

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@ihthe.uran.ru

Поступила в редакцию 12.09.14 г.

Предложены новые механизмы реакции электровосстановления 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@ihthe.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 η_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 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 η_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 η_m , здесь η – 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, η_L и η_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 η_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 η , 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, μ – число электронов, участвующих в реакции, α^* – коэффициент переноса, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, s, t, u, v – истинные порядки реакции по O_2 и CO_2 , $i_{\text{O}_2,q}$ и i_{CO_2} – предельные диффузионные токи соответственно различных форм O_2 ($q = \text{O}_2, \text{O}_2^{2-}, \text{O}_2^-$ [5]) и CO_2 . Параметры $\alpha^*, \mu, s, t, u, v$ определяются механизмом реакции.

В настоящее время предложен ряд механизмов реакции электровосстановления O_2 , которые могут реализоваться в насыщенном смеси O_2 и 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 O_2 (σ) и CO_2 (τ), 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 α^* 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, μ – число переносимых в замедленной стадии электронов. Параметры α^*, s, t, u и v приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механизмы реакции электровосстановления 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 ¹⁾ . $\text{O}(ads) + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_\text{O}^\times$, 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 ¹⁾ . $\text{O}_2(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 4e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$, 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 ¹⁾ . $\text{O}_2^{2-}(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$, 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 ¹⁾ . $\text{O}_2^-(ads) + 2\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + 3e^- \leftrightarrow 2\text{O}_\text{O}^\times$, 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,

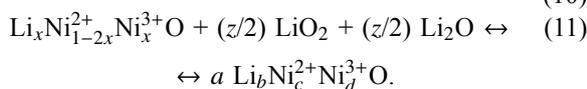
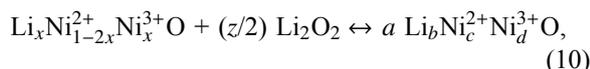
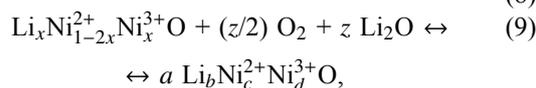
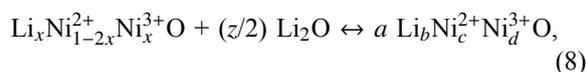
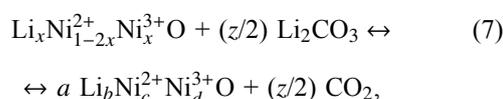
2) – во всех случаях параметр $u = 0$,

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

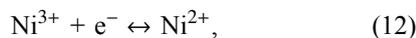
Очевидно, что предложенные для перовскитоподобных оксидов механизмы реакции не могут описать кинетику электровосстановления O_2 на катоде из литированного NiO, который имеет кристаллическую структуру типа NaCl. Для неё характерно образование не анионных, а катионных вакансий. Также вызывает сомнение 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-

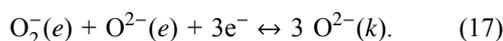
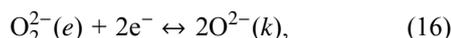
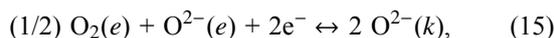
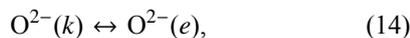
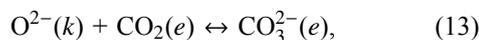
дов, связано с протеканием в поверхностном слое $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ не одноэлектронных, а многоэлектронных процессов, и рассмотрели возможные механизмы реакции. В основу этих механизмов положен ряд уравнений, каждое из которых описывает взаимодействие $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ с одним из компонентов расплава. Учитывая, что в температурном интервале 760 – 1000 К насыщенный смесью газов CO_2 и O_2 расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ содержит карбонатные CO_3^{2-} , оксидные (O^{2-}), пероксидные (O_2^{2-}) и супероксидные (O_2^-) ионы, а также растворённые в нём молекулярный кислород (O_2) и углекислый газ (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 Li_2O . 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 O_2 на электроде из $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ (табл. 2).

Таблица 2

Механизмы реакции электровосстановления O_2 на электроде из $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ в эвтектическом расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

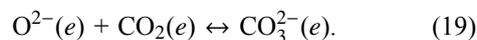
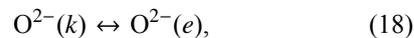
Механизмы реакций	s	t	ν^2	α^{*3}
I. Гетеродиссоциативный – I (HD-I) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(ads)$, 2. $\text{O}_2(ads) \leftrightarrow 2\text{O}(ads)$, 3. $\text{O}^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(ads)$, 4 ¹⁾ . $\text{O}(ads) + \text{O}^{2-}(ads) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$, 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 ¹⁾ . $\text{O}_2(ads) + 4e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$, 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 ¹⁾ . $\text{O}_2^{2-}(ads) + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}^{2-}(k)$, 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. $\text{O}_2^-(e) \leftrightarrow \text{O}^{2-}(ads)$, 4 ¹⁾ . $\text{O}_2^-(ads) + \text{O}^{2-}(ads) + 3e^- \leftrightarrow 3\text{O}^{2-}(k)$, 5. $\text{O}^{2-}(k) + \text{CO}_2(e) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$.	3/8	-1/4	-2	3/2

Примечание. ¹⁾ – замедленная электрохимическая стадия,

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

³⁾ – 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 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 α^* , 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 CO_2 во много раз превышает растворимость O_2 , влиянием множителей, которые учитывают диффузию 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 α^* 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 μ – 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 ($q = \text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^-$ [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 O_2 [4]:

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

где $D_0 = 4.32 \cdot 10^{-3}$ см²/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: $i_0(T) = J_0(T)/A(T)$.

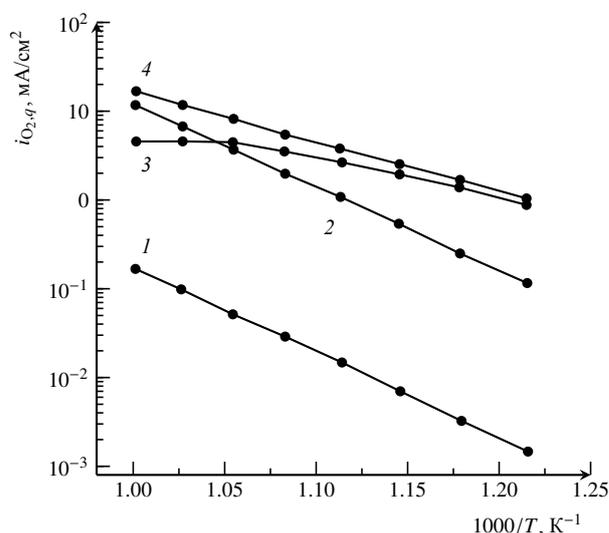


Рис. 1. Температурные зависимости предельных диффузионных токов электроактивных частиц в плёнке $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ толщиной $d = 1$ мкм: 1 – пероксидные ионы (O_2^{2-}), 2 – супероксидные ионы (O_2^-), 3 – молекулы кислорода (O_2), 4 – сумма предельных токов всех электроактивных 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 CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, в температурном интервале 760–1000 К основными электроактивными частицами являются растворённый O_2 и ионы O_2^- . Концентрация пероксидных ионов O_2^{2-} на несколько порядков ниже, поэтому их вкладом в реакцию электровосстановления O_2 можно пренебречь. В области $T < 880$ К концентрация растворённого O_2 значительно выше концентрации ионов O_2^- . Однако при $T > 880$ К концентрация ионов 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 O_2 и 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 O_2 и 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 НМ или НS 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 НМ и НS механизмов реакции (см. табл. 1). Во-вторых, полагали, что реакция идёт по HD и НS механизмам. Было найдено, что наилучшие результаты аппроксимации достигаются в том случае, если рассматривают HD и НS 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-

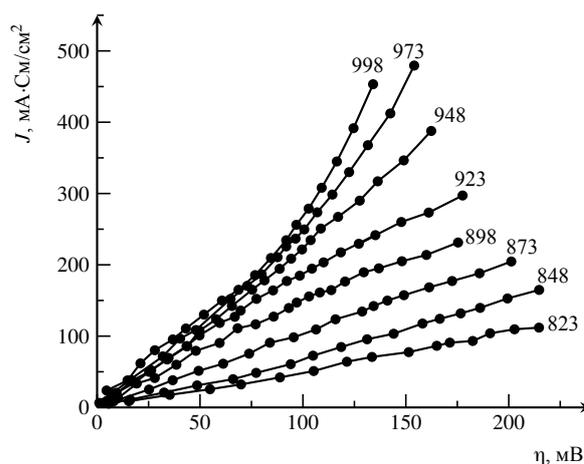


Рис. 2. Зависимости $J(\eta)$, рассчитанные для катода из $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$ при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

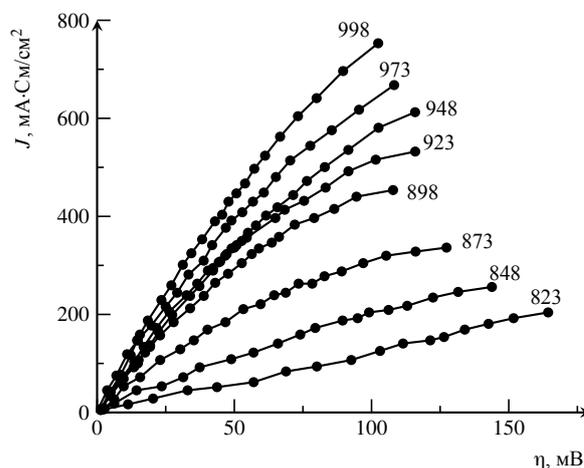


Рис. 3. Зависимости $J(\eta)$, рассчитанные для катода из $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

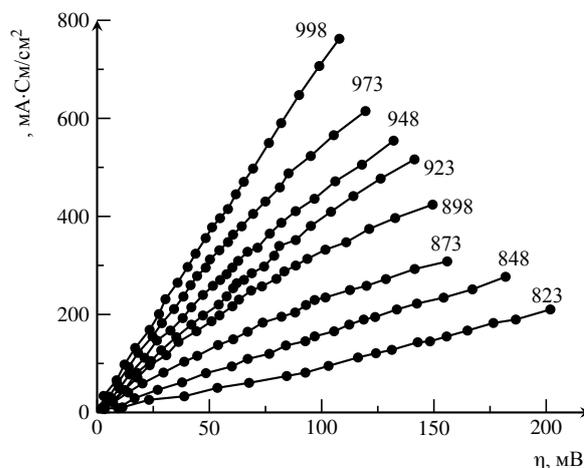


Рис. 4. Зависимости $J(\eta)$, рассчитанные для катода из $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

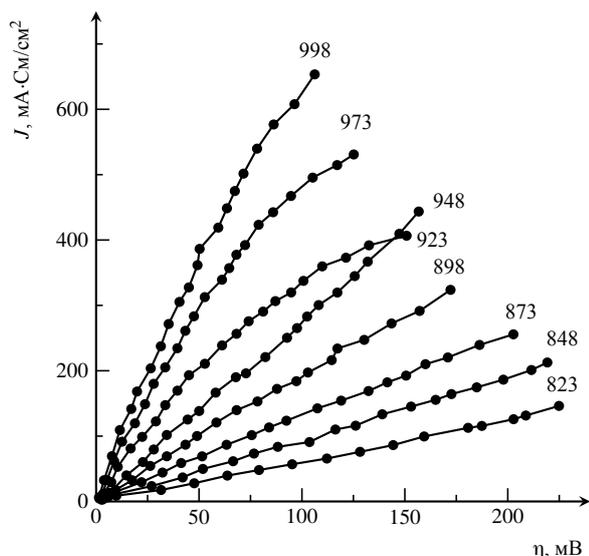


Рис. 5. Зависимости $J(\eta)$, рассчитанные для катода из $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

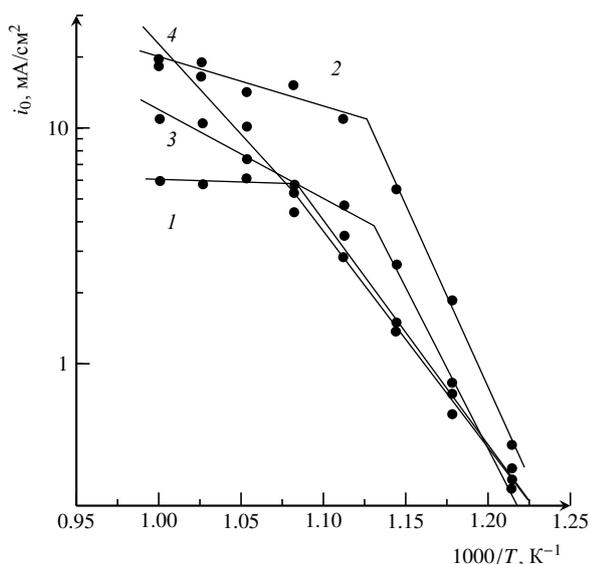


Рис. 6. Температурные зависимости плотности токов обмена: 1 – $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$, 2 – $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$, 3 – $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$, 4 – $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$.

шает активность $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$, тогда как электрохимическая активность σ_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 ± 19	6 ± 4
2	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	297 ± 17	41 ± 9
3	$\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$	258 ± 16	72 ± 9
4	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	$177 \pm 4^{1)}$	$147 \pm 33^{1)}$

Пимечание. ¹⁾ 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 O_2 , тогда как вклад от параллельной реакции, протекающей по HS (HS-I) механизму, пренебрежимо мал вследствие низкой концентрации ионов O_2^- [5]. В интервале 880–1000 К концентрация ионов O_2^- возрастает настолько, что становится заметным их вклад в реакцию электровосстановления 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 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 O_2 [5]. Тот факт, что каталитическая активность других оксидов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ (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), LiFeO₂, and LiCoO₂ 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), LiFeO₂, and LiCoO₂ 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.