168 с.

10. Makkus R. C., Hemmes K., de Wit J. H. W. A Comparative Study of NiO(Li), LiFeO<sub>2</sub>, and LiCoO<sub>2</sub> Porous Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 12. P. 3429–3438.

11. Prins-Jansen J. A., Plevier G. A. J., Hemmes K., de Wit J. H. W. An AC-Impedance Study of Dense and Porous Electrodes in Molten-Carbonate Fuel Cells // *Electrochim. Acta*. 1996. Vol. 41, № 7–8. P. 1323–1329.

#### REFERENCES

1. Vecherskij S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. Kataliticheskaja aktivnost' oksidov  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) v karbonatnom toplivnom jelemente. Chast' I. Poljarizacionnye harakteristiki poristyh gazodiffuzionnyh oksidnyh katodov v kontakte s rasplavom  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  (jeksperiment) [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 I. Polarization Characteristics of Porous Gas Diffusion Electrodes in  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  Melt. An Experimental Study]. *Elektrohimicheskaja Energetika* [Electrochemical energetics], 2014, vol. 14, no. 3, pp. 133–140 (in Russian).

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

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

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

5. Vecherskij S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. Ravnovesnaja koncentracija jelektroaktivnyh chastic v rasplave  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  i mehanizmy reakcii vosstanovlenija kisloroda na zolotom jelektrode [The Equilibrate Concentration of the Electroactive Species in  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  Melt and Reaction Mechanisms of the Oxygen Reduction on the Gold Electrode]. *Elektrohimicheskaja Energetika* [Electrochemical energetics], 2011, vol. 11, no. 3, pp. 120–127 (in Russian).

6. 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.

7. 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]. *Elektrohimicheskaja Energetika* [Electrochemical energetics], 2014, vol. 14, no. 1, pp. 19–25 (in Russian).

8. Damaskin B. B., Petrij O. A. *Vvedenie v jelektrohimicheskiju kinetiku* [Introduction into the electrochemical kinetics]. Moscow, Vyssh. Shkola Publ, 1983, 400 p.

9. Terent'ev D. I. *Termodinamicheskoe modelirovanie v mnogo-komponentnyh rasplavlennyh solevyh sistemah na osnove kar-bonатов shhelochnyh metallov*. Diss. dokt. chim. Nauk [Thermodynamic modeling in multicomponent molten salt systems based on alkali metal carbonates. Dr. chim. sci. diss.]. Ekaterinburg, 2001, 168 p.

10. Makkus R. C., Hemmes K., de Wit J. H. W. A Comparative Study of NiO(Li), LiFeO<sub>2</sub>, and LiCoO<sub>2</sub> Porous Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 12, pp. 3429–3438.

11. Prins-Jansen J. A., Plevier G. A. J., Hemmes K., de Wit J. H. W. An AC-Impedance Study of Dense and Porous Electrodes in Molten-Carbonate Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 1996, vol. 41, no. 7–8, pp. 1323–1329.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

**Конопелько Максим Алексеевич** – мл. науч. сотрудник, институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. 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, г. Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–50–44, e-mail: batalov@ihim.uran.ru.