

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

На правах рукописи

**Конопелько Максим Алексеевич**

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В  
РАСПЛАВЛЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  НА ЗОЛОТОМ И  
ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Баталов Н.Н.

Екатеринбург 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	128
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Химические свойства расплавов карбонатов щелочных металлов	11
1.1.1. Химические равновесия в системе кислород – расплав карбонатов щелочных металлов	11
1.1.2. Растворение газов в расплавах карбонатов щелочных металлов	15
1.2. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах	23
1.2.1. Кинетика растворения газов на границе раздела газ   карбонатный расплав	23
1.2.2. Кинетика и механизмы электровосстановления кислорода на металлических электродах	24
1.2.3. Кинетика и механизмы электровосстановления кислорода на оксидных электродах	35
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1. Синтез оксидных материалов	43
2.2. Изготовление плотных керамических образцов	45
2.3. Изготовление пористых газодиффузионных электродов	45
2.4. Аттестация образцов	46
2.4.1. Метод рентгенофазового анализа	46
2.4.2. Определение удельной поверхности порошков по методу БЭТ	47
2.4.3. Определение дисперсности порошков методом статического рассеяния света	47
2.4.4. Определение пористости образцов	47
2.4.5. Методика измерения электропроводности	48
2.5. Организация эксперимента	48
2.5.1. Подготовка газовых смесей	48

2.5.2. Подготовка электролита	49
2.5.3. Организация эксперимента на гладких электродах	49
2.5.4. Организация эксперимента на пористых газодиффузионных электродах	52
<b>ГЛАВА 3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА Au ЭЛЕКТРОДЕ</b>	<b>56</b>
3.1. Химические равновесия в системе $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ (ж) – $(O_2 + CO_2)$ (г)	56
3.2. Численное моделирование восстановления кислорода на Au электроде в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите	59
3.2.1. Кинетическая модель восстановления кислорода в расплавленном карбонатном электролите	59
3.2.2. Численное моделирование кулоностатического отклика при восстановлении кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите	64
3.3. Определение кинетических параметров и механизма восстановления кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите кулоностатическим методом	70
3.3.1. Метод расчета кинетических параметров электродной реакции	70
3.3.2. Анализ кулоностатического отклика электрохимической системы при наличии нескольких независимых путей реакции	73
3.3.3. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода	78
3.4. Выводы	83
<b>ГЛАВА 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ</b>	<b>85</b>
4.1. Выбор эквивалентной схемы	85
4.2. Определение кинетических параметров электродной реакции кулоностатическим методом	90
4.3. Механизм электродной реакции	98
4.4. Выводы	103
<b>ГЛАВА 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНЫХ ПОРИСТЫХ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ</b>	<b>105</b>
5.1. Аттестация образцов катодных материалов	105
5.2. Аттестация матричного электролита	108

5.3. Вольтамперные зависимости	109
5.4. Модель генерации тока на пористом газодиффузионном катоде	115
5.5. Механизмы реакции электровосстановления кислорода на пористых газодиффузионных электродах	120
5.6. Выводы	125
<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>126</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>129</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают целым рядом привлекательных свойств, таких как высокая химическая и термическая устойчивость, высокая электропроводность, низкое давление паров, минимальные риски для человека и окружающей среды [1]. Этим обусловлен интерес к данным материалам при разработке новых экологически дружелюбных технологий. Применительно к электрохимической энергетике расплавленные карбонатные электролиты обладают особым преимуществом – химической устойчивостью по отношению к  $CO$  и  $CO_2$ . Таким образом, данные электролиты могут применяться в источниках тока использующих углеродсодержащее топливо и / или атмосферный воздух в качестве окислителя без дополнительной очистки от  $CO$  и  $CO_2$ . Наиболее разработанной технологией на данный момент является технология топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) [2]. Интерес также представляют технологии угольных топливных элементов [3] и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с комбинированным электролитом [4]. Эта же особенность делает карбонатные расплавы перспективными материалами для селективного захвата и концентрирования углекислого газа [5], в технологиях переработки дымовых газов тепловых электростанций [6] и системах регенерации воздуха в изолированных помещениях и аппаратах [7]. В последнее время расплавленные карбонатные электролиты также рассматриваются для высокотемпературного электролитического получения водорода и синтез-газа [8].

Важным компонентом электрохимических преобразователей энергии на основе расплавленных карбонатных электролитов (РКЭП) является кислородный электрод (катод). Скорость протекания катодной реакции, по меньшей мере, на порядок ниже, чем анодной [9]. Поляризационные потери, обусловленные медленной скоростью протекания реакции восстановления кислорода, могут составлять до 50 % процентов общих поляризационных потерь топливного элемента [10]. Причем, как показали Yuh и Selman [11,12], в зависимости от температуры и состава газовой атмосферы работа катода может лимитироваться различными процессами и, соответственно, требовать разных подходов при оптимизации работы катодного полуэлемента. Таким образом,

повышение каталитической активности катода является значимым резервом для увеличения общей эффективности РКЭП. Кроме того, информация о кинетике реакции восстановления кислорода (РВК) важна для выбора оптимальных рабочих условий, моделирования и проектирования устройств РКЭП.

К настоящему времени проведен большой объем исследований кинетики РВК на модельном золотом электроде. Предложен ряд реакционных схем и определены кинетические параметры для наиболее востребованных составов расплавленных карбонатных электролитов. Однако даже для модельного золотого электрода на данный момент близкие взгляды сложились лишь относительно механизма протекания реакции при низких парциальных давлениях углекислого газа. Остается неясным вопрос о локализации реакции рекомбинации образовавшихся на катоде ионов кислорода и углекислого газа – протекает ли эта реакция на поверхности электрода или в глубине расплава. Нет определенности по вопросу возможности протекания многоэлектронных реакций в одну многоэлектронную стадию переноса заряда. Представления о пути реакции на микроскопическом уровне разработаны в незначительной степени. Отдельной большой темой является корреляция кинетических зависимостей, полученных на модельном гладком инертном электроде (золотом), с процессами на пористых газодиффузионных электродах, изготовленных из, в общем случае, не инертных оксидных материалов.

С практической точки зрения остается актуальной задача повышения ресурса работы катодного полуэлемента. Эта задача может быть решена либо за счет повышения коррозионной устойчивости традиционно используемого в карбонатных расплавах катодного материала  $Li_xNi_{1-x}O$  [13 – 17], либо благодаря разработке новых катодных материалов.

Проведенные в работе исследования химических равновесий в расплавленных карбонатных электролитах, кинетики реакции восстановления кислорода на модельном золотом и практически значимых оксидных электродах, предложенные новые катодные материалы представляют научный и практический интерес для технологий распределенной энергетики, селективного захвата углекислого газа и высокотемпературного электролитического получения водорода.

## Цель работы

Определение кинетических параметров и установление механизма реакции восстановления кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите на модельном Au и практически значимых  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  и  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) оксидных материалах. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Расчет химических равновесий и определение концентрации компонентов в системе  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_{3(ж)} / (O_2, CO_2, Ar)_{(г)}$  методом термодинамического моделирования.
2. Составление кинетической модели реакции восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах. Численное решение модели для случая кулоностатического метода. Получение аналитических решений для кулоностатического метода с учетом возможности одновременного восстановления двух сортов кислородных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода.
3. Определение кинетических параметров реакции восстановления кислорода на золотом и оксидном электродах.
4. Определение электрохимической активности пористых газодиффузионных катодов. Оценка кинетических параметров реакции восстановления кислорода на пористых электродах в рамках модели тонких пленок.

## Научная новизна

Методом термодинамического моделирования получены уточненные данные для равновесных концентраций электроактивных частиц в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ . Учтена возможность образования в системе соединения  $LiKCO_3$  и сделана поправка, учитывающая молекулярную форму растворенного кислорода.

Впервые проведено численное моделирование восстановления кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите на инертном золотом электроде для нестационарного режима – релаксации кулоностатического импульса.

Впервые получены аналитические решения для кулоностатического метода с учетом возможности параллельного восстановления двух сортов электроактивных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода.

Предложены новые механизмы восстановления кислорода в расплавленных

карбонатных электролитах на оксидных электродах, включающие стадию гетерогенной химической реакции. Обнаружено, что при повышении температуры на оксидных электродах, так же как и на золотом электроде, происходит смена доминирующего механизма электродной реакции, коррелирующая со сменой доминирующей формы растворенного в электролите кислорода.

### **Практическая значимость работы**

1. Получены аналитические решения, описывающие временные зависимости релаксации потенциала в кулоностатическом методе с учетом возможности параллельного восстановления двух сортов электроактивных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода. Полученные решения могут быть использованы для исследования широкого класса электрохимических систем.
2. Определены кинетические параметры реакции восстановления кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите на модельном золотом электроде, практически значимом в промышленности  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  электроде и новых электродных материалах  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Полученные данные востребованы при создании электрохимических устройств с расплавленными карбонатными электролитами.
3. Получены новые катодные материалы, отличающиеся высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, для электрохимических устройств на основе расплавленных карбонатных электролитов (Патент РФ № 2248649).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты термодинамического моделирования химических равновесий в системе  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_{3(ж)} / (O_2, CO_2, Ar)_{(г)}$ .
2. Кинетическая модель восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах и результаты ее численного решения для случая релаксации потенциала после наложения кулоностатического импульса на золотом электроде в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ .
3. Результаты исследования кинетики реакции восстановления кислорода в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  на золотом электроде.



4. Результаты исследования кинетики реакции восстановления кислорода в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  на оксидных электродах  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  и  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ).
5. Результаты исследования электрохимической активности пористых газодиффузионных катодов, изготовленных из оксидных материалов электродах  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  и  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ).

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на V International Symposium «Carbonate Fuel Cell Technology» (Honolulu, 1999), Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 1999), VI международной конференции «Литиевые источники тока» (Новочеркасск, 2000), XII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Нальчик, 2001), III Всероссийского семинара «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006), VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2008), Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (Черноголовка, 2015), Первой международной конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, 2017).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, в том числе 1 патент, 16 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 8 тезисов докладов российских и международных конференций.

### **Личный вклад автора**

Синтез оксидных материалов, анализ состава газовых смесей методом газовой хроматографии, изготовление компонентов и сборка электрохимических ячеек, планирование и проведение всех электрохимических экспериментов, термодинамическое моделирование, обработка, оформление и интерпретация всех полученных результатов выполнены лично автором.

**Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 144 страницах, работа содержит 22 таблицы, 40 рисунков, список цитируемой литературы насчитывает 171 наименование.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Химические свойства расплавов карбонатов щелочных металлов

#### 1.1.1. Химические равновесия в системе кислород – расплав карбонатов щелочных металлов

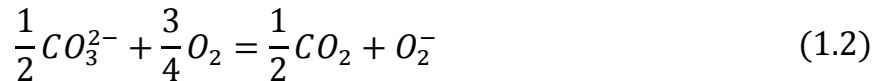
Для определения кинетических параметров и оценки возможных механизмов реакции электровосстановления кислорода в расплавленном карбонатном электролите крайне важным является понимание химических равновесий устанавливающихся между электролитом, газовой фазой и материалом электрода [18].

Химический состав расплава карбонатов щелочных металлов, в случае индивидуальных веществ, определяется равновесием реакции диссоциации карбоната

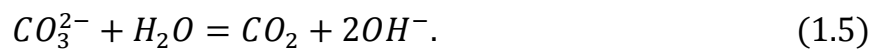


где  $M$  – щелочной металл. Равновесный состав зависит от природы щелочного металла, давления углекислого газа и температуры. При контакте расплава с газовой атмосферой, содержащей кислород, растворение кислорода в расплаве может происходить как по физическому механизму, при котором кислород растворяется в молекулярном виде, так и по химическому с образованием ряда перекисных соединений. Существование супероксидного иона  $O_2^-$  в расплавах содержащих  $Na_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  было подтверждено методами электронного спинового резонанса и спектроскопии комбинационного рассеяния [19 – 21]. Существование пероксидного иона  $O_2^{2-}$  в  $Li_2CO_3$  и  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  также было подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния [22 – 26]. В работе [24] авторы заявляют обнаружение методом комбинационного рассеяния частиц перкарбоната  $CO_4^{2-}$  в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплаве при высоких парциальных давлениях  $CO_2$ , так же есть подтверждающие данные расчетов в рамках теории функционала плотности [27], однако эти данные не были подтверждены ни одним другим экспериментальным исследованием. Наряду с указанными перекисными частицами, при описании механизмов восстановления кислорода, часто постулируется существование гипотетической частицы субоксида  $O^-$ . Эта частица не была обнаружена прямыми экспериментальными методами, тем не менее, она, предположительно, может образовываться в качестве короткоживущего интермедиата. Таким образом, если

записать в ионной форме частицы, которые могут одновременно присутствовать в карбонатном расплаве, получится достаточно обширный ряд:  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2$ ,  $CO_4^{2-}$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ . Все эти частицы связаны между собой химическими и электрохимическими равновесиями. Формально, поскольку любая линейная комбинация равновесий дает новое равновесие, число возможных равновесий бесконечно. Для практического использования надо сформулировать полный набор независимых равновесий. Такая работа была проделана Peelen, W.H.A. с соавторами [28, 29]. Используя формализм Smith и Missen [30], авторы показали, что для описания системы карбонатный расплав – газообразный кислород, полный набор независимых равновесий может быть составлен на основе реакции диссоциации карбонатного иона (1.1) с добавлением по одной реакции образования перекисных частиц из частиц  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2$  и  $O_2$  для каждой перекисной формы кислорода. Соответственно, для учета образования ионов супероксида, пероксида и перкарбоната добавятся реакции:



Если в системе присутствуют пары воды, то добавляется реакция гидролиза

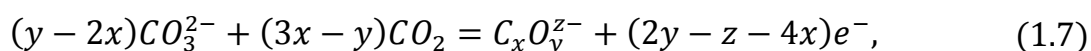


При этом в рассматриваемой химической системе добавляются две частицы –  $H_2O$  и  $OH^-$ , и одно независимое равновесие. Поскольку число степеней свободы системы также увеличивается на единицу (давление паров  $H_2O$ ), добавление паров воды не влияет на равновесные концентрации перекисных кислородных частиц, при условии, что вода не оказывает непосредственного влияния на константы равновесия реакций (1.2) – (1.4). Используя подход Coleman и White [31], система химических равновесий в электролите может быть дополнена электрохимическими реакциями, протекающими на электроде. При этом электрон рассматривается не только как компонент химической частицы, но и как самостоятельная частица. Как показали авторы [28], для получения

полного набора независимых электрохимических равновесий, к приведенному выше набору химических равновесий достаточно добавить суммарную реакцию электровосстановления кислорода



Уравнения (1.1) – (1.6) представляют собой полный набор независимых химических и электрохимических равновесий, учитывающий присутствие в карбонатном расплаве молекулярного кислорода, паров воды и перекисных частиц  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  и  $CO_4^{2-}$ . Реакции образования кислородсодержащих частиц можно записать в общем виде как



распространив, таким образом, формализм на все гипотетически возможные кислородсодержащие частицы.

В соответствии с уравнениями образования кислородных частиц (1.2) – (1.4), их концентрации в расплаве зависят от парциальных давлений кислорода  $P_{O_2}$ , углекислого газа  $P_{CO_2}$  и общего давления над расплавом  $P$ . Показатели соответствующих степенных зависимостей концентраций и их взаимных соотношений приведены в таб. 1.1 .

Анализируя данные таблицы, можно сделать следующие выводы:

1. основность расплава (концентрация  $[O^{2-}]$ ) не зависит от  $p_{O_2}$ ;
2. при увеличении общего давления газовой смеси основность расплава уменьшается;
3. концентрация ионов перкарбоната не зависит от  $p_{CO_2}$ ;
4. при увеличении  $p_{CO_2}$  равновесие смещается в сторону образования супероксидных ионов;
5. при увеличении общего давления газовой смеси равновесие смещается в сторону образования супероксидных и перкарбонатных ионов, если последние вообще присутствуют при заданном катионном составе расплава.

Наиболее полные данные о химических равновесиях в карбонатных расплавах представлены в цикле работ Cassir и др. [32 – 37]. Авторами были рассчитаны константы равновесия реакции диссоциации (1.1) в широком диапазоне температур и составов расплава. Для расчетов использовались табулированные данные свободной энергии Гиббса индивидуальных веществ [38, 39] и коэффициенты активности  $Li_2CO_3$  в двойных карбонатных эвтектиках [40 – 42]. В таб. 1.2 приведены величины  $pK_d =$

$-lg(a_{M_2O}) - lg(p_{CO_2})$  соответствующие  $p_{CO_2}$  1 атм на основании которых можно рассчитать основность (концентрацию  $O^{2-}$ ) расплава при произвольных парциальных давлениях углекислого газа. Авторами было подтверждено существование пероксидных ионов в  $Li/K$ ,  $Na/K$  и  $Li/Na/K$  карбонатных расплавах в слабокислых условиях  $p_{CO_2} \leq 0.1$  атм методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

**Таблица 1.1**

Показатели степенных зависимостей концентраций кислородных частиц и их отношений от парциальных давлений кислорода  $P_{O_2}$ , углекислого газа  $P_{CO_2}$  и общего давления над расплавом  $P$ .

Концентрация	$P_{O_2}$	$P_{CO_2}$	$P$
$[O^{2-}]$	0	-1	-1
$[O_2^{2-}]$	0.5	-1	-0.5
$[O_2^-]$	0.75	-0.5	0.25
$[CO_4^{2-}]$	0.5	0	0.5
$[O_2^-] / [O_2^{2-}]$	0.25	0.5	0.75
$[CO_4^{2-}] / [O_2^{2-}]$	0	1	1
$[CO_4^{2-}] / [O_2^-]$	-0.25	0.5	0.25
$[O_2^{2-}] / [O^{2-}]$	0.5	0	0.5
$[O_2^-] / [O^{2-}]$	0.75	0.5	1.25
$[CO_4^{2-}] / [O^{2-}]$	0.5	1	1.5

Таблица 1.2

Кислотно-основные свойства карбонатных расплавов

Т°С	pK <sub>d</sub>						
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na/K	Li/K	Li/Na	Li/Na/K
550					5.83	5.84	5.84
600					5.18	5.22	5.23
650					4.71	4.73	4.74
700			3.98		4.3	4.33	4.34
750	12.3	8.81	3.55	9.09	4.18	3.89	3.91
850	10.38	7.54	2.82	7.8	3.43	3.16	3.18
927	9.3	6.73	2.34	6.98	2.93	2.68	2.70

Однако параметры равновесия реакции (1.1), рассчитанные с использованием табличных термодинамических данных, как Cassir с соавторами, так и приведенные в диссертации Andersen [43], плохо соответствуют экспериментальным данным, особенно в случае многокомпонентных расплавов. Так, термодинамически рассчитанные равновесные парциальные давления  $CO_2$  на 4 – 6 порядков ниже, чем экспериментально измеренные прямым методом [44] или рассчитанные на основе данных, полученных методом ЭДС [45]. Кроме того, характер температурных зависимостей равновесного  $p_{CO_2}$  так же принципиально отличается. По мнению авторов [45, 46] данное расхождение, в первую очередь, объясняется либо пренебрежением, либо некорректным учетом активностей оксидов металлов растворяющихся в расплаве.

### 1.1.2. Растворение газов в расплавах карбонатов щелочных металлов

Концентрации различных форм кислорода в карбонатных расплавах варьируются в широких пределах в зависимости от парциальных давлений  $O_2$  и  $CO_2$ , катионного состава расплава и температуры. С точки зрения создания целостной картины электрохимического поведения такой многокомпонентной системы, большой интерес, кроме электрохимических методов анализа, представляют вспомогательные

неэлектрохимические исследования химического состава системы. Это, прежде всего, термодинамические исследования, как расчетные, так и экспериментальные и прямое определение концентраций реагирующих веществ методами аналитической химии. Как  $O_2$  так и  $CO_2$  могут растворяться в карбонатном расплаве в молекулярном виде. В этом случае справедливо уравнение Генри. Кислород, кроме того, может взаимодействовать с расплавом с образованием перекисных частиц, концентрации которых, вместе с молекулярным кислородом, входят в общую растворимость кислорода.

#### 1.1.2.1. Растворение $CO_2$

Константы Генри углекислого газа  $H_{CO_2}$  в форме больцмановских зависимостей  $H_{CO_2} = A_{CO_2} \exp\left(-\frac{\Delta H_{CO_2}}{RT}\right)$  представлены в таб. 1.3. Данные Masuda [47] приводятся по работе [48]. Константы  $H_{CO_2}$  рассчитанные для Li/Na/K карбонатного расплава при температуре 923 К по данным [47] и [53] совпадают достаточно хорошо –  $1.08 \times 10^{-5}$  и  $1.17 \times 10^{-5}$  моль·см<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup>, соответственно. Различие корреляционных коэффициентов, вероятно, объясняется различием исследованных температурных диапазонов. Данные Masuda так же хорошо совпадают с величиной полученной Hemmes [49] для Li/Na расплава при 923 К –  $1.3 \times 10^{-5}$  и  $2.0 \cdot 10^{-5}$  моль·см<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup>, соответственно. Однако надо отметить отсутствие корреляции  $H_{CO_2}$ , полученных Masuda, с зависимостью поверхностного натяжения расплава от его катионного состава. Согласно теории Uhlig–Blander, константа Генри растворения газов в солевых расплавах должна экспоненциально зависеть от поверхностного натяжения расплава [50, 51]:

$$\ln(H) = (-N_a A \gamma + E) / RT, \quad (1.8)$$

где  $N_a$  – константа Авогадро,  $A$  – площадь поверхности единичной пустоты в расплаве,  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $E$  – энергия взаимодействия газа с расплавом. Поверхностное натяжение возрастает в ряду составов Li/K < Li/Na/K < Li/Na [52]. Соответственно,  $H_{CO_2}$  в этом ряду должна убывать, тогда, как по данным Masuda константа наоборот возрастает. В то же время данные Broers [53] и многочисленные исследования кинетики кислородного электрода качественно совпадают с теорией Uhlig–Blander. Можно предположить, что вариация  $H_{CO_2}$  от катионного состава расплава в данных Masuda находится в пределах экспериментальной погрешности.



Таблица 1.3

Корреляционные коэффициенты констант Генри углекислого газа

Расплав	$A_{CO_2}$ , моль×см <sup>-3</sup> ×атм <sup>-1</sup>	$\Delta H_{CO_2}$ , кДж×моль <sup>-1</sup>	T, К	Источник
Li/Na	$4.27 \times 10^{-4}$	26.6	823 – 923	[48]
Li/K	$1.88 \times 10^{-4}$	25.1	823 – 923	[48]
Li/Na/K	$1.76 \times 10^{-4}$	21.4	823 – 923	[48]
Li/Na/K	$1.7 \times 10^{-5}$	2.88	970 – 1100	[53]

1.1.2.2. Растворение  $O_2$ 

Как уже отмечалось, кислород может растворяться в карбонатном расплаве, как по молекулярному механизму, так и в результате взаимодействия с расплавом с образованием перекисных соединений. Оба механизма растворения зависят от катионного состава расплава, состава атмосферы над расплавом и температуры. При этом скорости равновесных превращений форм кислорода между собой высоки и любое пренебрежение смещением равновесия в ходе выполнения анализа может приводить к значительным экспериментальным погрешностям. Все эти факторы, наряду с высокой коррозионной активностью карбонатного расплава, делают точное количественное определение растворимости кислорода сложной задачей. Можно выделить несколько основных подходов, использованных к настоящему времени, для решения этой задачи:

1. прямой манометрический метод;
2. различные варианты электрохимических методов;
3. метод окислительно-восстановительного титрования, примененный к охлажденным пробам расплава;
4. химические и физико-химические методы анализа с использованием промежуточного химического окислительно-восстановительного маркера.

Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки. Последний вариант, пожалуй, дает наиболее точные количественные оценки общей растворимости кислорода, хотя и требует привлечения дополнительных данных и/или модельных представлений для разделения общей растворимости на составляющие по индивидуальным формам

кислорода.

Впервые на зависимость того, в какой форме кислород растворяется в карбонатном расплаве от природы катиона, обратил внимание Andersen [43, 54]. Им были получены обширные экспериментальные данные на основе измерений стандартных электродных потенциалов и химического анализа проб расплава после быстрого охлаждения (таб. 1.4).

**Таблица 1.4**

Относительное содержание ионов оксида, пероксида и супероксида в карбонатных расплавах при  $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$

Расплав	1000 К			1100 К			1200 К		
	$O^{2-}$	$O_2^{2-}$	$O_2^-$	$O^{2-}$	$O_2^{2-}$	$O_2^-$	$O^{2-}$	$O_2^{2-}$	$O_2^-$
$Li_2CO_3$	99.97	0.03	0	99.96	0.04	0	99.95	0.05	0
<b>Li/Na</b>	98.1	1.9	0	98.3	1.7	0	98.5	1.5	0
<b>Li/K</b>	95.1	4.9	0	96.9	3.1	0	97.8	2.2	0
<b>Li/Na/K</b>	94.0	6.0	0	95.7	4.3	0	96.8	3.2	0
$Na_2CO_3$							51	39	10
<b>Na/K</b>	10	45	45	22	39	39	37	32	32
$K_2CO_3$							8.6	8.7	83

Из таблицы видно, что стабильность перекисных частиц возрастает с увеличением радиуса щелочного металла, что совпадает с многочисленными последующими исследованиями других авторов. Однако отсутствие супероксидных ионов в *Li/Na*, *Li/K* и *Li/Na/K* расплавах противоречит данным спектральных [19 – 21] и целого ряда электрохимических измерений (см. например [55]). Наряду с указываемым Андерсоном источником большой экспериментальной погрешности – высокой коррозионной активностью карбонатных расплавов, следует отметить, что скорость равновесных превращений различных форм кислорода в расплаве между собой значительно выше экспериментально доступной скорости охлаждения пробы, и, скорее всего, именно это обстоятельство внесло основной вклад в экспериментальную погрешность.

Appleby и Van Drunen [56], анализируя состав газов (методом хроматографии) выделяющихся при охлаждении расплава, определили общую растворимость кислорода

в различных карбонатных расплавах в интервале температур 700 – 850°C. В зависимости от состава расплава и температуры растворимость варьировалась в пределах  $(2.5 - 26) \times 10^{-7}$  моль·см<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup>. Данные величины на порядок выше чем значения рассчитанные по уравнению Uhlig-Blander (1.8) для физической растворимости, что, по мнению авторов, является косвенным доказательством преобладания химического пути растворения кислорода. Общая тенденция была такова, что растворимость увеличивалась с повышением температуры и увеличением радиуса иона щелочного металла.

Smith и Vogel [57] исследовали растворимость кислорода методом титрования *Li/K* эвтектики солью трехвалентного хрома.  $Cr_2(SO_4)_3$ , которая взаимодействует как с молекулярным кислородом, так и с перекисными соединениями, образуя  $Cr^{6+}$ . После охлаждения расплав титровали *s*-дифенилкарбазидом. Авторами впервые был применен подход анализа зависимостей растворимости кислорода от парциальных давлений  $O_2$  и  $CO_2$  с целью выявления доминирующего механизма растворения кислорода. Был сделан вывод, что в  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  расплаве при температуре 923 К преобладающей формой растворенного кислорода являются ионы  $O_2^-$  с концентрацией  $10^{-7}$  моль·см<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup>, в то время как концентрации  $O_2^{2-}$  и  $O_2$  пренебрежимо малы. Подход с использованием  $Na_2SO_3$  в качестве промежуточного окислительно-восстановительного агента с последующим йодометрическим [53] и амперометрическим [58] титрованием был представлен в работах Broers и Schenke. Недостатком всех перечисленных методов является то, что их чувствительность недостаточна для обнаружения столь малых концентраций кислородных частиц, характерных для карбонатных расплавов. Более чувствительный метод, использующий в качестве окислительно-восстановительного маркера  $UO_2$ , был предложен Volkovich [59, 60]. По результатам исследования зависимости растворимости кислорода от  $p_{O_2}$  авторами был сделан вывод, что в эвтектике *Li/Na/K* при 450°C доминирующей формой растворенного кислорода является супероксидный ион. Авторами также было изучено влияние добавок хлоридов щелочных металлов на растворимость кислорода [61]. Было показано, что добавка хлоридов увеличивает растворимость, а величина растворимости уменьшается с увеличением радиуса щелочного металла. Последний вывод выглядит неожиданным, поскольку для карбонатов щелочных металлов, как было показано многими авторами,

тенденция строго противоположная. Существенным недостатком описанного подхода являются понятные сложности, связанные с использованием соединений урана.

Неоценимый вклад в прояснение вопроса механизмов растворения кислорода внесли Frangini и Scaccia. Авторы взяли за основу подход Smith и Vogel [57] и за счет использования предконцентрирования и специальной настройки метода атомно-абсорбционной спектроскопии смогли повысить чувствительность анализа до  $1.5 \times 10^{-9}$  молей  $O_2$  на грамм расплава [62]. Авторами было изучено влияние газовой атмосферы и температуры на механизм растворения кислорода в  $Li/Na$  и  $Li/K$  карбонатных эвтектиках [63], влияние добавок карбонатов щелочноземельных [64–66] и редкоземельных [67, 68] элементов, результаты были обобщены в отдельной работе [69]. Величины общей растворимости, представленные в таб. 1.5 как кажущиеся константы Генри  $K_H^{app}$ , хорошо совпали с данными других авторов [56, 70]. В соответствии с параметрами химических равновесий, представленных в таб. 1.1 общую растворимость кислорода  $S$  можно записать как

$$S = K_H p_{O_2} + \frac{1}{2} K_{ПOM} p_{O_2}^{0.5} p_{CO_2}^{-1} + \frac{3}{4} K_{СОМ} p_{O_2}^{0.75} p_{CO_2}^{-0.5} + \frac{1}{2} K_{ПКМ} p_{O_2}^{0.5}, \quad (1.9)$$

где  $K_H$  – константа Генри, соответствующая молекулярному механизму растворения;  $K_{NNN}$  – эффективные константы пропорциональности для пероксидного, супероксидного и перкарбонатного механизмов растворения, соответственно. Данное уравнение содержит две независимые переменные (парциальные давления  $O_2$  и  $CO_2$ ) и четыре неизвестных параметра (константы равновесия для четырех механизмов растворения). Соответственно, оно может быть решено, только если ограничиться рассмотрением комбинаций из не более чем двух механизмов при пренебрежении оставшимися механизмами. Результаты такого анализа, проведенного авторами для двух наиболее практически значимых электролитов и чистого  $Li_2CO_3$ , представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Растворение кислорода в карбонатном расплаве, где  $K_H^{app}$  – кажущаяся константа Генри,  $K^{eff}$  – эффективная константа растворения для отдельного механизма; где  $x$  – показатель степени, определяющийся выбранным механизмом растворения, ММ – молекулярный механизм, СОМ – супероксидный механизм, ПОМ – пероксидный механизм, ПКМ – перкарбонатный механизм

Расплав	Т, °С	$K_H^{app}$ , моль·10 <sup>-6</sup> см <sup>-3</sup> ·атм <sup>-1</sup>	Механизм	$K^{eff}$ , моль·10 <sup>-6</sup> см <sup>-3</sup> ·атм <sup>-x</sup>
$(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$	600	0.157	ММ	0.157
	650	0.37	СОМ	0.23
	700	0.48	СОМ	0.29
$(Li_{0.53}Na_{0.47})CO_3$	600	0.15	ММ	0.149
	650	0.298	СОМ + ПКМ	0.14; 0.11
	700	0.430	СОМ + ПКМ	0.19; 0.18
$Li_2CO_3$	800	0.31	ПОМ	0.12

На основании данных таблицы 1.5 можно сделать следующие обобщения:

1. растворимость кислорода в карбонатном расплаве увеличивается с увеличением температуры;
2. растворимость кислорода в карбонатном расплаве увеличивается с увеличением радиуса щелочного металла;
3. при одинаковом катионном составе в разных температурных диапазонах могут доминировать разные механизмы растворения;
4. при низких температурах доминирует молекулярный механизм растворения, а с повышением температуры к нему добавляются механизмы с участием перекисных форм кислорода.

Исследования влияния катионных добавок щелочноземельных и редкоземельных металлов, проведенные Frangini и Scaccia, показали, что во всех случаях наблюдается значительное увеличение растворимости кислорода (таб. 1.6).

Таблица 1.6

Влияние катионных добавок на растворение кислорода в карбонатном расплаве при 650°C, где  $K^{eff}$  – эффективная константа растворения для отдельного механизма;  $C_{доб}$  – концентрация добавки,  $x$  – показатель степени, определяющийся выбранным механизмом растворения, ММ – молекулярный механизм, СОМ – супероксидный механизм, ПОМ – пероксидный механизм, ПКМ – перкарбонатный механизм

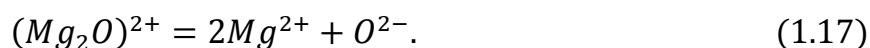
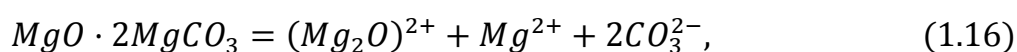
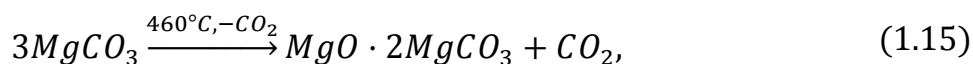
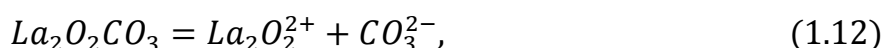
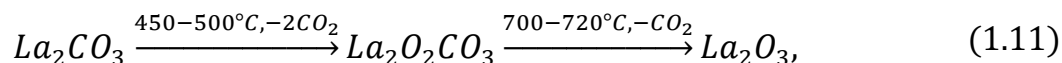
Система	$C_{доб.},$ мол. %	Растворимость, моль · 10 <sup>-6</sup> · см <sup>-3</sup>	Механизм	$K^{eff},$ моль · 10 <sup>-6</sup> · см <sup>-3</sup> · атм <sup>-x</sup>	Ист.
$(Li_{0.68}K_{0.32})CO_3$	–	0.32	СОМ	0.23	[63]
+ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.9	СОМ + ПОМ	0.37; 0.16	[68]
+ Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1.0	СОМ + ПОМ	0.27; 0.25	[68]
+ MgO	3.0	0.6	–	–	[66]
$(Li_{0.53}Na_{0.47})CO_3$	–	0.25	СОМ + ПКМ	0.14; 0.11	[63]
+ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	2.4	ПОМ	1.08	[68]
+ Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	2.4	ПОМ	1.06	[68]
+ MgO	3	1.6	ПОМ	0.72	[69]
+ CaCO <sub>3</sub> ; BaCO <sub>3</sub>	1.5; 1.5	0.65	СОМ + ПКМ	0.12; 0.47	[64]
$(Li_{0.70}Na_{0.30})CO_3$	–	0.05	–	–	[65]
+ CaCO <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	1.5; 1.5	0.64	ПКМ + ММ	1.08; 0.18	[65]
+ CaCO <sub>3</sub> ; BaCO <sub>3</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5; 1.5; 0.5	1.5	–	–	[69]

Причем механизм растворения смещается в сторону доминирования пероксидных ионов. Наибольший эффект наблюдается при добавках карбонатов магния и лантана, в меньшей степени при добавках кальция и бария. Повышение растворимости кислорода авторы объясняют повышением основности расплава, то есть увеличением концентрации ионов  $O^{2-}$ , которые могут повышать концентрацию  $O_2^{2-}$  в соответствии с реакцией



Среди рассмотренных добавок именно карбонаты магния и редкоземельных элементов отличаются наименьшей термодинамической устойчивостью. Frangini и Scaccia,

показали, что в диапазоне рабочих температур РКТЭ в расплавах карбонатов щелочных металлов эти соединения присутствуют в виде основных карбонатов [71 – 73], и температуры разложения в присутствии карбонатного электролита незначительно отличаются от температур разложения чистых соединений [74 – 76]. Основные карбонаты диссоциируют в расплаве с образованием ионов  $O^{2-}$ :



Одновременная добавка в расплав ионов магния и лантана проявляет аддитивный эффект и обеспечивает максимальную концентрацию невосстановленных форм кислорода в расплавах карбонатов щелочных металлов.

## 1.2. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах

### 1.2.1. Кинетика растворения газов на границе раздела газ | карбонатный расплав

Кроме величин растворимости кислорода и углекислого газа в электролите, для определения кинетических параметров катодного процесса важно иметь оценки скорости процесса растворения газов на границе раздела газ | карбонатный расплав. Первые такие оценки были сделаны Воруска [77]. На основании наблюдения скорости релаксации напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) электрохимической ячейки после включения / выключения подачи газовой смеси, ею был сделан вывод, что скорость

растворения газов в карбонатном расплаве значительно превышает скорости всех остальных стадий электродного процесса и вкладом этой стадии при рассмотрении кинетики электродной реакции можно пренебречь. Данный вывод, как бесспорный, лег в основу многих исследований кинетики РВК в расплавленных карбонатных электролитах. Однако впоследствии он был подвергнут серьёзной критике, как не имеющий достаточного экспериментального обоснования [49]. Авторы добавляли навески  $Li_2O$  к расплаву  $(Li_{0.53}Na_{0.47})CO_3$ , через который барботировался  $CO_2$ , и следили за скоростью релаксации системы к равновесию, периодически проводя съёмку квадратно волновой вольтамперометрии. Причем одновременно использовались два маркера – это ранее изученные авторами реакции восстановления  $Ni^{2+}$  [78] и  $CO_2$  [79]:



Скорость обоих электродных процессов зависит от скорости доставки  $CO_2$  к поверхности электрода. Но скорость реакции (1.19), кроме того, зависит от скорости реакции разложения карбонатного иона (1.1), которую во многих работах выделяют как замедленную стадию при электровосстановлении кислорода. Оказалось, что релаксация равновесий (1.18) и (1.19) происходит с одинаковой скоростью, на основании чего авторами был сделан вывод, что именно скорость растворения  $CO_2$  в расплаве, а не скорость реакции диссоциации карбонатного иона, во многих случаях может ограничивать скорость РВК. Константа скорости растворения  $CO_2$  была оценена авторами как  $2.5(\pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , а величины констант скорости реакции разложения карбонатного иона, полученные в работах [29, 35, 36, 77, 80, 81] без учета конечной скорости растворения  $CO_2$ , были подвергнуты сомнению.

### 1.2.2. Кинетика и механизмы электровосстановления кислорода на металлических электродах

Несмотря на достаточно длительную историю изучения электродных процессов, протекающих в расплавленных карбонатных электролитах, до настоящего времени не удалось выработать непротиворечивую модель реакции электровосстановления кислорода. Первые попытки выяснения кинетики и механизма сложной



электрохимической реакции

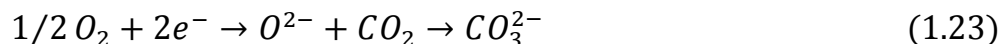


делались еще в 60<sup>х</sup> годах. Исследования, в основном, проводились на гладких металлических электродах, а не на практически значимых оксидных материалах катода. Как правило, это было золото, реже серебро, платина или палладий. Такой выбор модельного материала электрода объясняется легкостью получения гладких металлических поверхностей и, в случае золота, инертностью материала по отношению к карбонатному расплаву. Одна из первых работ, в которой обращается внимание на механизм катодного восстановления кислорода, была опубликована Janz и Colom [82]. Исследования проводились методом снятия поляризационных кривых в тройной карбонатной эвтектике *Li, Na, K* на *Ag, Au и Pt* электродах в интервале температур 600–700°C. На поляризационных кривых авторы наблюдали две волны предельного тока, которые они отнесли к следующим процессам:

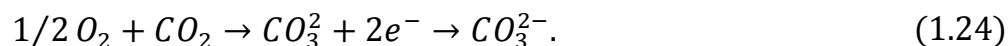


где  $M = Ag, Au, Pt$ . К предложенному объяснению, однако, следует относиться с осторожностью, так как известно, что золото не склонно к образованию поверхностных оксидов [83].

Свое объяснение наличию двух волн предложили Степанов и Трунов [84]. Они считали, что реакция (1.20) протекает по одному из следующих механизмов:



или

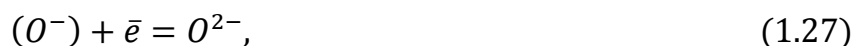
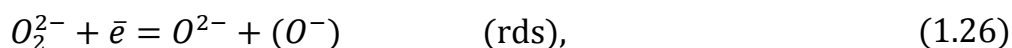
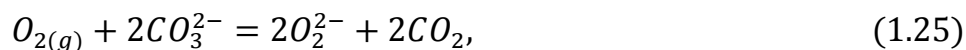


Подобная трактовка механизма электровосстановления кислорода в карбонатах была поддержана Lorenz и Janz [85], которые проводили исследования в индивидуальном карбонате лития.

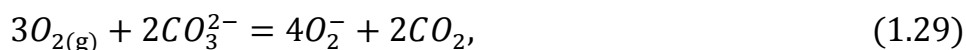
Интерес к механизму катодного восстановления кислорода значительно вырос с выходом в 1972 году статьи Appleby и Nicholson в связи с принципиально новой

трактовкой растворения кислорода в расплаве в виде перекисных форм кислорода [86]. В последующей серии статей этих же авторов было изучено восстановление кислорода методом циклической вольтамперометрии на золотом [87–89] и серебряном [90] электродах, как в индивидуальном карбонате лития, так и в эвтектиках  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ ,  $(Na_{0.43}K_{0.57})_2CO_3$  и  $(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$ . Было подтверждено, что кислород растворяется в карбонатном расплаве в основном в виде смеси пероксидных и супероксидных ионов. Appleby и Nicholson постулировали два равноправных механизма восстановления кислорода в карбонатном расплаве:

пероксидный механизм



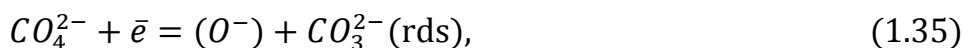
супероксидный механизм



где индекс (g) обозначает кислород в газовой фазе; стадии (1.26) и (1.30) – лимитирующие стадии процесса.

Для объяснения восстановления кислорода в расплаве  $Na_2CO_3$  Dunks и Stelman [91] предложили пероксикарбонатный механизм:





где индекс (g) обозначает кислород в газовой фазе; реакция (1.35) является лимитирующей стадией. Особенностью данного механизма является то, что скорость катодного процесса не зависит от парциального давления  $CO_2$  (предполагая реакцию (1.36) быстрой и находящейся в равновесии). Как одну из возможных интерпретаций своих экспериментальных данных, существование пероксикарбонатного механизма допускали Маккус и др. [92], которые исследовали электровосстановление кислорода на пористых электродах  $NiO$ ,  $LiCoO_2$  и  $LiFeO_2$  методом фарадеевского импеданса. Однако следует иметь в виду, что существование иона  $CO_4^{2-}$  достоверно не подтверждено спектральными методами и маловероятно с термодинамической точки зрения [35, 93].

Как было показано ранее, наряду с растворением кислорода по химическому механизму в виде перекисных частиц при низких температурах возможно доминирование молекулярного механизма растворения. Соответственно, на электроде возможно восстановление непосредственно молекулярного кислорода без, предлагавшейся ранее, промежуточной стадии образования поверхностных оксидов. В этом случае процесс может протекать по двум схемам: 1) четыре последовательные одноэлектронные стадии; 2) диссоциация молекулы кислорода на поверхности электрода с последующим восстановлением двух частиц атомарного кислорода в две одноэлектронные стадии. Данные механизмы будем обозначать как «кислородный I» и «кислородный II» (диссоциативный):

кислородный I механизм





кислородный II механизм



где индексы (g) и (e) обозначают кислород в газовой фазе и электролите, соответственно.

Применение спектральных аналитических методов для исследования механизма электродных реакций в карбонатных расплавах затруднено из-за высокой агрессивности среды по отношению к большинству оптических материалов. При определении механизма в основном используется подход, при котором теоретические кажущиеся порядки реакции по компонентам сопоставляются с экспериментально полученными величинами. При этом кажущиеся порядки реакции определяются как показатели степени  $r_1$  и  $r_2$  в зависимости тока обмена  $i_0$  от парциальных давлений кислорода и углекислого газа:

$$i_0 = i_0^0 [p_{O_2}]^{r_1} \cdot [p_{CO_2}]^{r_2} \quad (1.49)$$

Теоретические параметры механизмов, определяемых реакциями (1.25) – (1.48), представлены в таблице 1.7. Данные цитируются по работе [94]. Автором рассмотрены два случая относительно возможной адсорбции ионов  $O^{2-}$ , являющихся конечным продуктом электрохимических стадий, – случай с малыми и большими степенями покрытия. Показано, что в случае малых степеней покрытия кажущиеся порядки реакции эквивалентны порядкам схемы без адсорбции  $O^{2-}$ , а в случае больших степеней покрытия меняются только порядки по  $CO_2$ . Следует обратить внимание, что в случае

больших степеней покрытия могут получаться положительные порядки реакции по  $CO_2$ , так же как и в случае, когда лимитирующей является последняя стадия – гомогенная химическая реакция (см., например (1.48)).

**Таблица 1.7**

Параметры механизмов электровосстановления кислорода, где  $n$  – общее количество электронов передаваемых в электрохимических стадиях; r.d.s. – лимитирующая стадия; теоретические кажущиеся порядки реакции по кислороду  $r_1$  и углекислому газу  $r_2$ ,  $r_2^*$  (для малых и больших степеней покрытия  $O^{2-}$ , соответственно); кажущиеся катодный  $\alpha_c$  и анодный  $\alpha_a$  коэффициенты переноса

Механизм	r.d.s.	r1	r2	r2*	$\alpha_c$	$\alpha_a$
<b>пероксидный</b> <b>n = 2</b>	(1.26)	0.375	-1.25	-0.25	1.5	0.5
	(1.27)	0.125	-0.75	0.25	0.5	1.5
<b>супероксидный</b> <b>n = 3</b>	(1.30)	0.625	-0.75	0.25	2.5	0.5
	(1.31)	0.375	-1.25	-0.25	1.5	1.5
	(1.32)	0.125	-0.75	0.25	0.5	2.5
<b>перкарбонатный</b> <b>n = 2</b>	(1.35)	0.375	-0.25	0.75	1.5	0.5
	(1.36)	0.125	-0.75	0.25	0.5	1.5
<b>молекулярный I</b> <b>n = 4</b>	(1.39)	0.875	-0.25	0.75	3.5	0.5
	(1.40)	0.625	-0.75	0.25	2.5	1.5
	(1.41)	0.375	-1.25	-0.25	1.5	2.5
	(1.42)	0.125	-0.75	0.25	0.5	3.5
<b>молекулярный II</b> <b>n = 2</b>	(1.46)	0.375	-0.25	0.75	1.5	0.5
	(1.47)	0.125	-0.75	0.25	0.5	1.5

В таб. 1.8 приведены экспериментальные кажущиеся порядки, полученные разными авторами. Анализ данных в таблицах позволяет сделать следующие выводы:

1. разброс величин между разными авторскими коллективами значителен, что еще раз подтверждает влияние на механизм реакции многих факторов;
2. порядок реакции по кислороду в литийсодержащих расплавах ближе всего соответствует пероксидному либо перкарбонатному механизму, однако

- перкарбонатный механизм не подтверждается порядками по углекислому газу;
- наибольший разброс экспериментальных порядков реакции наблюдается в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите, что коррелирует с приводившимися ранее данными по растворимости кислорода в данном расплаве, допускавшими протекание сразу трех механизмов;
  - порядок реакции по углекислому газу уменьшается по абсолютной величине с увеличением радиуса иона щелочного металла.

Таблица 1.8

Катодные порядки реакции по  $O_2$  и  $CO_2$  на золотом электроде; ва – вольтамперометрия; ха – хроноамперометрия, имп – импеданс, кс – кулоно статика; <sup>1</sup> – по диффузионному сопротивлению, <sup>2</sup> – по поляризационному сопротивлению, <sup>3</sup> – по току обмена

Электролит	Температура, К	Порядок по $O_2$	Порядок по $CO_2$	Метод	Источник
$Li_2CO_3$	1023, 1073	0.53, 0.55	-0.9, -0.97	ва	[87]
	1023, 1073	0.50, 0.55	-0.8, -1.0	ха <sup>1</sup>	[87]
	1023, 1073	0.48, 0.51	-0.71, -0.81	ва	[95], [96]
	1023, 1073	0.53, 0.56	-0.77, -0.80	имп	[95],[96]
	1023	0.33	-0.26	ха <sup>3</sup>	[107]
	1023	0.41	-0.49	цв	[21]
	1023	0.59, 0.57	-0.47, -0.69	ва <sup>1</sup> , ва <sup>2</sup>	[21]
$(Li_{0.52}Na_{0.48})CO_3$	1000	0.5		ва	[97], [98]
	923	0.36	-0.16	ва	[113]
	923	0.24	-0.17	ва	[21]
	923	0.36	-0.16	ва	[114]
	923	0.37, 0.52	-0.29, -0.14	ва <sup>1</sup> , ва <sup>2</sup>	[21]

Продолжение таблицы 1.8

$(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$	923	0.26	-0.16	ха <sup>3</sup>	[107]
	923	0.35	-0.23	ва	[21]
	923	0.54, 0.42	-0.23, -0.30	цв <sup>1</sup> , цв <sup>2</sup>	[21]
	923	0.28, 0.39		ха <sup>1</sup> , ха <sup>3</sup>	[99]
	923	0.38		кс <sup>3</sup>	[100]
	923	0.33	0.13	ха <sup>3</sup>	[124]
	923	0.49	-0.11	ва	[101]
$(Na_{0.43}K_{0.57})_2CO_3$	1023, 1123	0.74, 0.75	-0.55, -0.58	ва	[86], [88]
	1023	0.22	-0.24	ва	[21]
	1023	0.26, 0.25	-0.23, -0.24	ва <sup>1</sup> , ва <sup>2</sup>	[21]
$(Li_{0.435}Na_{0.315}K_{0.25})_2CO_3$	923	0.5	-0.5	ва <sup>1</sup>	[88]
	923	0.5	-1.0	ва	[97], [102]

Предложено несколько объяснений уменьшения порядка реакции по  $CO_2$ : параллельное восстановление пероксидных и перкарбонатных [103] или супероксидных [104] ионов, автокаталитическое восстановление молекулярного кислорода [105]. К настоящему времени большинство авторов сходится во мнении, что в литийсодержащих карбонатных расплавах при невысоких парциальных давлениях  $CO_2 < 0.05$  атм. кислород восстанавливается на золоте по пероксидному механизму. Экспериментальные данные, полученные в условиях высоких парциальных давлений  $CO_2$ , противоречивы.

Selman [80, 106 – 110] с сотрудниками исследовали кинетику и механизм электровосстановления кислорода в широком диапазоне температур для различных составов расплава и газовой смеси. Ими было показано, что кажущиеся токи обмена  $i_0$  (далее просто токи обмена), определяемые стационарными методами, по крайней мере, на два порядка ниже, чем токи, рассчитанные по данным релаксационных методов. Так например величины  $i_0$  на золотом гладком электроде (эвтектика  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , атмосфера  $0.9O_2 + 0.1CO_2$ , 923 К), измеренные методами вольтамперметрии и хроноамперметрии, составили  $0.053 \text{ mA/cm}^2$  и  $16.4 \text{ mA/cm}^2$  соответственно. Такой

разброс результатов по мнению авторов объясняется тем фактом, что уже при небольших поляризациях катодный процесс контролируется диффузией и, следовательно, стационарные методы не подходят для исследования электрохимической кинетики в данной системе. Рассчитанные кажущиеся порядки реакции по кислороду 0.26 и углекислому газу 0.16 [107] не совпадали с предложенными ранее механизмами (1.13) – (1.22). Этот факт авторы объясняют влиянием последующей гомогенной стадии – медленной реакции нейтрализации (1.15) на кинетику катодного процесса.

Значительный вес диффузионной стадии в процессе восстановления кислорода на золотом электроде отмечается в работах Uchida et al. [22, 48, 111 – 116]. Проведя исследования в широком диапазоне температур [111] и давлений газовой смеси [113 – 115], авторы пришли к выводу, что диффундирующими частицами являются  $O_2^-$  и  $CO_2$ . При проведении исследований в условиях высоких давлений  $O_2$  и  $CO_2$  (до 5 атм) [115] на вольтамперных зависимостях обнаруживался острый пик, не наблюдавшийся при атмосферном давлении. Величина пика была пропорциональна скорости развертки, что свидетельствует о протекании электродного процесса с участием адсорбированных частиц. Это весьма интересный факт, так как большинство авторов при интерпретации кинетических исследований в данной системе адсорбционной стадией пренебрегают.

В работающем топливном элементе электролит обязательно содержат примеси воды, которая образуется в результате анодного окисления водорода или может содержаться в катодной газовой смеси. Однако большинство исследований на гладком золотом электроде проводились в атмосфере предварительно осушаемой газовой смеси – для повышения воспроизводимости результатов. В этой связи представляет интерес исследование влияния паров воды на механизм и кинетику электровосстановления кислорода [116]. Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса авторы показали, что примеси воды не оказывают принципиального влияния на механизм процесса. В слабокислых расплавах,  $p_{CO_2} \leq 0.1$  атм, добавление паров воды в газовую смесь приводило к уменьшению диффузионной поляризации, что, по мнению авторов, объясняется протеканием параллельной реакции нейтрализации:



Reeve и Tseung [117] исследовали влияние оксидных добавок ( $SrO$ ,  $BaO$ ,  $SnO_2$ ) к электролиту на механизм и кинетику восстановления кислорода. В общем случае



добавки оксидов щелочноземельных металлов приводили к увеличению эффективной растворимости кислорода и углекислого газа, что авторы связывают с уменьшением поверхностного натяжения в соответствии с теорией Uhlig-Blander (1.8). Наблюдаемый эффект зависел от природы добавляемого оксида, его количества и исходного состава электролита. В случае добавок  $SrO$  в  $(Li_{0.52}Na_{0.48})_2CO_3$  на вольтамперных зависимостях наблюдался дополнительный пик в области большой катодной поляризации  $|\eta| > 0.12$  В. Данный пик авторы относят к диффузионному процессу с участием некоторой дополнительной электроактивной частицы, природу которой не уточняют.

В ряде работ исследовано влияние модификации традиционных расплавленных электролитов РКТЭ добавками  $Cs_2CO_3$ . Из соображений большего радиуса иона цезия и меньшей ковалентности связи иона с кислородом можно было ожидать снижение поверхностного натяжения и, соответственно, увеличения растворимости газов в расплаве, что, в свою очередь, должно приводить к ускорению кинетики электродных процессов. Действительно, Kojima и др. [118] показали, что добавка 5 мол.%  $Cs_2CO_3$  снижает поверхностное натяжение  $(Li_{0.53}Na_{0.47})_2CO_3$  расплава при 923 К на 12 %, что является положительным эффектом для электрохимических устройств, использующих расплавленные карбонатные электролиты. При этом, правда, также снижается удельная электропроводность [119, 120], что нежелательно. Электрохимические исследования на модельном золотом электроде [121] показали, что добавка 5 мол.%  $Cs_2CO_3$  дает увеличение транспортного параметра  $C_0\sqrt{D}$  (где  $C_0$  – объемная концентрация реагента и  $D$  – его коэффициент диффузии) до 30 % при 893 К. Наибольший эффект, ожидаемо, наблюдается в  $(Li_{0.53}Na_{0.47})_2CO_3$  расплаве и меньший эффект – в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , причем он более выражен при низких температурах. Анализируя зависимость кинетики РВК в легированном карбонатом цезия  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите, Cassir и др. [122] показали, что добавка влияет именно на коэффициент диффузии углекислого газа, который при 923 К увеличивается от  $1.1 \times 10^{-6}$  до  $2.3 \times 10^{-6}$   $cm^2 \cdot s^{-1}$ . Механизм реакции при этом не меняется и остается супероксидным для всех исследованных составов. Исследование кинетики на пористых газодиффузионных электродах в лабораторной ячейке РКТЭ с  $(Li_{0.75}Cs_{0.25})CO_3$  электролитом [123] также показало, что введение цезия приводит к значительному снижению электродной поляризации, причем как катодной, так и анодной.

В таблице 1.9 приведены литературные данные по кинетическим параметрам реакции электровосстановления кислорода на золотом электроде в расплавленных карбонатных электролитах. Для удобства сравнения, все токи обмена приведены из расчета на одноэлектронный процесс. Для получения тока обмена, соответствующего конкретному механизму, приводимую величину надо делить на число электронов, передаваемых в электрохимических стадиях. Например, для получения тока обмена по пероксидному механизму надо делить на  $n = 2$ . Обобщая данные таблицы, можно сделать вывод, что, во-первых, стационарные методы исследования дают заниженные величины токов обмена и, видимо, не подходят для кинетических исследований в данных системах, и во-вторых, данные по токам обмена большинства исследований укладываются в диапазон  $20 - 50 \text{ mA/cm}^2$ .

Таблица 1.9

Кинетические параметры восстановления кислорода на золотом электроде, где:  $W$  – константа Варбурга;  $i_0$  – ток обмена в пересчете на одноэлектронную электродную реакцию;  $C_d$  – емкость двойного слоя;  $\tau_c$  – константа релаксации стадии переноса заряда;  $\alpha_c$  – катодный коэффициент переноса; ва – вольтамперометрия потенциодинамический режим; ха – хроноамперометрия; имп – импеданс, кс – кулоно статика

Электролит	Тем- пера- тура, К	Атмо- сфера, $O_2/CO_2$	$W$ , $Ом \times см^2$ $\times c^{1/2}$	$i_0$ , $mA/cm^2$	$C_d$ , $мкФ/cm^2$	$\tau_c$ , $мкс$	$\alpha_c$	Ме- тод	Ис- точ- ник
$Li_2CO_3$	1023	0.9/0.1		0.37				ва	[88]
	1023	0.9/0.1		38.7			0.64	ха	[107]
$Li_{0.52}Na_{0.48}CO_3$	923	0.9/0.1		241				ха	[124]
	923	0.9/0.1	527					имп	[126]
	923	0.9/0.1	350	199	91	18		имп	[114]
$Li_{0.43}K_{0.57}CO_3$	923	0.9/0.1	146	77	114	118		имп	[22]
	923	0.9/0.1		19			0.56	ха	[22]
	923	0.9/0.1		54	111	164		кс	[22]

Продолжение таблицы 1.9

$Li_{0.68}K_{0.32}CO_3$	923	0.7/0.3		50	132	212		кс	[100]
	923	0.1/0.9	1700	44	106	191		имп	[101]
	923	0.9/0.1	350	398	91	18		имп	[101]
	923	0.9/0.1		16.4			0.51	ха	[107]
	923	0.9/0.1		27	135	395	0.62	ха, кс	[124]
	923	0.15/0.3	635	18	219			имп	[125]
	923	0.9/0.1	315						[126]
$Na_{0.43}K_{0.57}CO_3$	1023	0.9/0.1		1.06				ва	[88]
$Li_{0.63}Na_{0.27}K_{0.1}$	923	0.9/0.1	597	45	38	67		имп	[126]

### 1.2.3. Кинетика и механизмы электровосстановления кислорода на оксидных электродах

В отличие от модельного золотого электрода, кинетика на оксидных материалах, которые именно и имеют практическое значение, изучена в меньшей степени. В случае оксидных электродов, наряду с осложняющими интерпретацию факторами, присущими золотому электроду, добавляются специфические факторы, характерные для оксидной керамики:

1. трудности, связанные с получением гладкой поверхности электрода; кроме того, при контакте с карбонатным расплавом поверхностный слой поликристаллического оксидного электрода склонен к перекристаллизации с изменением морфологии;
2. оксидная керамика, в общем случае, не инертна по отношению к расплавленному карбонатному электролиту;
3. формирование пространственного заряда и соответствующей ему емкости в поверхностном слое оксида осложняют интерпретацию данных, полученных нестационарными методами.

Перечисленные факторы затрудняют определение удельных кинетических

параметров и, соответственно, делают неоднозначным сравнение электрокаталитической активности разных материалов между собой и сравнение результатов, полученных разными исследовательскими коллективами и с использованием различающихся подходов. Даже по вопросу проявления электродными материалами каталитического эффекта нет единого мнения. Uchida с соавторами рассмотрели влияние способа изготовления электрода и его морфологии на измеряемые кинетические параметры. Одновременно с измерениями на модельном гладком полностью погруженном золотом электроде были исследованы электроды из  $SnO_2$  и  $IrO_2$ , полученные напылением на платиновую подложку [127];  $NiO$  и  $CoO$ , нанесенные гальванопластикой на золотую подложку, а также вырезанные из монокристаллов [128, 129]. Для электродов, полученных гальванопластикой и напылением, варьировалась толщина оксидного слоя в диапазоне 0.03 – 1 мкм. Было показано, что плотность тока обмена и емкость двойного слоя линейно зависят от толщины оксидного слоя, нанесенного на подложку, а при экстраполяции на нулевую толщину получают величины, хорошо сопоставимые с кинетическими параметрами золотого электрода. Плотность тока обмена при расчете на двухэлектронную электродную реакцию варьировалась в диапазоне 15 – 25 мА/см<sup>2</sup>, а емкость двойного слоя – 90 – 115 мкФ/см<sup>2</sup>. Поведение монокристаллических электродов было несколько более сложным. Электроды из  $NiO$  имели токи обмена сопоставимые с золотым электродом, но при этом демонстрировали на порядок более низкую емкость двойного слоя, что авторы объясняли возможными отличиями структуры емкости двойного слоя. На монокристаллическом  $CoO$  и емкость двойного слоя, и ток обмена значительно превышали эти величины для золотого электрода. Этот факт был объяснен формированием более развитой поверхности электрода в процессе взаимодействия  $CoO$  с электролитом с образованием бинарных оксидов  $LiCoO_2$  и  $NaCoO_2$ . Таким образом, авторами был сделан вывод, что кинетика восстановления кислорода на золотом и оксидных электродах одинаковая, то есть каталитический эффект не наблюдается. Позже, исследуя электрохимическое поведение  $Ni-Al$  сплавов, нанесенных на золотую подложку [130], авторам удалось соотнести кинетические параметры электродной реакции с численными оценками шероховатости поверхности. Факторы фрактальной неоднородности поверхности, оцененные по динамическим вольтамперным

зависимостям, показали корреляцию с величинами среднеквадратичной шероховатости, измеренными атомно силовой микроскопией, и с кинетическими параметрами электродной реакции.

Приведенный выше вывод об отсутствии каталитического эффекта на оксидных электродах, сформулированный при исследовании тонких пленочных электродов, не подтверждается целым рядом исследований других авторов, проводивших свои исследования как на массивных полностью погруженных электродах, так и на пористых газодиффузионных электродах. Notoh и др. [131] проводили исследования на  $Li_xNi_{1-x}O$ ,  $LiFeO_2$  и  $LiCoO_2$  полностью погруженных электродах, полученных методом горячего прессования. Авторы не приводят параметры дисперсности исходных порошков, но сообщают, что все образцы были изготовлены одинаковым образом и, предположительно, имели одинаковую шероховатость поверхности. Между тем, плотности токов обмена, измеренные импульсным потенциостатическим методом, на всех материалах оказались разными, с выраженным каталитическим эффектом на  $Li_xNi_{1-x}O$  электроде. Для компенсации шероховатости поверхности авторы применили известный подход [132] нормализации плотности тока обмена относительно емкости двойного слоя гладкого электрода, в данном случае модельного золотого электрода. Такой же подход использовался и в цикле ранее упоминавшихся исследований на пленочных электродах [127 – 129]. Однако и нормализованные токи обмена на  $Li_xNi_{1-x}O$  в исследованиях Notoh оказались в пять раз выше, чем в исследованиях на пленочных электродах. Причем, что было оставлено авторами без обсуждения, и предельные диффузионные токи, измеренные в стационарном режиме, на  $Li_xNi_{1-x}O$  оказались значительно выше, чем на золотом,  $LiFeO_2$  и  $LiCoO_2$  электродах. Большой разброс величин плотности тока обмена, нормализованных относительно емкости двойного слоя, так же был получен в исследованиях других авторов, что отмечается в обзорной работе [133], а также может быть оценено по данным таблиц 1.10 и 1.11. Исследования на полупогруженных электродах [134] из  $Au$ ,  $Pt$  и  $Li_xNi_{1-x}O$  также показали превышение на порядок «линейной плотности тока» на оксидном электроде относительно металлических электродов, что трудно объяснить только различием смачиваемости материалов. Зависимость электрохимической активности пористого газодиффузионного электрода от природы переходного металла в ряду соединений

$LaMO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) приводят авторы [135]. Таким образом, заключение ряда авторов об отсутствии каталитического эффекта электродного материала в реакции восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах можно считать, по меньшей мере, спорным.

Исследование механизма реакции восстановления кислорода на оксидных материалах почти во всех случаях проводилось на пористых газодиффузионных электродах. С одной стороны, такая конфигурация эксперимента ближе к получению практически значимых параметров электродной реакции, с другой стороны, интерпретация экспериментальных данных дополнительно осложнена особенностями, связанными с оценкой эффективной поверхности и распределения электролита в порах электрода.

Как видно из таб. 1.12 экспериментальные данные имеют большой разброс и плохо коррелируют с теоретическими порядками реакции.

**Таблица 1.10**

Кинетические параметры восстановления кислорода на  $NiO$  электроде, где:  $W$  – константа Варбурга;  $i_0$  – ток обмена в пересчете на одноэлектронную электродную реакцию;  $C_d$  – емкость двойного слоя;  $\tau_c$  – константа релаксации стадии переноса заряда;  $\alpha_c$  – катодный коэффициент переноса; ва – вольтамперометрия потенциодинамический режим, ха – хроноамперометрия; имп – импеданс; кс – кулоно статика; <sup>1</sup> – напыленные на Au подложку электроды; <sup>2</sup> – монокристалл; <sup>3</sup> – пористый газодиффузионный электрод; <sup>4</sup> – плотные прессованные электроды

Материал, Электролит	Температура, К	Атмосфера, $O_2/CO_2$	$W$ , Ом $\times$ см <sup>2</sup> $\times$ с <sup>1/2</sup>	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$C_d$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$\tau_c$ , мкс	$\alpha_c$	Метод	Источник
$Li_{0.43}K_{0.57}$	923	0.9/0.1	149	37	113	246		имп <sup>1</sup>	[127]
	923	0.9/0.1		29	92	254		кс <sup>1</sup>	[127]
$Li_{0.62}K_{0.38}$	1000	0.9/0.1		34	100	234		кс <sup>2</sup>	[127]
	923	0.9/0.1		6.3	200		0.5	ха	[124]
	923	0.5/0.3		200				имп <sup>4</sup>	[141]
	923	0.5/0.1		90	7000	6187		имп <sup>3</sup>	[141]
	923	0.9/0.1		172	140		0.59	ха <sup>4</sup>	[131]

Продолжение таблицы 1.10

	923	0.15/0.3		15				имп <sup>3</sup>	[136]
	923	0.9/0.1		13	200	1263	0.5	ха, кс	[124]
<b><math>Na_{0.43}K_{0.57}</math></b>	1000	0.9/0.1		72	100	110		кс <sup>2</sup>	[128]

Таблица 1.11

Кинетические параметры восстановления кислорода на оксидном электроде, где: Т – температура;  $W$  – константа Варбурга;  $i_0$  – ток обмена в пересчете на одноэлектронную электродную реакцию;  $C_d$  – емкость двойного слоя;  $\tau_c$  – константа релаксации стадии переноса заряда;  $\alpha_c$  – катодный коэффициент переноса; ва – вольтамперометрия; ха – хроноамперометрия; имп – импеданс; кс – кулоно статика; <sup>1</sup> – оксид на металлической подложке; <sup>2</sup> – монокристалл; <sup>3</sup> – пористый газодиффузионный электрод; <sup>4</sup> плотный прессованный электрод

Материал, Электролит	Т, К	Атмосфера, $O_2/CO_2$	$W$ , Ом×см <sup>2</sup> × с <sup>1/2</sup>	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$C_d$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$\tau_c$ , мкс	$\alpha_c$	Метод	Источник
<b><math>Pt / SnO_2</math>, <math>Li_{0.43}K_{0.57}</math></b>	923	0.9/0.1	127	22	219	778		имп <sup>1</sup>	[127]
	923	0.9/0.1		49	174	284		кс <sup>1</sup>	[127]
<b><math>Pt/SnO_2 /</math> <math>IrO_2</math>, <math>Li_{0.43}K_{0.57}</math></b>	923	0.9/0.1	78	482	3075	507		имп <sup>1</sup>	[127]
	923	0.9/0.1		414	1023	197		кс <sup>1</sup>	[127]
<b><math>LiCoO_2</math>, <math>Li_{0.68}K_{0.32}</math></b>	923	0.9/0.1		26	300	918	0.57	ха <sup>1</sup> , кс <sup>1</sup>	[124]
	923	0.5/0.3		26				имп <sup>4</sup>	[141]
	923	0.5/0.1		30	7500	$2 \times 10^4$		имп <sup>3</sup>	[141]
	923	0.9/0.1		25	131	420	0.53	ха <sup>4</sup>	[131]
<b><math>LiFeO_2</math>, <math>Li_{0.68}K_{0.32}</math></b>	923	0.9/0.1		22	156	559	0.56	ха <sup>4</sup>	[131]
<b><math>Nb_2O_5 \times NiO</math>, <math>Li_{0.68}K_{0.32}</math></b>	923	0.9/0.1		27				ва <sup>1</sup>	[137]

Таблица 1.12

Катодные порядки реакции по  $O_2$  и  $CO_2$  на оксидных электродах в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ ; где пл. соответствует плотным прессованным электродам, в остальных случаях подразумевается, что исследования проводились на пористых газодиффузионных электродах; использованные методы: ва – вольтамперометрия, имп. – импеданс

Катодный материал	Температура, К	Порядок по $O_2$	Порядок по $CO_2$	Метод	Ссылка
<i>NiO</i>	923	0.75	-0.5	ва	[138]
<i>NiO</i>	923	0.3	0.0	ва	[139]
<i>NiO</i>	923	0.5	0	ва	[140]
<i>NiO</i>	873	0.53	-0.18	ва	[14]
<i>NiO</i>	923	0.36	0.03	ва	[14]
<i>NiO</i>	973	0.42	0.21	ва	[14]
<i>NiO</i>	923	0.24	-0.38	имп.	[141]
<i>NiO</i>	923	0.22	-0.076	имп	[92]
<i>NiO</i>	1023	0.295	-0.036	имп	[92]
<i>NiO</i> , пл.	923	0.66	-0.78	имп.	[142]
<i>LiCoO<sub>2</sub></i>	923	0.67	-0.29	имп.	[141]
<i>LiCoO<sub>2</sub></i> , пл.	923	0.60	0.25	имп	[142]
<i>LiCoO<sub>2</sub></i>	923	0.357	-0.014	имп.	[92]
<i>LiCoO<sub>2</sub></i>	923	0.81	0.4	ва	[143]
<i>LiFeO<sub>2</sub></i>	923	0.51	-0.19	имп.	[92]
<i>La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub></i>	923	0.45	0.70	ва	[144]
<i>LaNiO<sub>3</sub></i>	923	0.39	-0.18	ха	[145]

На микроскопическом уровне, механизм электровосстановления кислорода в карбонатных расплавленных электролитах изучен в незначительной степени. Отчасти это связано с трудностью применения спектральных методов для исследования рассматриваемой системы, – большинство оптических материалов неустойчивы в



контакте с карбонатным расплавом. Между тем, развитие микроскопических представлений о механизмах элементарных актов реакции, лежащих в основе катодного процесса РКТЭ, весьма востребовано. Остаются открытыми такие важные вопросы как: может ли при рабочих условиях РКТЭ проявляться каталитическая активность катодного материала; каковы соотношения скоростей реакций для кислородных частиц разного сорта; как именно на элементарном уровне в реакции участвует углекислый газ. В недавнее время проведен ряд модельных исследований (расчетов из первых принципов с использованием метода теории функционала плотности) [146, 147], посвященных как раз этим вопросам. Авторами было определено существование на поверхности NiO двух устойчивых адсорбционных позиций кислорода: 1 – стехиометрическая позиция; 2 – окисленная позиция. Причем длина связи кислород-кислород в этих позициях отличается: первая соответствует длине связи в молекуле супероксида, а вторая – пероксида. Для адсорбции  $CO_2$  также была найдена позиция, дающая значительный энергетический выигрыш, – по вершинам кластеров  $Ni_3O$ , геометрия и энергетика адсорбированного кластера близка к параметрам карбонатного иона. Была показана возможность образования энергетически благоприятного адсорбированного комплекса  $CO_2 - O_2^{2-}$ , близкого по структуре к перкарбонатному иону. Этот комплекс метастабилен и может разлагаться с образованием карбонатного иона в электролите, вакансии кислорода в электроде и выделением молекулярного кислорода. Важным результатом является оценка высот энергетических барьеров для возможных стадий трансформации адсорбированных частиц. Оказалось, что непосредственная диссоциация адсорбированной молекулы кислорода с энергетической точки зрения маловероятна, а более вероятным шагом является десорбция кислорода в виде иона  $O_2^-$ . Авторами показано, что при восстановлении кислорода в рассматриваемых условиях могут реализоваться два механизма, хорошо известных в области гетерогенного катализа, – это механизм Mars – van Krevelen, при котором кислород из регулярного узла оксидного катализатора вырывается реагентом, в нашем случае  $CO_2$ , с образованием продукта реакции  $CO_2^{2-}$  и кислородной вакансии в катализаторе; и второй механизм – Eley – Rideal, при котором  $CO_2$  взаимодействует с молекулой кислорода, адсорбированной на поверхности катализатора. В соответствии с проведенными расчетами, первый механизм несколько преобладает при температуре

923 К, а проведенный анализ «Сабатье», показал что при рабочих условиях РКТЭ реакция восстановления кислорода находится в зоне выраженного каталитического эффекта материала электрода. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение эффективности электрохимических преобразователей энергии, использующих в качестве электролита карбонатный расплав, вполне возможно за счет подбора катодных материалов, обладающих более высокой каталитической активностью по сравнению с традиционным материалом *NiO*.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Синтез оксидных материалов

Оксидные материалы синтезировали двумя методами, схемы которых представлены на рисунке 2.1. При изготовлении образцов для измерения электропроводности и исследования кинетики РВК на гладких электродах синтез проводился методом сокристаллизации из водных растворов. Для изготовления пористых газодиффузионных электродов использовался «керамический» метод твердофазного синтеза. Использовались реактивы:  $Fe_2O_3$  (“ч.д.а.”); карбонильный кобальт (ПК-1);  $Co_3O_4$  (“о.с.ч.”);  $NiO$  (“о.с.ч.”);  $Li_2CO_3$  (“о.с.ч.”);  $La_2O_3$  (ЛаО-Д). С целью снижения потерь лития вследствие испарения  $Li_2O$ , обжиг вели под слоем засыпки, имевшей такой же состав, что и синтезируемые образцы.

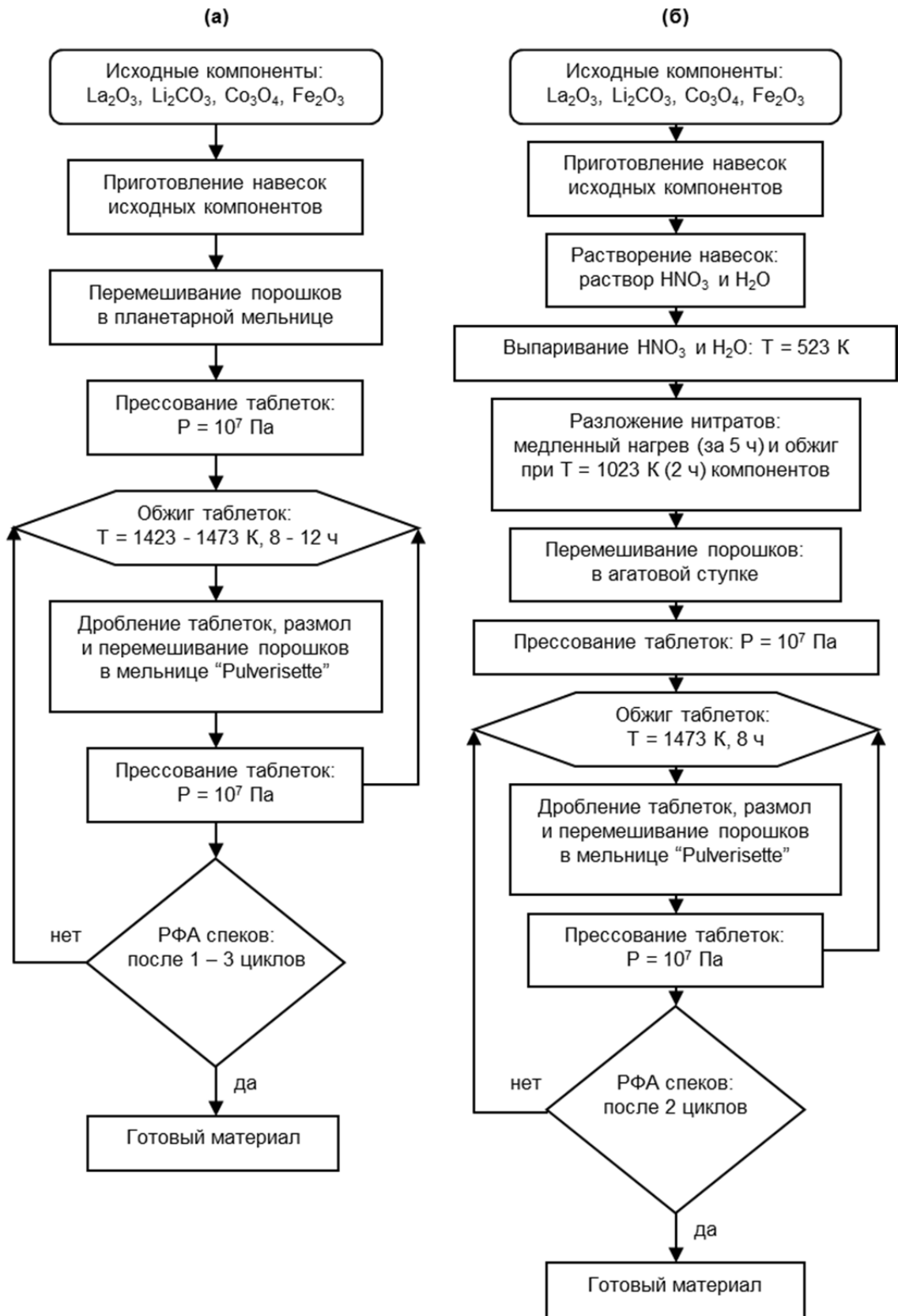


Рис. 2.1 Схемы синтеза катодных материалов: (а) «керамическая» технология, (б) сокристаллизация из водного раствора

## 2.2. Изготовление плотных керамических образцов

Чтобы приготовить образцы, предназначенные для измерения электропроводности, порошки оксидных материалов перемалывались в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 Premium Line в агатовой чаше на скорости 800 об./мин. Полученные порошки перемешивались с небольшим количеством водного раствора поливинилового спирта, прессовались в форме параллелепипедов и затем спекались при температуре 1370 К в течение 6 часов на воздухе под засыпкой из порошка исходного материала. Нагрев и охлаждение проводились со скоростью 0.5 °/мин.

Образцы для электрохимических измерений на гладких оксидных электродах изготавливались по аналогичной процедуре, но с использованием цилиндрической пресс-формы с отверстием в пятке для запрессовывания токоподвода. В качестве токоподвода использовалась платиновая проволока диаметром 0.15 мм, которая запрессовывалась коаксиально на всю высоту образца. Диаметр образцов после отжига варьировался в диапазоне 0.550 – 0.570 см, а высота 0.250 – 0.500 см.

## 2.3. Изготовление пористых газодиффузионных электродов

Пористые газодиффузионные электроды и матричный электролит изготавливались методом шликерного литья с органическим связующим. В качестве связующего и, одновременно, порообразователя для крупных газовых пор использовался поливинилбутираль марки «ЛА». В качестве пластификатора использовался дибутилфталат, а в качестве растворителя – смесь бутилового спирта и циклогексанона в объемном отношении 1:1. Для стабилизации суспензии добавлялся дисперсант ВУК-Р 104S, а для подавления пенообразования полиметилсилоксан ПМС-50.

Порошки исследуемых электродных материалов и материала матричного электролита ( $LiAlO_2$ ) смешивались с органическими компонентами и гомогенизировались в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 в течение 24 часов. За 1 час до окончания гомогенизации в смесь добавлялся полиметилсилоксан для ускорения дегазации. Гомогенизация шликера для изготовления электродов

проводилась на скорости 120 об./мин, матричного электролита – 400 об./мин. Полученный таким образом шликер разливался на полиэтилентерефталатную пленку с силиконовым антиадгезионным покрытием на машине шликерного литья HED Lab-Cast Model TC-71LC. Толщина сырой ленты составляла 0.5 мм для электродов и 0.15 – 0.25 мм для матричного электролита. Необходимая толщина матричного электролита 0.5 – 0.75 мм набиралась склеиванием нескольких слоев сырой ленты.

Отжиг органических компонентов сырой ленты проводился *in-situ* во время «технологического» запуска измерительной ячейки. Температурный профиль запуска приведен на рисунке 2.2. Важными моментами профиля являются:

1. медленный нагрев на начальном участке для постепенного испарения легкой органики без разрушения структуры электродных и матричных пластин;
2. плато при 530 К для испарения поливинилбутираля без углеотложения;
3. плато при 630 К для окончательного выжигания органических компонентов;
4. медленный нагрев в области плавления электролита.

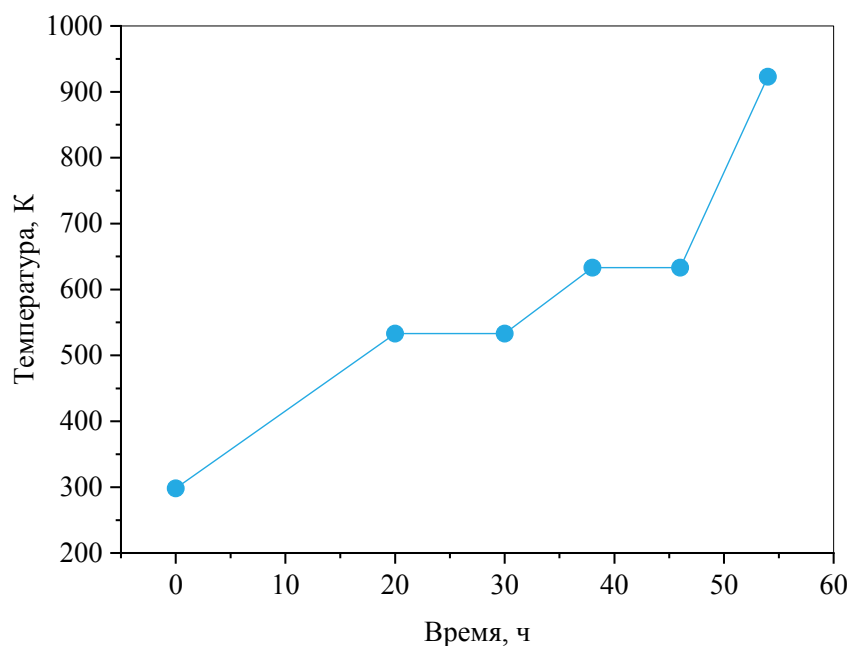


Рис. 2.2 Температурный профиль «технологического» запуска

## 2.4. Аттестация образцов

### 2.4.1. Метод рентгенофазового анализа

Определение фазового состава образцов проводилось методом рентгеновской

дифракции на поликристаллических образцах с помощью прибора Rigaku DMAX-2200/PC в CuK $\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  и скоростью съемки  $1^\circ/\text{мин}$ . Анализ полученных результатов проводили согласно базе данных ICSD.

#### **2.4.2. Определение удельной поверхности порошков по методу БЭТ**

Определение полной удельной поверхности образцов проводилось с помощью многоточечного метода Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) с использованием прибора Сорби N 4.1 (Meta) в программе SoftSorbi-II ver.1.0. В качестве адсорбата использовался азот.

#### **2.4.3. Определение дисперсности порошков методом статического рассеяния света**

Дисперсность порошков прекурсоров для изготовления электродов и матричного электролита определялась методом статического рассеяния света. Измерения проводились на приборе Fritsch Analysette 22 NanoТес с использованием модуля диспергирования в жидкой фазе. Для разрушения агломератов суспензии образцов предварительно обрабатывались в ультразвуковом диспергаторе. Данные измерений обрабатывались в программе MaS control версии 1.024 в модели Фраунгофера.

#### **2.4.4. Определение пористости образцов**

Общую пористость полученных катодов оценивали путем сравнения рентгеновской плотности катодного материала с кажущейся плотностью катода, измеренной после выжигания органических компонентов. Геометрические размеры образцов измерялись микрометром.

Открытую пористость определяли методом жидкостенасыщения в соответствии с ГОСТ 26450.1-85. В качестве рабочей жидкости использовался керосин, плотность которого определялась пикнометрическим методом.

Средний размер газовых пор электродов оценивался с помощью оптической микроскопии.

### 2.4.5. Методика измерения электропроводности

Образцы изготавливали холодным прессованием с последующим спеканием под слоем исходной шихты при температуре 1373 К в течение 8 часов, медленным охлаждением до 923 К и выдержкой в течение 40 часов при этой температуре. Плотность спеченных образцов относительно плотности, рассчитанной на основании данных рентгеновской дифрактометрии, составляла 95 – 98 %.

Электропроводность спеченных образцов определялась четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 670 – 970 К на воздухе и в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$ . Использовались серебряные электроды, которые приготавливались нанесением кисточкой серебряной пасты с последующим отжигом при 673 К.

## 2.5. Организация эксперимента

### 2.5.1. Подготовка газовых смесей

Для приготовления газовых смесей использовались сжатые газы  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$  и  $O_2$  чистотой не менее 99.7 об. %. Смеси приготавливались в баллоне методом парциальных давлений. Контроль давления осуществлялся манометром класса точности 0.1 %. После добавления в смесь каждого компонента баллон со смесью выдерживался в течении 1 – 4 часов для выравнивания температуры баллона с окружающей средой. Необходимое время выдержки определялось по стабилизации показаний манометра. Окончательное определение состава газовой смеси проводилось методом газовой хроматографии с использованием прибора PerkinElmer Clarus 580 с точностью  $\pm 0.05$  об.%. Для повышения точности определения малых концентраций CO и  $CO_2$  использовался двухканальный режим анализа с разделением пробы на цеолитной и полимерной колонках, с последующим определением содержания водорода и кислорода на катарометре, а CO и  $CO_2$  на пламенно-ионизационном детекторе с метанатором. Для компенсации влияния перепадов атмосферного давления проводилась нормализация рефлексов анализируемых компонентов газовой смеси относительно суммарного содержания всех компонентов в пробе.



Набранную в баллоне катодную газовую смесь перед подачей на ячейку осушали, пропуская через цеолитную (5 А) колонку. Анализ состава смеси до и после прохождения колонки показал, что захвата углекислого газа цеолитом не происходит в пределах точности метода анализа  $\pm 0.05$  об. %.

Набранную в баллоне анодную газовую смесь 80%  $H_2$  – 20%  $CO_2$  перед подачей на ячейку увлажняли, барботируя через термостат при 319 К. Состав увлажненной смеси 72.8 %  $H_2$  – 18.2 %  $CO_2$  – 9 %  $H_2O$ .

### 2.5.2. Подготовка электролита

Электролит – эвтектическая смесь  $(Li_{0.68}K_{0.38})_2CO_3$  приготавливался из реактивов марок “х.ч.” и “о.с.ч.”. Исходные соли предварительно осушали при температуре 673 К в течение 24 ч. Взятые в стехиометрическом отношении карбонаты лития и калия перемешивали в шаровой мельнице, затем сплавляли в корундовом тигле при температуре 700 К.

### 2.5.3. Организация эксперимента на гладких электродах

Электрохимические измерения на гладких электродах проводились в четырехэлектродной ячейке, представленной на рисунке 2.3 Ячейка включала два рабочих электрода – оксидный из исследуемого материала и эталонный золотой, золотой квазиэлектрод сравнения и золотой тигель, служивший одновременно вспомогательным электродом. Температурный режим эксперимента обеспечивался электрической печью шахтного типа. Контроль температуры осуществлялся с точностью  $\pm 1$  К с помощью терморегулятора Варта ТП700. В качестве управляющей использовалась термопара типа ТХА, располагавшаяся около нагревательных элементов электрической печи. Внутри ячейки температура контролировалась термопарой типа ТПП10, упиравшейся в стенку тигля с электролитом.

Конструкция ячейки предусматривала подъемник для тигля с электролитом. При первоначальном разогреве ячейки, тигель с кусками твердого электролита располагался ниже уровня электродов. После плавления электролита тигель поднимался до требуемого уровня погружения электродов.

В начале каждого эксперимента электролит дополнительно кондиционировался барботированием углекислым газом, пропущенным через цеолитную колонку. После опускания электродов в электролит требовалось 40–50 часов для установления равновесия между электролитом и оксидным материалом электрода. За это время в электролите достигались равновесные концентрации растворенных компонентов электродного материала, а в электродном материале, в первую очередь, уравнивалась кислородная стехиометрия, и, в случае  $Li_xNi_{1-x}O$ , достигалась равновесная концентрация ионов лития. После каждой смены атмосферы или шага по температуре, прежде чем начать измерения, ячейка выдерживалась до установления нового равновесия, достижение которого определялось стабилизацией потенциала рабочего электрода, что в среднем занимало около 4 часов.

Растворимость в электролите исследованных оксидных материалов повышается с повышением температуры и парциального давления  $CO_2$ . При изменении условий эксперимента в обратном направлении, понижении температуры и  $p_{CO_2}$ , растворившиеся компоненты оксидного электрода могут осаждаться в виде рыхлого слоя на поверхности электродов, что могло приводить к заметному искажению результатов измерений. Поэтому температурные и концентрационные зависимости преимущественно снимались в сторону возрастания температуры и  $p_{CO_2}$ .

Основным методом исследования кинетики электродного процесса, использованным в работе, является метод кулоноэлектростатической релаксации [148, 149]. Для задания возмущающего импульса использовался кулоноэлектростатический источник тока изготовления, представлявший из себя набор электрических емкостей, источник тока и систему быстрых ртутных переключателей. Релаксация потенциала после наложения возмущающего импульса записывалась цифровым осциллографом С9-8, данные с которого передавались для обработки на персональный компьютер по интерфейсу КОП (ГОСТ 26.003–80). Принципиальная схема использованной измерительной установки и результаты измерений эталонных ячеек приведено в работе [150].

При обработке данных кулоностатического эксперимента использовались следующие допущения:

1. рассматривая электродную реакцию общего вида  $O + n\bar{e} \leftrightarrow R$ , предполагается, что реакция может протекать в произвольное количество электрохимических и химических стадий, причем только одна стадия является скоростью определяющей;
2. подвод реагентов и отвод продуктов из зоны реакции обеспечивается диффузией;
3. емкость двойного слоя не зависит от потенциала электрода (концентрации реагентов) в диапазоне изменения электродного потенциала при проведении эксперимента;
4. зарядка емкости двойного слоя происходит очень быстро (идеальный кулоностатический импульс), так что можно пренебречь протеканием фарадеевского тока во время зарядки.

В качестве вспомогательных электрохимических методов были использованы методы циклической вольтамперометрии, гальваностатического отключения и спектроскопии электрохимического импеданса. Данные методы использовались для определения электрохимического окна системы и «омического» сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения. Измерения проводились с использованием электрохимической рабочей станции Metrohm Autolab PGSTAT 302N.

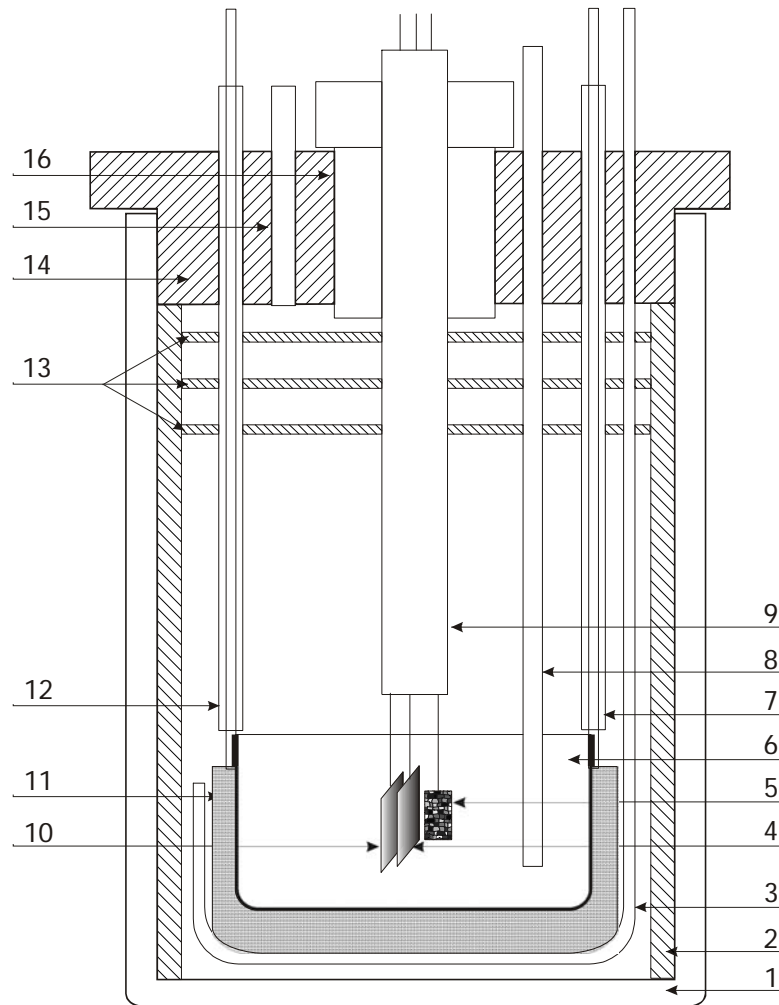


Рис. 2.3 Электрохимическая ячейка. 1 – контейнер из нержавеющей стали, 2 – алундовая труба, 3 – подъемник тигля, 4 – золотой электрод сравнения, 5 – рабочий электрод, 6 – золотой тигель одновременно служащий вспомогательным электродом, 7 – токоподвод вспомогательного электрода, 8 – подвод газа, 9 – четырехканальная алундовая трубка, 10 – эталонный золотой электрод, 11 – пористая муллитовая подложка, 12 – термопара, 13 – алюминиевые экраны, 14 – фторопластовая крышка, 15 – отвод газа, 16 – фторопластовая пробка.

#### 2.5.4. Организация эксперимента на пористых газодиффузионных электродах

Исследования пористых газодиффузионных электродов проводились в ячейке, представленной на рисунке 2.4 Ячейка содержала пористый газодиффузионный катод из исследуемого оксидного материала, пористый газодиффузионный анод из металлического  $Ni$ , серебряный электрод сравнения в полупроницаемом корундовом чехле. Электролитная мембрана представляла собой микропористую пластину из  $\gamma LiAlO_2$ , пропитанную расплавленным  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролитом.

Исследуемые катодные материалы, в общем случае, проявляли разную смачиваемость электролитом, а изготовленные из них пористые электроды различались морфологией и, соответственно, характеризовались разной оптимальной степенью заполнения электролитом. Поэтому, чтобы иметь возможность более корректного сравнения кинетического поведения электродных материалов между собой, для каждого материала проводился предварительный эксперимент по определению оптимальной степени заполнения ячейки электролитом. При этом степень заполнения определялась как отношение объема порового пространства электролитной матрицы к общему объему добавленного электролита. Часть электролита, заведомо недостаточная для заполнения электродов, добавлялась при первоначальной сборке ячейки, в виде компонента шликера матричного электролита и в виде отдельных электролитных пластин. А остальная часть добавлялась порциями в виде гранул, которые помещались в ячейку через специальную трубку уже после проведения технологического отжига и выхода ячейки на рабочую температуру. При этом на ячейке поддерживался потенциостатический режим 0.75 В. После каждой добавки электролита и выдержки до установления стационарного состояния записывалась величина электрического тока. На рисунке 2.5 представлены характерные зависимости плотности тока от степени заполнения. Можно отметить, что область оптимальных степеней заполнения для электрода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  несколько шире и смещена в сторону меньших значений по сравнению с  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ . Такое же поведение было характерно и для других исследованных перовскитоподобных материалов, хотя и отличавшееся величиной максимального тока.

При проведении эксперимента в анодное пространство подавалась топливная газовая смесь 72.8 %  $H_2$  – 18.2 %  $CO_2$  – 9 %  $H_2O$  с расходом 0.06 – 0.08 л/ч на 1 см<sup>2</sup> геометрической площади анода. Состав катодной газовой смеси  $Ar - CO_2 - O_2$  варьировался в соответствии с задачами эксперимента, а расход подбирался достаточно большим, что бы можно было пренебречь изменением состава газовой смеси вдоль газовых каналов в результате протекания электродного процесса.

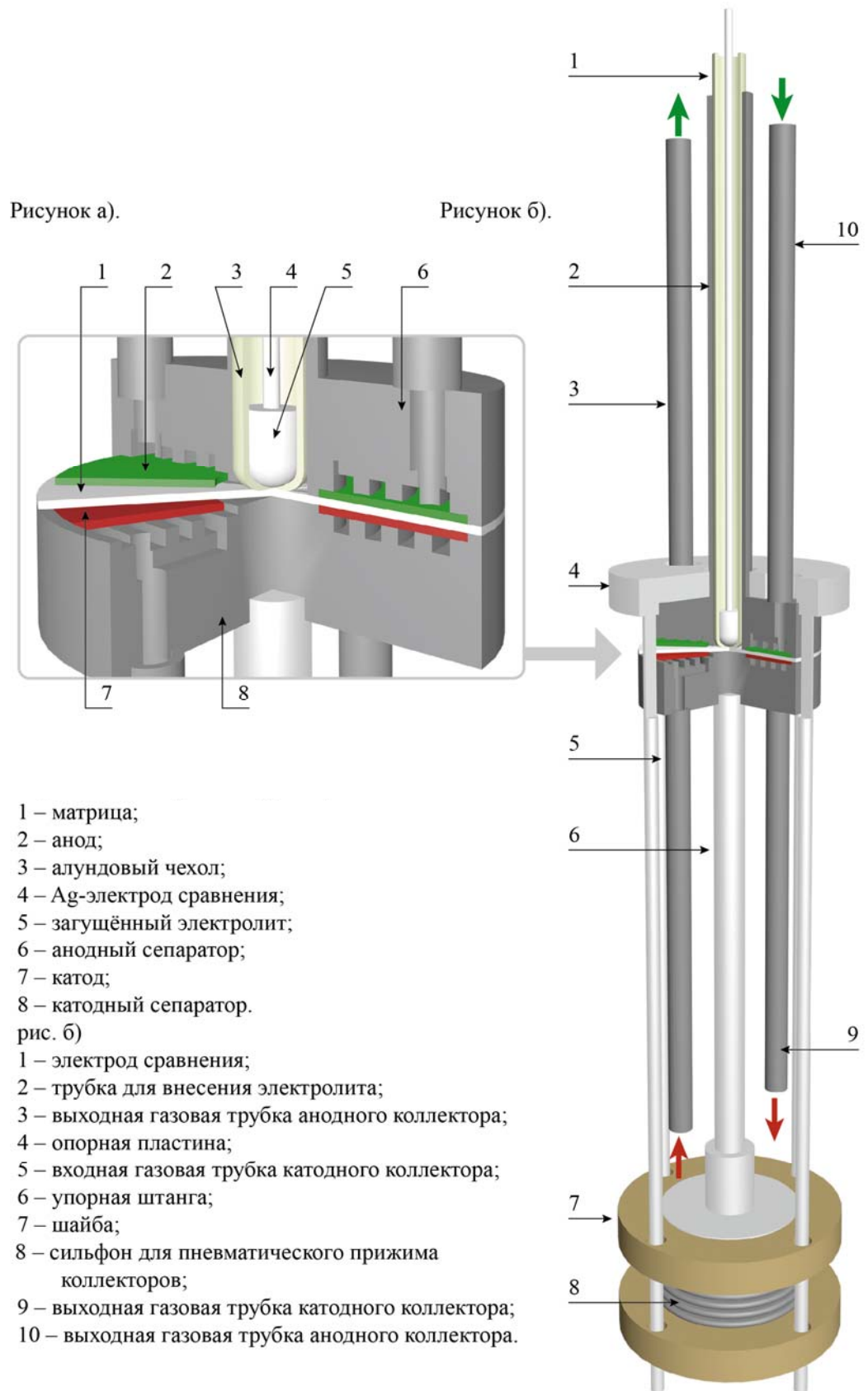


Рис. 2.4 Электрохимическая ячейка для исследования пористых газодиффузионных электродов

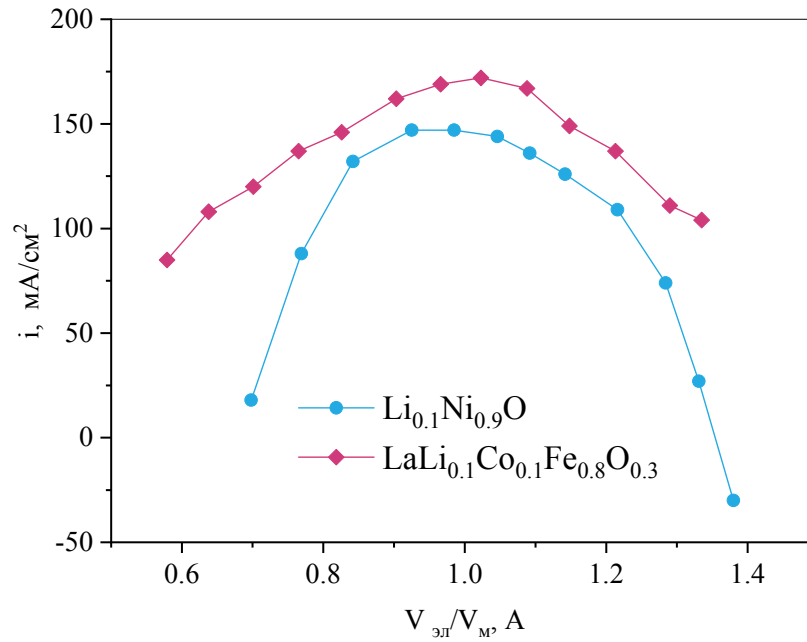


Рис. 2.5 Зависимость плотности тока от степени заполнения матрицы электролитом при постоянном напряжении на ячейке 0.75 В и температуре 923 К

Основным электрохимическим методом исследования пористых газодиффузионных катодов являлась вольтамперометрия, снимаемая в стационарном гальваностатическом режиме. После каждой ступени тока ячейка выдерживалась в течение 20 – 30 минут до установления стационарного состояния, после чего записывались значения потенциалов. В качестве вспомогательных электрохимических методов, для определения омического падения потенциала были задействованы методы гальваностатического отключения и спектроскопии электрохимического импеданса. Измерения проводились с использованием электрохимической рабочей станции Solartron CellTest System 1470E.

### ГЛАВА 3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА Au ЭЛЕКТРОДЕ

#### 3.1. Химические равновесия в системе $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ (ж) – $(O_2 + CO_2)$ (г)

Для расчета фазовых равновесий и определения концентраций основных электроактивных частиц в системе газ (смесь  $O_2$  и  $CO_2$ ) – расплав  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  был использован метод термодинамического моделирования с привлечением программы АСТРА [151]. Методика расчета приведена в [152]. Расплав рассматривался как ассоциированный жидкий раствор, понимая под его компонентами образовавшиеся в результате химических взаимодействий ассоциаты (кластеры) различного состава, в которых энергия связи между частицами значительно превышает энергию связи между комплексами. При этом предполагалось, что термодинамические свойства кластеров описываются термодинамическими функциями соответствующих индивидуальных соединений с учетом поправок, связанных с температурной зависимостью теплового эффекта при их плавлении, а основной вклад в энергию смешения при образовании эвтектики  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  вносят  $Li_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  [152, 153].

Основные отличия реализованного варианта расчетов от [152] заключаются в следующем. Во-первых, была учтена возможность образования в расплаве комплексов  $[LiKCO_3]$ . Для этого были рассчитаны приведенная энергия Гиббса  $\Phi_{LiKCO_3}^0(x)$  и энтальпия образования данного соединения  $\Delta_f H_0^0$  при  $T = 0$  К. Чтобы их определить, были использованы данные об энергии плавления и энергии образования  $LiKCO_3$ , приведенные в [153], а также экспериментальные данные [154]. Было найдено, что  $\Delta_f H_0^0 = -1189$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а приведенная энергия Гиббса имеет следующий вид:

$$\Phi_{LiKCO_3}^0(x) = 584.4 + 186.9 \ln x + 4.589 x^{-1}, \quad (3.1)$$

где  $x = T \cdot 10^{-4}$  К. Выражение справедливо в интервале температур 778 – 1200 К. При расчете равновесной концентрации компонентов в расплаве в эту функцию вносилась поправка, связанная с температурной зависимостью теплового эффекта при плавлении  $LiKCO_3$ . Во-вторых, так как использованная методика не позволяла



непосредственно рассчитать концентрацию растворенного в расплаве  $O_2$ , то для ее оценки использовались экспериментальные данные об общей растворимости кислорода. Согласно [155], концентрация  $O_2$  и  $CO_2$ , растворенных в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , может быть рассчитана по закону Генри:

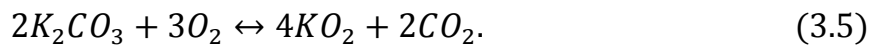
$$C_i = k_{h(i)}(T)p_i, \quad (3.2)$$

где  $i = O_2$  или  $CO_2$ ,  $p_i$  – парциальное давление соответствующего газа в насыщающей расплав газовой смеси,

$$k_{h(i)} = k_{h0(i)} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (3.3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $k_{h0(O_2)} = 1465$  моль·м<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup> и  $E_{O_2} = 63.098$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $O_2$ ,  $k_{h0(CO_2)} = 17.31$  моль·м<sup>-3</sup>·атм<sup>-1</sup> и  $E_{CO_2} = 3.031$  кДж·моль<sup>-1</sup> для  $CO_2$ .

Поглощенный расплавом кислород не только физически растворяется в нем, но и частично взаимодействует с карбонатами, образуя новые компоненты. Результаты расчета равновесного состава расплава показали, что наличие в нем пероксидных  $O_2^{2-}$  и супероксидных  $O_2^-$  ионов связано исключительно с образованием и диссоциацией соответственно комплексов пероксида лития  $[Li_2O_2]$  и супероксида калия  $[KO_2]$ :



Чтобы найти концентрацию физически растворенного в расплаве  $O_2$ , были рассчитаны концентрации  $[Li_2O_2]$  и  $[KO_2]$  (соответственно концентрации ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$ ) и вычтены из общей концентрации поглощенного расплавом кислорода. Помимо ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$  в расплаве также присутствуют оксидные  $O^{2-}$  ионы. Концентрация последних определяется константой равновесия реакции диссоциации карбонатного иона:



и зависит от парциального давления углекислого газа  $P_{CO_2}$  в газовой смеси.

Концентрацию растворенного в расплаве  $CO_2$  рассчитывали непосредственно по формулам (3.2) и (3.3).

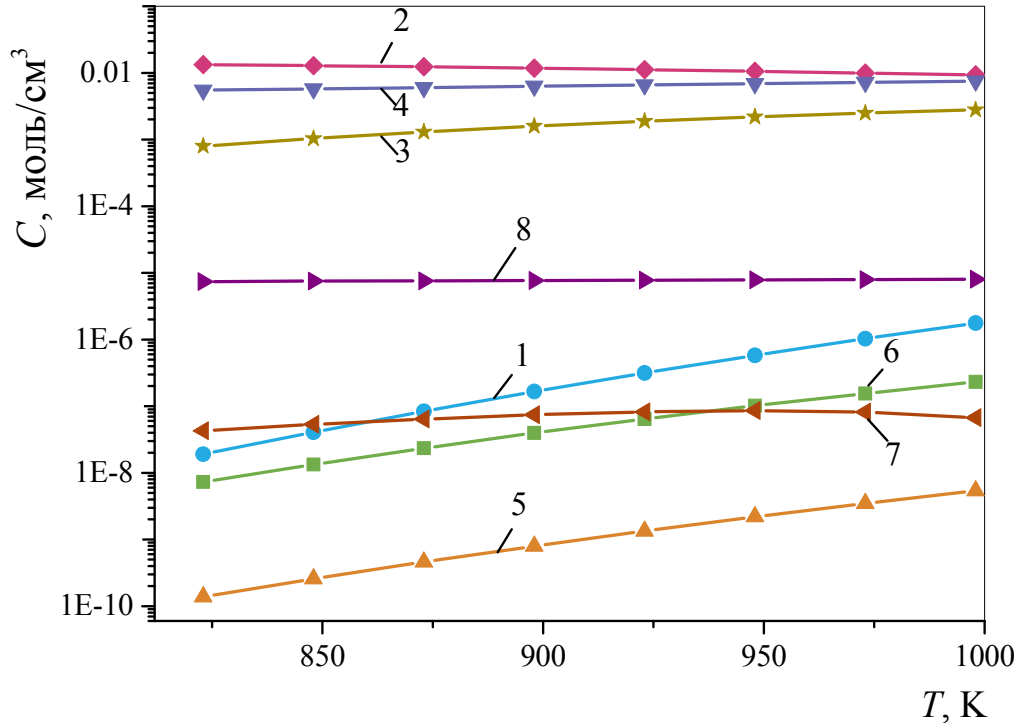


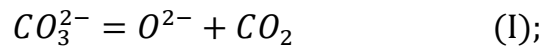
Рис. 3.1 Температурные зависимости равновесной концентрации основных компонентов расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$ : 1 -  $Li_2O$ , 2 -  $LiKCO_3$ , 3 -  $K_2CO_3$ , 4 -  $Li_2CO_3$ , 5 -  $Li_2O_2$ , 6 -  $KO_2$ , 7 -  $O_2$ , 8 -  $CO_2$

На рисунке 3.1 приведены результаты расчета равновесной концентрации ( $C$ ) компонентов расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$ . Основными компонентами расплава являются кластеры  $[LiKCO_3]$ ,  $[Li_2CO_3]$  и  $[K_2CO_3]$ . Наряду с ними, в расплаве присутствуют растворенные в нем  $O_2$  и  $CO_2$ , а также кластеры  $[Li_2O]$ ,  $[Li_2O_2]$  и  $[KO_2]$ , которые диссоциируют и образуют, соответственно, оксидные, супероксидные и пероксидные ионы. Во всем рассмотренном температурном интервале концентрация ионов  $O_2^{2-}$  на 2 – 3 порядка меньше, чем концентрация оксидных и супероксидных ионов. Это согласуется с данными [152]. Концентрация растворенного  $O_2$  в интервале температур 810 – 1000 К несколько меньше.

### 3.2. Численное моделирование восстановления кислорода на Au электроде в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите

#### 3.2.1. Кинетическая модель восстановления кислорода в расплавленном карбонатном электролите

Химические равновесия между кислородсодержащими частицами  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  и  $O^{2-}$  в расплавленном карбонатном электролите могут быть описаны системой уравнений:



Константы равновесия реакций (3.7) зависят от состава электролита и температуры. Константы были рассчитаны термодинамически [152] и для расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  при 923 К составили  $K_I = 2.24 \times 10^{-6}$ ,  $K_{II} = 0.287$  и  $K_{III} = 914$ . При расчете констант концентрации компонентов в жидкой фазе задавались в единицах мольных долей, а в газовой фазе в единицах долей атмосферы. Концентрации растворенных в электролите молекулярных форм  $O_2$  и  $CO_2$  полагались подчиняющимися закону Генри. Были взяты литературные данные величин констант Генри  $O_2$   $k_{h(O_2)} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ атм}^{-1}$  и  $CO_2$   $k_{h(CO_2)} = 1 \times 10^{-3} \text{ атм}^{-1}$ . Используя приведенные выше константы, концентрации всех кислород содержащих частиц, растворенных в электролите, могут быть рассчитаны следующим образом:

$$c_0(CO_3^{2-}) = 1 / V_m,$$

$$c_0(O_2) = k_{h(O_2)} P_{(O_2)} / V_m,$$

$$c_0(CO_2) = k_{h(CO_2)} P_{(CO_2)} / V_m,$$

$$c_0(O^{2-}) = K_I P_{(CO_2)} / V_m, \quad (3.8)$$

$$c_0(O_2^{2-}) = c_0(O^{2-})P_{O_2}^{1/2} / (K_{II}K_{III})^{1/2},$$

$$c_0(O_2^-) = [c_0(O_2^{2-})P_{O_2}/(K_{III}V_m)]^{1/2},$$

где  $c(j)$  – молярная концентрация компонента, моль/см<sup>3</sup>;  $P(j)$  – парциальное давление компонента в газовой фазе, атм;  $V_m$  – мольный объем раствора, который для разбавленных растворов должен совпадать с мольным объемом расплавленного карбонатного электролита (50.8 см<sup>3</sup>/моль при 923 К).

При моделировании кинетики восстановления кислорода на золотом электроде, суммарная реакция



разбивалась на четыре последовательные одноэлектронные реакции



которые протекают одновременно с химическими реакциями (3.7) в электролите. Частица  $(O^-)$  в уравнениях (3.12) и (3.13) полагается адсорбированной на поверхности электрода.

Запишем кинетические уравнения электрохимических реакций (3.10) – (3.13), учитывая конечность скорости гетерогенного переноса заряда, явления адсорбции-десорбции на поверхности электрода, диффузионный подвод реагентов к поверхности электрода, отвод продуктов реакции от поверхности электрода и гомогенные химические реакции (3.7). Транспортные уравнения для кислородсодержащих частиц, растворенных в электролите, будут иметь вид:

$$\frac{\partial c(O_2)}{\partial t} = D(O_2) \frac{\partial^2 c(O_2)}{\partial z^2} + k_1 \frac{c^2(O_2^-)}{c(O_2^{2-})} - k_2 c(O_2), \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(O_2^-)}{\partial t} = D(O_2^-) \frac{\partial^2 c(O_2^-)}{\partial z^2} + k_3 c^{1/2}(O_2) c^{1/2}(O_2^{2-}) + k_5 \frac{c^{3/2}(O_2^{2-})}{c(O_2^{2-})} \\ - (k_4 + k_6) c(O_2^-), \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(O_2^{2-})}{\partial t} = D(O_2^{2-}) \frac{\partial^2 c(O_2^{2-})}{\partial z^2} + k_7 \frac{c^2(O_2^2)}{c(O_2)} + k_9 c^{2/3}(O_2^-) c^{2/3}(O_2^{2-}) \\ - (k_8 + k_{10}) c(O_2^{2-}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(O^{2-})}{\partial t} = D(O^{2-}) \frac{\partial^2 c(O^{2-})}{\partial z^2} + k_{11} \frac{c^{3/2}(O_2^{2-})}{c(O_2^-)} + k_{13} \frac{c(CO_3^{2-})}{c(CO_2)} \\ - (k_{12} + k_{14}) c(O^{2-}), \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial c(CO_2)}{\partial t} = D(CO_2) \frac{\partial^2 c(CO_2)}{\partial z^2} + k_{15} \frac{c(CO_3^{2-})}{c(O^{2-})} - k_{16} c(CO_2), \quad (3.18)$$

где  $z$  – координата перпендикулярная границе раздела электрод / электролит и направленная в сторону объема электролита. Константы  $k_1 - k_{16}$  связаны между собой следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{k_4}{k_3}\right)^2 = \frac{k_7}{k_8} = k_h(O_2) K_{III}, \\ \left(\frac{k_5}{k_6}\right)^2 = \left(\frac{k_{10}}{k_9}\right)^3 = \left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\right)^2 = \frac{K_{II}}{V_m}, \\ \frac{k_{13}}{k_{14}} = \frac{k_{15}}{k_{16}} = k_h(CO_2) \frac{K_I}{V_m}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

При проведении расчетов, чтобы равновесие между кислородсодержащими частицами в приэлектродном слое не нарушалось, величины констант  $k_1 - k_{16}$  должны быть большими. Однако слишком большие значения констант могут приводить к неустойчивости численного решения при использованной схеме дискретизации. Как компромисс, значения всех четных констант принимали равными  $5 \times 10^7$ , а значения всех нечетных рассчитывались по соотношениям (3.19). Коэффициенты диффузии всех частиц принимали равными  $1 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Теперь запишем парциальные электрические токи электродных реакций (3.10) – (3.13):

$$i_1 = i_{01} p(O_2)^{(4-\alpha_1)/4} p(CO_2)^{-\alpha_1/2} \left[ \frac{c_s(O_2)}{c_0(O_2)} \exp\left(\frac{\alpha_1 \eta}{b_0}\right) - \frac{c_s(O_2^-)}{c_0(O_2^-)} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_1)\eta}{b_0}\right) \right], \quad (3.20)$$

$$i_2 = i_{02} p(O_2)^{(3-\alpha_2)/4} p(CO_2)^{-(1+\alpha_2)/2} \left[ \frac{c_s(O_2^-)}{c_0(O_2^-)} \exp\left(\frac{\alpha_2 \eta}{b_0}\right) - \frac{c_s(O_2^{2-})}{c_0(O_2^{2-})} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_2)\eta}{b_0}\right) \right], \quad (3.21)$$

$$i_3 = i_{03} p(O_2)^{(2-\alpha_3)/4} p(CO_2)^{-(2+\alpha_3)/2} \left[ \frac{1-x}{1-x_0} \frac{c_s(O_2^{2-})}{c_0(O_2^{2-})} \exp\left(\frac{\alpha_3 \eta}{b_0}\right) - \frac{x}{x_0} \frac{c_s(O_2^-)}{c_0(O_2^-)} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_3)\eta}{b_0}\right) \right], \quad (3.22)$$

$$i_4 = i_{04} p(O_2)^{(1-\alpha_4)/4} p(CO_2)^{-(1+\alpha_4)/2} \left[ \frac{x}{x_0} \exp\left(\frac{\alpha_4 \eta}{b_0}\right) - \frac{1-x}{1-x_0} \frac{c_s(O_2^{2-})}{c_0(O_2^{2-})} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_4)\eta}{b_0}\right) \right], \quad (3.23)$$

где  $\eta$  – перенапряжение, принимается положительным по знаку и отсчитывается от равновесного потенциала при заданных значениях  $p(O_2)$  и  $p(CO_2)$ ;  $x$  – концентрация адсорбированных частиц на электродной поверхности, отнесенная к числу молей адсорбированных частиц в монослое;  $b_0 = RT / nF$ ;  $i_{01} - i_{04}$  – парциальные токи обмена; 0 и s обозначают объемные и поверхностные концентрации соответственно;  $\alpha$  – коэффициент переноса; остальные символы использованы в своих обычных значениях. Рядом исследователей была выявлена адсорбционная стадия при восстановлении кислорода на золотом электроде в расплавленных электролитах  $(Li_{0.53}Na_{0.47})CO_3$  при атмосферном давлении [156] и  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  при давлении 5 атм [115]. Однако, в абсолютном большинстве исследований, в данном, в том числе,

адсорбционная стадия в  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  электролите при атмосферном давлении не была выявлена. Соответственно, учитывая низкую адсорбцию кислорода на золоте в карбонатном расплаве, равновесная степень покрытия поверхности электрода  $x_0$  частицами  $O^-$  была взята низкой, равной 0.01 монослоя, а поверхностная плотность монослоя была оценена как  $4 \times 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup>. Коэффициенты переноса  $\alpha_1 - \alpha_4$  принимали равными 0.5.

Теперь запишем граничные условия для уравнений переноса (3.14) – (3.18) и уравнения общего баланса по веществу и заряду:

$$FD(O_2) \frac{dc(O_2)}{dz_{z=0}} = i_1, \quad (3.24)$$

$$FD(O_2^-) \frac{dc(O_2^-)}{dz_{z=0}} = i_2, \quad (3.25)$$

$$FD(O_2^{2-}) \frac{dc(O_2^{2-})}{dz_{z=0}} = i_3, \quad (3.26)$$

$$-FD(O^{2-}) \frac{dc(O^{2-})}{dz_{z=0}} = i_3 + i_4, \quad (3.27)$$

$$FD(CO_2) \frac{dc(CO_2)}{dz_{z=0}} = 0, \quad (3.28)$$

$$C_{al} \frac{dc}{dt} = i - i_f, \quad (3.29)$$

$$i_f = i_1 + i_2 + i_3 + i_4 \quad (3.30)$$

$$FN \frac{dx}{dt} = i_3 - i_4, \quad (3.31)$$

$$-r_p \frac{di}{dt} = i \left( \frac{1}{C_{al}} + \frac{1}{C_p} \right) - \frac{i_f}{C_{al}}, \quad (3.32)$$

где  $N$  – количество адсорбированных частиц  $O^-$  в монослое, моль/см<sup>2</sup>. Уравнение (3.32) определяет условия выведения электрохимической системы из равновесия.

Здесь,  $C_{dl}$  – емкость двойного слоя, а  $r_p$  и  $C_p$  определяют параметры экспериментальной установки – сопротивление и разрядную емкость, соответственно, использованной для проведения кулоностатического эксперимента.

Система уравнений (3.14) – (3.32) решалась методом конечных разностей при заданных начальных и граничных условиях. Была использована разностная схема Кранка – Николсона [157] с постоянным шагом дискретизации по пространственной и временной координате. Шаг по времени выбирался достаточно малым, чтобы обеспечить устойчивость численного решения. Полученная система линейных уравнений решалась методом прогонки.

### 3.2.2. Численное моделирование кулоностатического отклика при восстановлении кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите

Предложенная в разделе 3.2.1 кинетическая модель была использована для моделирования кулоностатического отклика при восстановлении кислорода на золотом электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  расплавленном электролите в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$  при 923 К. Результаты численного моделирования сопоставлялись с результатами натурального эксперимента. Основным подгоночным параметром служила величина общей плотности тока обмена суммарной электродной реакции, которая являлась комбинацией парциальных токов обмена  $i_{01} - i_{04}$  электродных стадий (3.10) – (3.13). Предполагалось, что при заданных температуре и парциальных давлениях реагентов относительные величины парциальных токов обмена пропорциональны равновесным концентрациям реагентов,  $i_0 \sim kc_0$  при условии, что константы переноса заряда  $k$  сопоставимы. Исходя из этого, начальные подгоночные значения парциальных токов обмена были взяты как  $i_{01} = 20$ ,  $i_{02} = 70$ ,  $i_{03} = 3$  и  $i_{04} = 20$  мА/см<sup>2</sup>.

Полученные методом численного моделирования временные зависимости перенапряжения хорошо совпали с экспериментальными данными при варьировании величины разрядной емкости  $C_p$  (Рис. 3.2), что свидетельствует в пользу адекватности предложенной кинетической модели. По мере возрастания разрядной емкости, отклонение электродной системы от равновесия, выраженное изменением



электродного потенциала, закономерно возрастает. Так же возрастает общий фарадеевский и парциальные  $i_1 - i_4$  токи (Рис. 3.3). Причем парциальный ток реакции (3.11) во всех случаях остается доминирующим. Подгонка модели по экспериментальным данным дает суммарную плотность тока обмена  $83 \text{ mA/cm}^2$  из расчета на одноэлектронную электродную реакцию. Этот ток обмена является суммой парциальных токов обмена электродных стадий (3.10) – (3.13). Его величина несколько превышает обычно приводимые в литературе значения (таб. 1.9), что, вероятно, связано с трудностью разделения вкладов стадий переноса заряда и диффузии при обработке экспериментальных данных, полученных на золотом электроде, поскольку уже на временах порядка  $10^{-6} \text{ c}$  вклад диффузионного сопротивления существенен. При пересчете на трёхэлектронную электродную реакцию, то есть, предполагая супероксидный механизм, суммарная величина плотности тока обмена составляет  $28 \text{ mA/cm}^2$ .

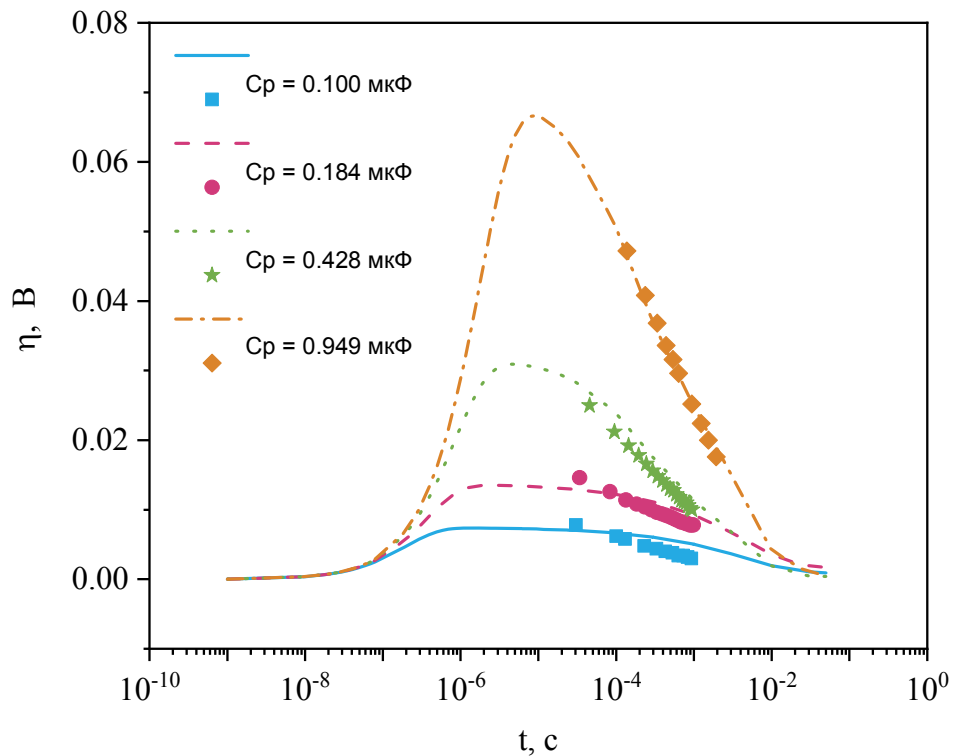


Рис. 3.2 Кулоностатический отклик при восстановлении кислорода на золотом электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  расплавленном электролите при 923 К: символы – экспериментальные данные; линии – данные численного моделирования

Временные зависимости парциальных токов (Рис. 3.3) имеют максимум,

расположенный в диапазоне  $10^{-7} - 10^{-5}$  с. Положение максимума зависит от величины отклонения электродной системы от равновесия. Похожие зависимости с экстремумом характерны и для концентраций кислородсодержащих частиц (Рис. 3.4). Только в этом случае максимальное отклонение от равновесных значений смещено в сторону больших времен  $10^{-5} - 10^{-4}$  с. Концентрации молекулярного кислорода, являющегося реагентом, и иона кислорода, являющегося продуктом реакции, отклоняются только в одну сторону – отрицательную и положительную, соответственно. Тогда как концентрации пероксидных и супероксидных ионов, являющихся промежуточными продуктами реакции, могут отклоняться как в положительную, так и в отрицательную сторону, в зависимости от величины приложенного импульса заряда. Согласно термодинамическим расчетам [152], при использованных условиях эксперимента равновесная концентрация  $O_2^-$  в пятьдесят раз превышает концентрацию  $O_2^{2-}$ . В результате чего численное моделирование дает значительно отличающиеся величины парциальных токов  $i_2$  и  $i_3$  и, соответственно, пересыщение приэлектродного слоя ионами супероксида (Рис. 3.4 б). Это пересыщение должно частично нейтрализоваться по мере того, как равновесие химических реакций (3.7) смещается в ответ на избыток пероксидных ионов. Участие в этом процессе реакции (3.7), по-видимому, может объяснить относительно большое снижение концентрации молекулярного кислорода в приэлектродном слое, которое больше, чем можно было ожидать при влиянии только электродной реакции (3.10).

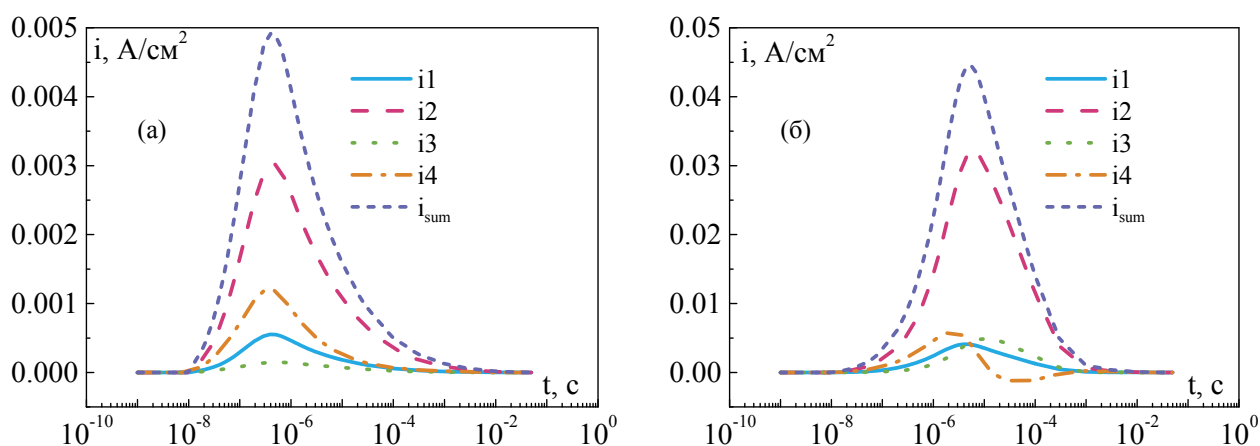


Рис. 3.3 Временные зависимости суммарного  $i_{sum}$  и парциальных токов  $i_1 - i_4$  при значениях  $C_p$ : (а) 0.1 мкФ; (б) 0.949 мкФ

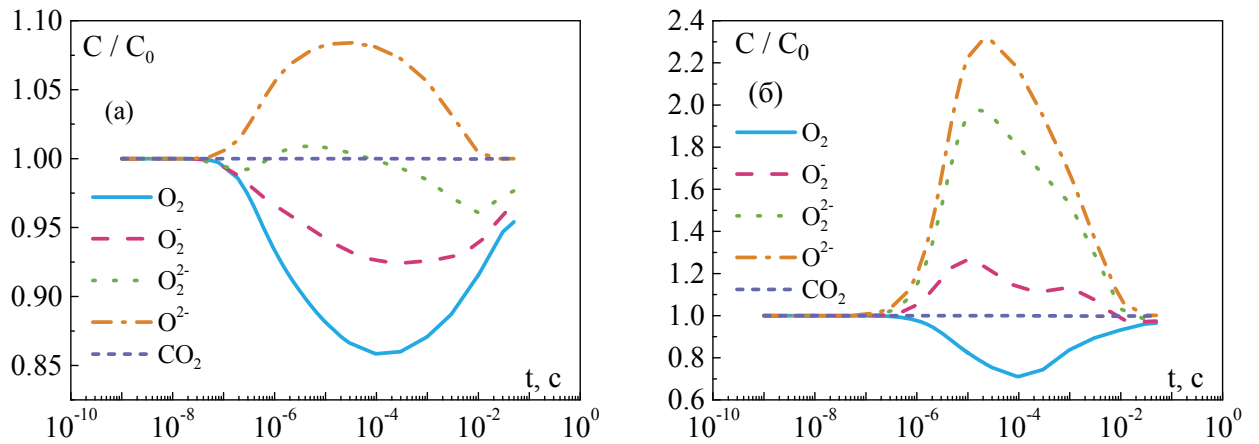


Рис. 3.4 Временные зависимости поверхностных ( $z = 0$ ) относительных концентраций кислородсодержащих частиц при значениях  $C_p$ : (а) 0.1 мкФ; (б) 0.949 мкФ

Представляет интерес вопрос – сохраняется ли неизменным равновесное распределение кислородсодержащих частиц в приэлектродном слое, а также их суммарное потребление при протекании электродного процесса при выбранном наборе констант  $k_1 - k_{16}$ . Если равновесие между кислородсодержащими частицами в приэлектродном слое сохраняется, тогда, в соответствии с реакциями (3.7), должны оставаться постоянными нижеприведенные произведения концентраций. Если использовать относительные концентрации, отнесенные, например, к величинам равновесных концентраций, тогда значения произведений, соответствующие равновесному состоянию, будут равны единице:

$$f(c_j)_1 = c(O^{2-})c(CO_2), \quad (3.33)$$

$$f(c_j)_2 = c^2(O_2^-)c^2(O^{2-})/c^3(O_2^{2-}), \quad (3.34)$$

$$f(c_j)_3 = c(O_2)c(O_2^{2-})/c^2(O_2^-). \quad (3.35)$$

Относительное отклонение произведения  $f(c_j)_3$ , которое определяет баланс окисленных форм кислорода  $O_2$ ,  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ , при использованных значениях констант  $k_1 - k_{16}$  не превышает 4 % даже при больших величинах кулоностатического импульса (Рис. 3.5в). Отклонение увеличивается в случае произведений

$f(c_j)_1$  и  $f(c_j)_2$ , которые включают концентрацию ионов  $O^{2-}$  (Рис. 3.5, а и б). Отклонение произведения  $f(c_j)_1$  на малых временах при больших величинах кулоностатического импульса превышает 100 %. При этом, как было ранее показано (Рис. 3.4), концентрация  $CO_2$  в приэлектродном слое изменяется незначительно. Следовательно, отклонение произведения  $f(c_j)_1$  от единицы связано не с диффузионными затруднениями доставки  $CO_2$  в зону реакции, а с нарушением равновесия реакции (3.7), то есть с замедленной рекомбинацией ионов  $O^{2-}$  и  $CO_2$  с образованием  $CO_3^{2-}$ . Это заключение согласуется с экспериментальными наблюдениями других авторов [158].

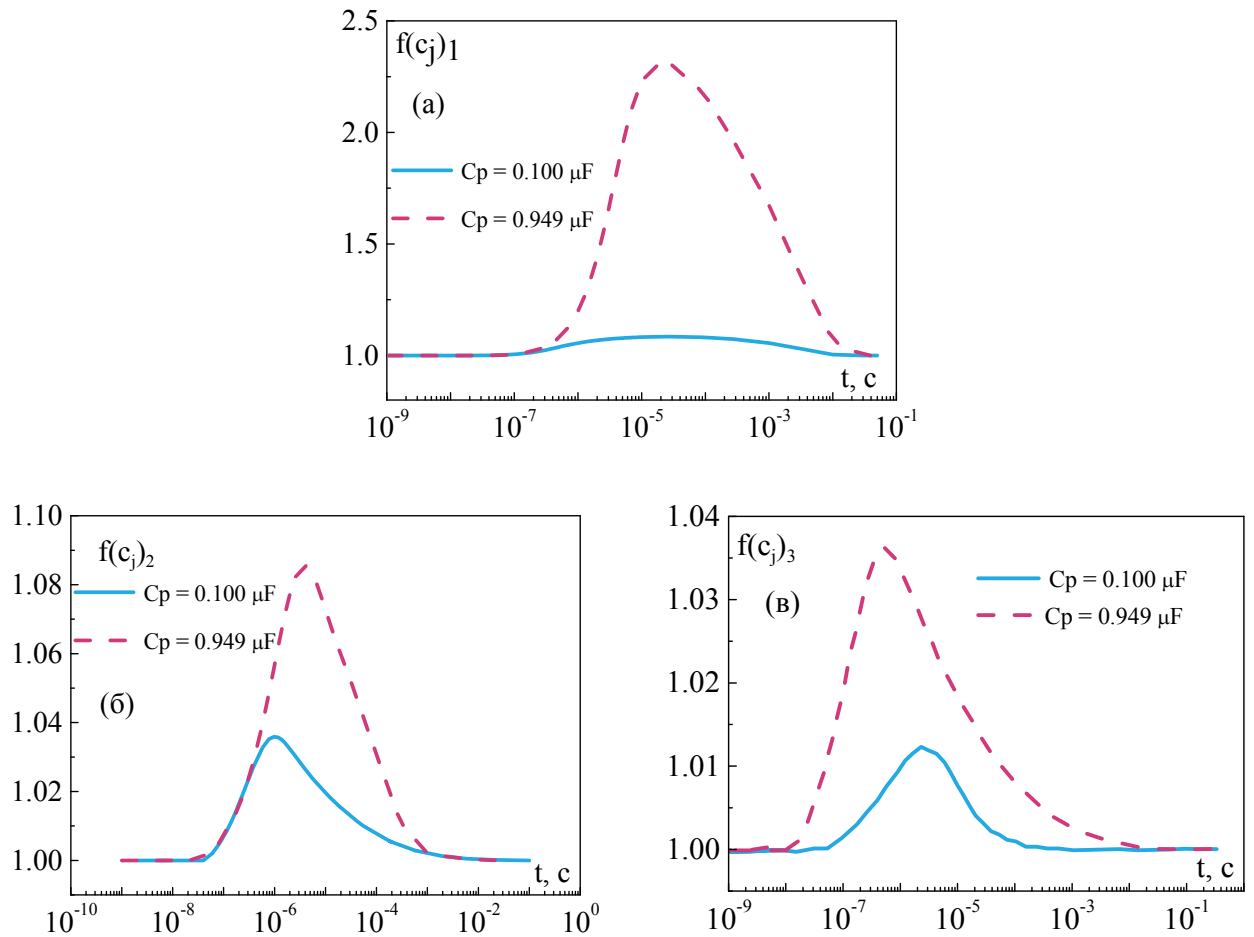


Рис. 3.5 Временные зависимости произведений поверхностных ( $z = 0$ ) концентраций кислородсодержащих частиц: (а)  $f(c_j)_1$ ; (б)  $f(c_j)_2$ ;  $f(c_j)_3$

Отклонение произведений концентраций от единицы уменьшается с увеличением временного масштаба эксперимента и расстояния от электрода вдоль

оси  $z$ . Изменение концентраций электроактивных кислородсодержащих частиц в приэлектродном пространстве при протекании электродного процесса приводит к изменению нернстовского потенциала системы, который может быть выражен в соответствии с уравнениями электродных реакций (3.10) – (3.13). Анализ отклонений концентраций кислородсодержащих частиц от равновесия (Рис. 3.4) показывает, что наибольший вклад в изменение нернстовского потенциала должно вносить изменение концентраций  $O^{2-}$  и  $O_2^{2-}$ . Этот вклад может в некоторой степени меняться при изменении временной шкалы эксперимента.

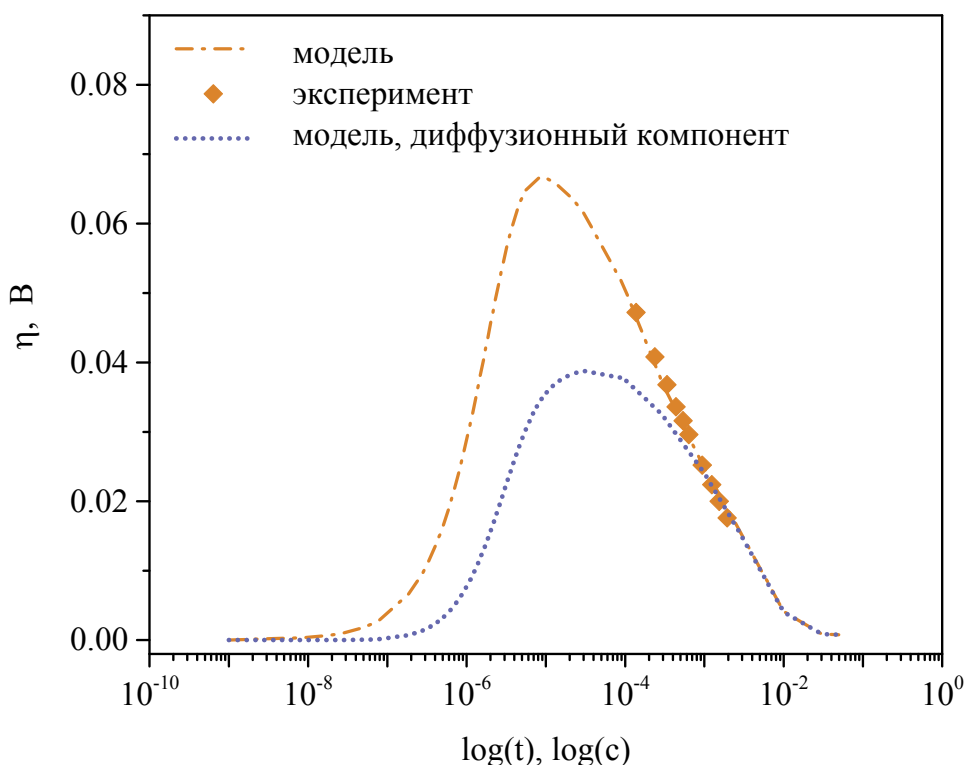


Рис. 3.6 Кулоностабильный отклик при восстановлении кислорода на золотом электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  расплавленном электролите при 923 К,  $C_p = 0.949$  мкФ

Представляет интерес оценить соотношение активационного и диффузионного вклада в общее электродное перенапряжение (Рис. 3.6). Как видно из рисунка, уже начиная с  $10^{-6}$  с вклад диффузионного компонента перенапряжения в общее электродное перенапряжение значителен, а начиная с  $10^{-3}$  с, электродный процесс полностью протекает под диффузионным контролем. В общем случае, вклад диффузионного компонента возрастает с увеличением температуры и уменьшением парциального давления углекислого газа. Таким образом, следует внимательно

подходить к разделению диффузионного и активационного вкладов в кинетику восстановления кислорода на золотом электроде. Этой сложностью, в частности, по нашему мнению, объясняются иногда приводимые в литературе заниженные величины токов обмена (таб. 1.9). По мнению ряда авторов [159, 160] определение токов обмена в отдельных случаях рассматриваемой электрохимической системы принципиально невозможно электрохимическими методами с использованием макроэлектродов.

### **3.3. Определение кинетических параметров и механизма восстановления кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите кулоностатическим методом**

Рассмотренный в разделе 3.2 подход к анализу электродной кинетики методом численного моделирования обладает важными преимуществами – возможностью анализировать сложные электродные процессы с минимальным количеством упрощений рассматриваемого механизма и возможностью оперировать с нелинейной областью зависимости ток – напряжение. Однако регрессионный анализ экспериментальных данных с использованием данного подхода крайне требователен к вычислительным ресурсам. Поэтому важный практический интерес представляет анализ экспериментальных данных с использованием аналитических решений рассмотренной в разделе 3.2 кинетической модели. При выводе этих решений, во-первых были сделаны обычные для околоравновесных релаксационных методов допущения, перечисленные в разделе 2.5.3, во-вторых были сделаны допущения, упрощающие предполагаемый механизм электродного процесса, которые будут рассмотрены ниже.

#### **3.3.1. Метод расчета кинетических параметров электродной реакции**

Кулоностатическим методом при небольших отклонениях от равновесия определялись следующие параметры электродного процесса: константа Варбурга, характеризующая сопротивление гомогенного переноса реагентов и продуктов реакции; сопротивление гетерогенной стадии переноса заряда; емкость двойного

электрического слоя. На основании анализа зависимостей этих параметров от парциального давления кислорода и углекислого газа определялись кажущиеся порядки реакции, делались предположения о доминирующем механизме электродной реакции и рассчитывались плотности тока обмена.

В случае восстановления электроактивных частиц одного сорта константа Варбурга имеет следующий вид [161]:

$$W = \frac{RT}{2^{1/2}n^2F^2} \left( \frac{1}{C_O D_O^{1/2}} + \frac{1}{C_R D_R^{1/2}} \right), \quad (3.36)$$

где  $n$  – число электронов,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – число Фарадея,  $C_O$  и  $C_R$  – равновесные концентрации, соответственно, окисленной и восстановленной форм,  $D_O$  и  $D_R$  – коэффициенты диффузии этих частиц. Поскольку в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  концентрация восстановленного вещества (ионов  $CO_3^{2-}$ ) во много раз больше, чем концентрация различных кислородных частиц, то вторым слагаемым в формуле (3.36) можно пренебречь [111]. Это упрощает формулу (3.36). Однако приведенные на рисунке 3.1 результаты показывают, что в расплаве присутствуют три сорта электроактивных частиц:  $O_2$ ,  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ , каждая из которых может участвовать в электродной реакции, внося свой вклад в константу Варбурга. Чтобы оценить ее величину, мы предположили, что процессы с участием указанных частиц происходят одновременно (параллельно) и независимо друг от друга. В этом случае можно ввести эффективную константу Варбурга

$$W_{eff}^{-1} = \sum_{i=1}^3 W_i^{-1}, \quad (3.37)$$

где  $W_i$  – константа Варбурга частиц сорта  $i$ .

Второе допущение, сделанное при расчете константы Варбурга, заключалось в том, что коэффициенты диффузии ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$  в расплаве во всем рассмотренном интервале температур и концентраций частиц равны коэффициенту диффузии молекул  $O_2$ . Это было связано с отсутствием в литературе соответствующих данных для ионов  $O_2^{2-}$  и  $O_2^-$ . С учетом этих замечаний, соотношение (3.37) может быть переписано в виде

$$W_{eff}^{-1} \approx \frac{(2D)^{\frac{1}{2}} F^2}{RT} \sum_{i=1}^3 n_i^2 C_i, \quad (3.38)$$

где  $n_i$  – число электронов, переносимых частицами  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  или  $O_2$ ,  $C_i$  – концентрация соответствующих электроактивных частиц, а  $D$  – коэффициент диффузии молекул кислорода в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  [155]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (3.39)$$

где  $D_0 = 4.32 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E_D = 45.77$  кДж/моль.

Другой параметр, который получают в результате кулоностатических измерений, – это приходящееся на единицу площади поверхности электрода сопротивление стадии переноса заряда  $\theta$ . В случае электровосстановления частиц одного сорта оно связано с плотностью тока обмена  $i_0$  соотношением [161]

$$\theta = \frac{RT}{nFi_0}. \quad (3.40)$$

Если растворимость газов подчиняется закону Генри, то [155]

$$i_0 = i_0^0 p_{O_2}^\sigma p_{CO_2}^\tau, \quad (3.41)$$

где  $i_0^0$  – стандартный ток обмена,  $p_{O_2}$  и  $p_{CO_2}$  – парциальные давления соответственно  $O_2$  и  $CO_2$  в смеси,  $\sigma \equiv P_{k,O_2}$  и  $\tau \equiv P_{k,CO_2}$  – кажущиеся порядки реакции соответственно по  $O_2$  и  $CO_2$  [162]:

$$P_{k,i} = p_{k,i} - \alpha^* \frac{\nu_i}{n}. \quad (3.42)$$

Здесь  $i = O_2$  или  $CO_2$ ,  $p_{k,i}$  – истинный порядок реакции по компоненту  $i$ ,  $\nu_i$  и  $n$  – соответственно стехиометрический коэффициент вещества  $i$  и число электронов, переносимых в суммарной электродной реакции (при электровосстановлении различных форм кислорода  $n = 4$  [83]),  $\alpha^*$  – кажущийся коэффициент переноса:

$$\alpha^* = \frac{m}{\nu} + \mu\alpha, \quad (3.43)$$

где  $m$  – число быстрых электрохимических стадий предшествующих замедленной



стадии,  $\nu$  – стехиометрическое число,  $\mu$  – число переносимых в замедленной стадии электронов,  $\alpha$  – истинный коэффициент переноса. Соотношение (3.43) оказывается справедливым и при  $\mu = 0$ , то есть когда лимитирующей стадией является химическая (а не электрохимическая) реакция [163].

Если восстанавливаются частицы только одного сорта, соотношение (3.41) позволяет определить порядки реакций  $\sigma$  и  $\tau$  непосредственно по зависимостям  $\theta(P_{O_2})$  и  $\theta(P_{CO_2})$ . Ситуация усложняется, когда в расплаве присутствует несколько сортов электроактивных частиц ( $O_2$ ,  $O_2^-$  и  $O_2^{2-}$ ). Если можно пренебречь диффузией электроактивных частиц и, по-прежнему, считать, что реакции, в которых они участвуют, происходят независимо друг от друга, то можно ввести эффективное сопротивление

$$\theta_{eff}^{-1} = \sum_{i=1}^3 \theta_i^{-1}, \quad (3.44)$$

где  $\theta_i$  – сопротивление реакции, в которой участвуют только частицы сорта  $i$ . К сожалению, в литературе отсутствует необходимая информация о скоростях реакций с участием различных частиц в рассматриваемом температурном интервале. Это не позволяет провести оценку теоретического значения  $\theta_{eff}$ .

### 3.3.2. Анализ кулоностатического отклика электрохимической системы при наличии нескольких независимых путей реакции

Для определения параметров  $\theta$  и  $W$  на золотом электроде был использован кулоностатический метод [148]. При подключении к электрохимической ячейке в момент времени  $t = 0$  конденсатора емкости  $C_0$ , на обкладках которого сосредоточен заряд  $Q_0 = C_0 V_0$ , где  $V_0$  – зарядное напряжение конденсатора, релаксация напряжения за счет протекания электродного процесса (зависимость поляризации электрода  $\eta$  от времени  $t$ ) может быть описана выражением

$$\eta(t) = \frac{\eta_0}{b-a} [b \exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(at^{1/2}) - a \exp(b^2 t) \operatorname{erfc}(bt^{1/2})], \quad (3.45)$$

$$\text{где } a = \frac{\tau_d^{1/2} + (\tau_d - 4\tau_c)^{1/2}}{2\tau_c}, \quad b = \frac{\tau_d^{1/2} - (\tau_d - 4\tau_c)^{1/2}}{2\tau_c},$$

$$\eta_0 = \frac{Q_0}{C_{dl}}, \quad \tau_c = \theta C_{dl}, \quad \tau_d^{1/2} = \frac{RT C_{dl}}{n^2 F^2} \left[ \frac{1}{D_O^{1/2} C_O} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R} \right],$$

где  $\theta$  и  $C_{dl}$  – соответственно сопротивление стадии переноса заряда и емкость двойного слоя, которые приходятся на единицу площади поверхности электрода,  $C_O$  и  $C_R$  – равновесные концентрации, соответственно, окисленного и восстановленного веществ,  $D_O$  и  $D_R$  – коэффициенты диффузии этих веществ. Как уже было отмечено в комментарии к формуле (3.36), при исследовании эвтектического расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$  вторым слагаемым в выражении для  $\tau_d$  можно пренебречь [111]. Уравнение (3.45) справедливо при описании электродного процесса с участием в качестве реагента одного сорта частиц. Представляет интерес рассмотреть применимость данного выражения для описания смешанного электродного процесса с параллельным протеканием электродных реакций нескольких сортов электроактивных частиц.

Обычно электрохимическую ячейку, содержащую карбонатный электролит и электроды из  $Au$ , представляют эквивалентной электрической схемой (ячейка *Randles-Ershler*), которая включает в себя сопротивление электролита  $R_e$ , а также емкость двойного слоя  $C_{dl}$ , сопротивление  $\theta$  и диффузионное сопротивление  $z_d$  (Рис. 3.7, а) [161]. Для анализа отклика такой системы на импульсное воздействие удобно использовать преобразование Лапласа [164]. Можно показать, что функция (3.45) является оригиналом комплексной функции  $H(p) = Q_0 Z(p)$ , где комплексный импеданс ячейки [165]

$$Z(p) = \left[ C_{dl} p + \frac{p^{1/2}}{\theta p^{1/2} + B} \right]^{-1} \quad (3.46)$$

Здесь  $p$  – комплексная частота,  $B = 2 \pi^{1/2} W$ .

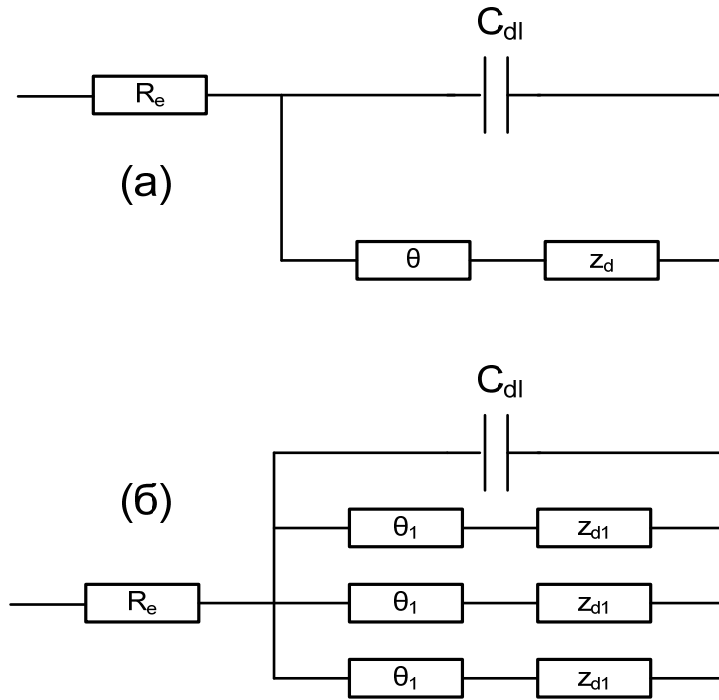


Рис. 3.7 Эквивалентные схемы контакта металл – электролит при наличии в расплаве одного сорта (а) и трех сортов (б) электроактивных частиц:  $R_e$  – сопротивление электролита,  $\theta_i$  и  $z_i$  – соответственно сопротивление стадии разряда - ионизации и диффузионное сопротивление электроактивных частиц сорта  $i$ , где  $i = O_2, O_2^-, O_2^{2-}$

Если на электроде одновременно протекают три независимые реакции, то эквивалентная схема ячейки (Рис. 3.7) усложняется. Так как каждая реакция характеризуется своими значениями сопротивлений  $\theta$  и  $z_d$ , необходимо включить параллельно емкости  $C_{dl}$  три “цепочки”, каждая из которых состоит из последовательно соединенных сопротивлений  $\theta_i$  и  $z_{di}$ , где  $1 \leq i \leq 3$  (Рис. 3.7, б). Индекс  $i$  принадлежит частицам  $O_2, O_2^-$  или  $O_2^{2-}$ . Тогда комплексный импеданс будет иметь следующий вид

$$Z_1(p) = \left[ C_{dl}p + p^{1/2} \sum_{i=1}^3 (\theta_i p^{1/2} + B_i)^{-1} \right]^{-1}. \quad (3.47)$$

Оригинал этой функции отличается от оригинала функции (3.46). Поэтому формулу (3.47) уже нельзя применять для определения параметров ячейки. Однако в предельном случае  $t \rightarrow 0$ , когда можно пренебречь диффузией, соотношение (3.47)

упрощается

$$Z_1(p) \approx \left[ C_{dl} p + \sum_{i=1}^3 \theta_i^{-1} \right]^{-1} \quad (3.48)$$

Второе слагаемое в правой части формулы (3.48) равно обратной величине эффективного сопротивления  $\theta_{eff}$  (формула (3.44)). Поэтому, перейдя к оригиналу функции  $Z_1(p)$ , получим

$$\eta(t) = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{eff} C_{dl}}\right) \quad (3.49)$$

Анализ кулоноэлектростатического отклика на начальном участке экспериментальной зависимости  $\ln[\eta(t)]$ , позволяет определить  $\theta_{eff}$ .

В другом предельном случае  $t \gg \tau_c$ , когда пренебрегают сопротивлением стадии переноса заряда  $\theta$ , имеем

$$Z_1(p) \approx \left[ C_{dl} p + (2\pi p)^{1/2} \sum_{i=1}^3 W_i^{-1} \right]^{-1} \quad (3.50)$$

Правая часть формулы (3.50) содержит  $W_{eff}^{-1}$  (формула (3.37)). Переходя к оригиналу функции  $Z_1(p)$ , разложив его в ряд и выбрав первые два члена разложения, получим

$$\eta(t) \approx \frac{2\eta_0 W_{eff}}{t^{1/2}} \left[ 1 - \frac{2(\pi C_{dl} W_{eff})^2}{t} \right]. \quad (3.51)$$

Анализируя отклик системы, полученный для достаточно больших промежутков времени ( $t > 10\tau_f$ ), можно определить  $W_{eff}$ . Таким образом, используя упрощающие допущения для малых 10 – 100 мкс и больших 1 – 100 мс времен релаксации можно определить эффективные параметры гетерогенного и гомогенного переноса заряда. Характерные кулоноэлектростатические отклики для приближений больших и малых времен представлены на рисунках 3.8 и 3.9. Как видно из рисунков, упрощенные модели адекватно описывают отклик системы в указанных временных диапазонах.

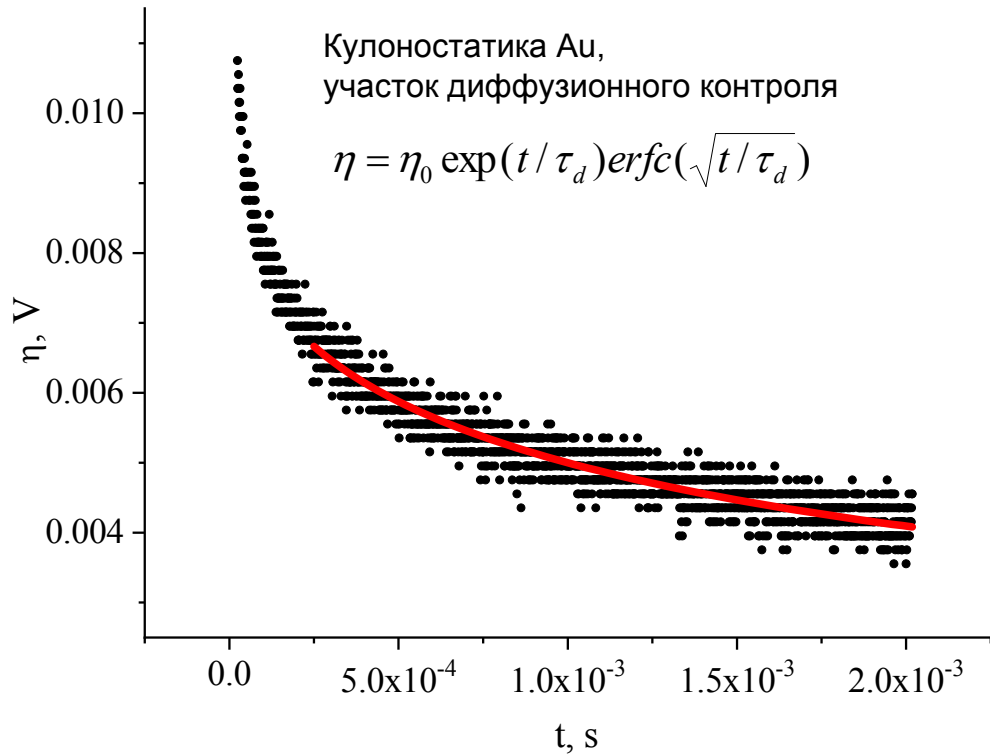


Рис. 3.8 Характерный кулоно статический отклик на золотом электроде. Участок диффузионного контроля.

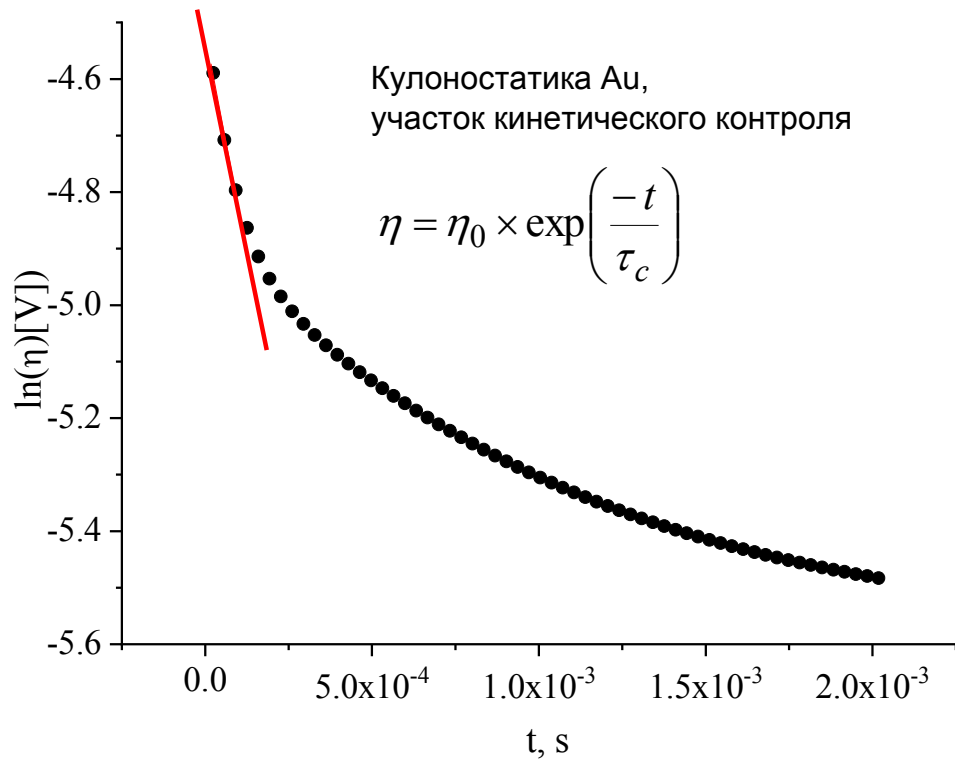


Рис. 3.9 Характерный кулоно статический отклик на золотом электроде. Участок кинетического контроля.

### 3.3.3. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода

На Рис. 3.10 приведены экспериментальные температурные зависимости сопротивления  $\theta_{eff}$  и константы Варбурга  $W_{eff}$ , полученные для электрода из Au. При повышении температуры  $W_{eff}$  и  $\theta_{eff}$  уменьшаются. Зависимость  $\theta_{eff}(T)$  имеет излом при  $T \approx 900$  К. Ниже этой температуры энергия активации для  $\theta_{eff}$  составляет  $38 \pm 4$  кДж/моль. При  $T > 900$  К она равна  $57 \pm 8$  кДж/моль.

На том же Рис. 3.10 приведены теоретические зависимости эффективной константы Варбурга  $W_{eff}$  от температуры, а также значения константы Варбурга  $W_i$  в случае диффузии только одного сорта электроактивных частиц. Чем выше значение  $W_i$ , тем меньший вклад данные частицы вносят в величину  $W_{eff}$ . Из Рис. 3.10 видно, что в большом температурном интервале наибольший вклад в  $W_{eff}$  вносит диффузия растворенного в расплаве  $O_2$ . Но при высоких температурах становится существенным вклад ионов  $O_2^-$ . Вкладом пероксидных ионов можно пренебречь.

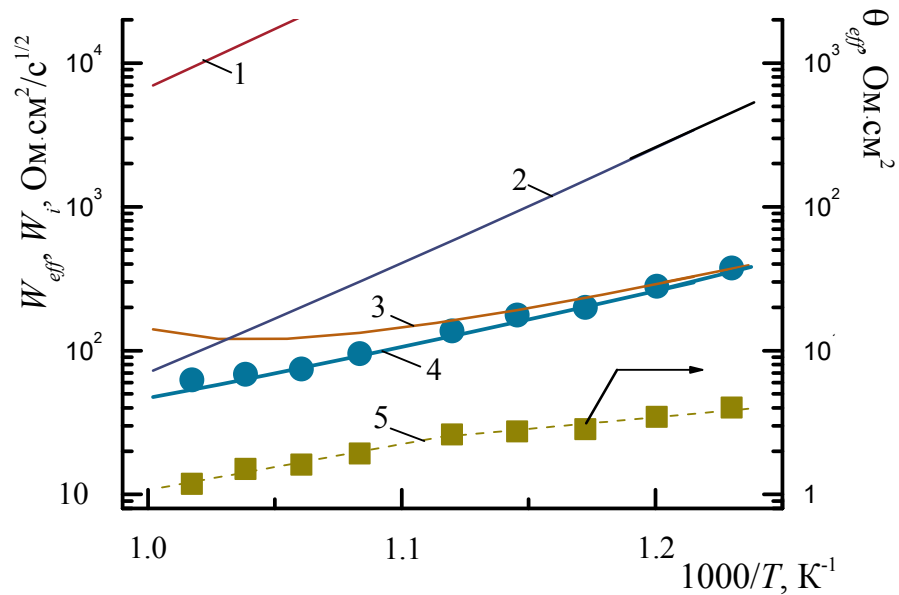


Рис. 3.10 Температурные зависимости констант Варбурга  $W_{eff}$  и  $W_i$ , а также эффективного сопротивления стадии переноса заряда  $\theta_{eff}$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$ , в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$ : 1 – 3 - теоретические значения констант Варбурга  $W_i$  при диффузии частиц только одного сорта – соответственно  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  и  $O_2$ , 4 - теоретические (сплошная линия) и экспериментальные (точки) значения  $W_{eff}$ , 5 - экспериментальные значения  $\theta_{eff}$  на гладком золотом электроде

На Рис. 3.11 представлены экспериментальные зависимости  $W_{eff}$  и  $\theta_{eff}$  от  $P_{O_2}$ , полученные на гладком золотом электроде при  $p_{CO_2} = 0.1$  атм. и  $T = 923$  К, а также теоретические значения  $W_{eff}$  и  $W_i$ . При повышении  $p_{O_2}$  в газовой смеси значения  $W_{eff}$  и  $W_i$  уменьшаются. Это связано с увеличением концентрации электроактивных частиц. Основной вклад в  $W_{eff}$  вносит диффузия  $O_2$  и ионов  $O_2^-$ . Значения  $\theta_{eff}$  также убывают при повышении  $p_{O_2}$  (Рис. 3.11). Кажущийся порядок реакции по кислороду  $\sigma$  составляет  $0.60 \pm 0.03$ .

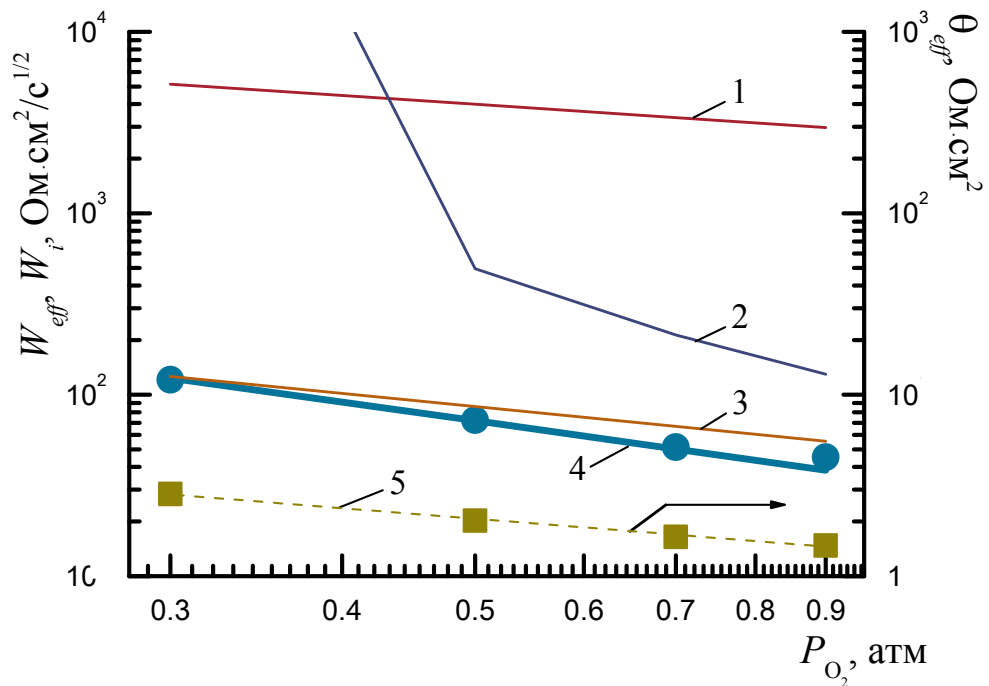


Рис. 3.11 Зависимости констант Варбурга  $W_{eff}$  и  $W_i$ , а также эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации  $\theta_{eff}$  от  $p_{O_2}$  при  $p_{CO_2} = 0.1$  атм. и  $T = 923$  К: 1 – 3 - теоретические значения констант Варбурга  $W_i$  при диффузии частиц только одного сорта – соответственно  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  и  $O_2$ , 4 - теоретические (сплошная линия) и экспериментальные (точки) значения  $W_{eff}$ , 5 - экспериментальные значения  $\theta_{eff}$  на гладком золотом электроде

На Рис. 3.12 приведены аналогичные зависимости от  $p_{CO_2}$ , полученные при  $p_{O_2} = 0.1$  атм. Повышение парциального давления  $CO_2$  в газовой смеси приводит к увеличению константы Варбурга  $W_i$ , связанной с диффузией пероксидных  $O_2^{2-}$  и супероксидных  $O_2^-$  ионов, но  $W_{O_2}$  уменьшается, так как увеличивается концентрация растворенного в расплаве  $O_2$ . В результате эффективная константа Варбурга  $W_{eff}$

практически не зависит от  $p_{CO_2}$ . К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволили определить значения  $W_{eff}$ . Но данные других исследователей подтверждают относительно слабую зависимость  $W_{eff}$  от  $p_{CO_2}$ .

Эффективное сопротивление  $\theta_{eff}$  с повышением  $p_{CO_2}$  слабо убывает. Кажущийся порядок реакции  $\tau = 0.05 \pm 0.01$ .

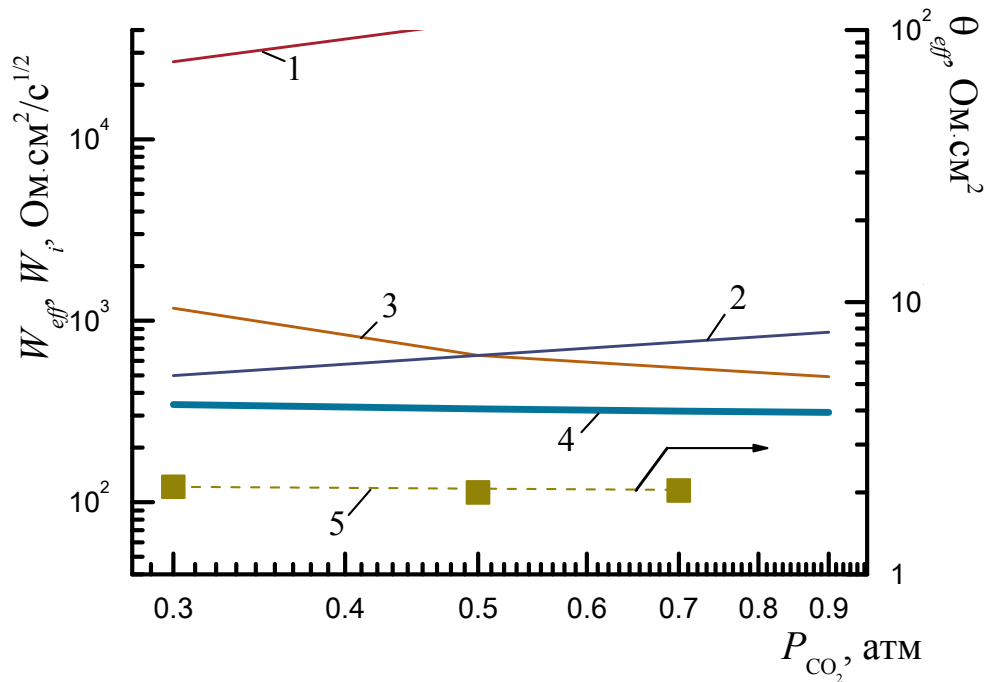


Рис. 3.12 Зависимости констант Варбурга  $W_{eff}$  и  $W_i$ , а также эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации  $\theta_{eff}$  от  $p_{CO_2}$  при  $p_{O_2} = 0.1$  атм. и  $T = 923$  К: 1 – 3 - теоретические значения констант Варбурга  $W_i$  при диффузии частиц только одного сорта - соответственно  $O_2^{2-}$ ,  $O_2^-$  и  $O_2$ , 4 – теоретические значения  $W_{eff}$ , 5 – экспериментальные значения  $\theta_{eff}$  на гладком золотом электроде

Таким образом, результаты расчета вкладов различных электроактивных частиц в эффективное значение константы Варбурга (Рис. 3.10 – 3.12) показывают, что ее величина зависит, в основном, от наличия в расплаве ионов  $O_2^-$  и растворенного в нем  $O_2$ . Пероксидные ионы играют мало заметную роль. Несмотря на сделанные допущения о полной независимости друг от друга различных электродных реакций и равенстве коэффициентов диффузии всех электроактивных



частиц, расчетные и экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются друг с другом (Рис. 3.10 – 3.11). Это позволяет выдвинуть предположение, что в изученном интервале температур и концентраций катодных газов основными электроактивными частицами в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  являются ионы  $O_2^-$  и растворенный молекулярный кислород.

Температурная зависимость  $\theta_{eff}$  имеет излом при  $T \approx 900$  К (Рис. 3.10). Если предположить, что он связан с изменением доминирующего механизма реакции, то в области относительно низких температур, по-видимому, будут доминировать такие реакции, которые связаны с расходом растворенного в расплаве  $O_2$ , и протекают по молекулярному (“*Oxygen I*”, согласно [166]) или диссоциативному (“*Oxygen II*” [166]) механизмам. Но при более высоких температурах будет преобладать супероксидный механизм реакции (таб. 3.1). Исследование зависимости сопротивления  $\theta_{eff}$  от  $P_{O_2}$  (Рис. 3.11), показывает, что уже при  $T = 923$  К кажущийся порядок реакции по кислороду ( $\sigma = 0.6$ ) близок к теоретическому значению  $\sigma$ , которое соответствует супероксидному механизму реакции ( $\sigma_{теор} = 0.625$  [166]). Такая ситуация возможна в том случае, если константа скорости реакции с участием ионов  $O_2^-$  больше константы скорости реакции, в которой участвуют молекулы  $O_2$ . Тем не менее, при  $T = 923$  К, по-видимому, параллельно протекают, по крайней мере, две реакции. На это указывают результаты расчета зависимости  $W_{eff}$  от температуры (Рис. 3.10) и от  $p_{O_2}$  (Рис. 3.11). В обоих случаях расчетные и экспериментальные результаты согласуются лишь тогда, когда учитываются концентрации как молекул  $O_2$ , так и ионов  $O_2^-$ . Концентрация ионов  $O_2^-$  мала, поэтому они дают пренебрежимо малый вклад в  $W_{eff}$ .

Результаты расчета зависимости эффективной константы Варбурга  $W_{eff}$  от  $p_{CO_2}$  (Рис. 3.12) также свидетельствуют о том, что при  $T = 923$  К и  $p_{CO_2} \geq 0.3$  атм. параллельно протекают две реакции. Понижение концентрации ионов  $O_2^-$  в расплаве при увеличении  $p_{CO_2}$  компенсируется повышением концентрации растворенного в расплаве  $O_2$ . В результате  $W_{eff}$  слабо зависит от  $p_{CO_2}$ .

Найденный из кулоностатических измерений кажущийся порядок реакции по углекислому газу  $\tau = 0.05$  близок к нулю. Для объяснения этого факта были

рассчитаны истинные  $p_{k,i}$  и кажущиеся  $P_{k,i}$  ( $\sigma \equiv P_{k,O_2}$  и  $\tau \equiv P_{k,CO_2}$ ) порядки реакции в случае, если при протекании реакции по некоторому механизму данная стадия является лимитирующей. Результаты расчетов приведены в таб. 3.1. Из таблицы видно, что в том случае, когда лимитирующими считают те стадии, которые указаны в [166], следовало бы ожидать более отрицательных значений  $\tau$ . Это противоречит экспериментальным результатам. Согласно расчетам, близкие к 0 значения  $\tau$  возникают в том случае, если при  $T = 923$  К и  $P_{O_2} = 0.1$  атм. реакция восстановления кислорода в расплаве протекает по супероксидному или по молекулярному механизму (заметим, что отличие  $\tau$  от 0 может быть связано также с некоторым вкладом диссоциативного механизма реакции). Но лимитирующей является последняя стадия – гомогенная реакция взаимодействия  $CO_2$  с ионами  $O^{2-}$ . Таким образом, при низких парциальных давлениях  $O_2$  ( $p_{O_2} \leq 0.1$  атм.) и высоких парциальных давлениях  $CO_2$  ( $p_{CO_2} \geq 0.3$  атм.) лимитирующей стадией реакции восстановления кислорода в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , по-видимому, является стадия рекомбинации  $O^{2-}$  и  $CO_2$ .

Таблица 3.1

Возможные механизмы реакции электровосстановления кислорода на золотом электроде в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$

№	Механизмы реакций	$\mu$	$P_{k,O_2}$	$\sigma^{1)}$	$P_{k,CO_2}$	$\tau^{1)}$
1	Молекулярный <sup>21)</sup> 1. $O_2(g) \leftrightarrow O_2(e)$ , 2 <sup>4)</sup> . $O_2(e) + \bar{e} \leftrightarrow O_2^-$ , 3. $O_2^- + \bar{e} \leftrightarrow O_2^{2-}$ , 4. $O_2^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow O_2^- + O^-$ , 5. $O^- + \bar{e} \leftrightarrow O^{2-}$ , 6. $O^{2-} + CO_2 \leftrightarrow CO_3^{2-}$ .	1 1 1 1 0	1 1 1 1/2 1/2	7/8 5/8 3/8 -3/8 -1/2	0 0 0 0 1	-1/4 -1/2 -3/4 -1 0
2	Диссоциативный <sup>3)</sup> 1. $O_2(g) \leftrightarrow O_2(e)$ , 2. $O_2(e) \leftrightarrow 2O$ , 3 <sup>4)</sup> . $O + \bar{e} \leftrightarrow O^-$ , 4. $O^- + \bar{e} \leftrightarrow O^{2-}$ , 5. $O^{2-} + CO_2 \leftrightarrow CO_3^{2-}$ .	0 1 1 0	1/2 1/2 1/2 1/2	1/2 3/8 1/8 0	0 0 0 1	0 -1/4 -1/2 1/2

Продолжение таблицы 3.1

3	Супероксидный					
	1. $O_2 + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow 2O_2^{2-} + 2CO_2$ ,	0	1/2	1/2	-1	-1
	2. $O_2 + O_2^{2-} \leftrightarrow O_2^-$ ,	0	3/4	3/4	-1/2	-1/2
	3 <sup>4)</sup> . $O_2^- + \bar{e} \leftrightarrow O_2^{2-}$ ,	1	3/4	5/8	-1/2	-3/4
	4. $O_2^{2-} + \bar{e} \leftrightarrow O_2^- + O^-$ ,	1	3/4	3/8	-1/2	-1
	5. $O^- + \bar{e} \leftrightarrow O^{2-}$ ,	1	3/8	-1/4	-1/4	-1
	6. $O^{2-} + CO_2 \leftrightarrow CO_3^{2-}$ .	0	3/8	-3/8	3/4	0

<sup>1)</sup> – порядки реакции указаны для случая, когда данная стадия является лимитирующей, и рассчитаны при  $\alpha = 0.5$  и  $n = 4$ ; <sup>2)</sup> – “Oxygen I” [166], индексы (g) и (e) относятся соответственно к газообразному и растворенному в электролите  $O_2$ ; <sup>3)</sup> – “Oxygen II” [166]; <sup>4)</sup> – замедленная стадия, согласно [166].

### 3.4. Выводы

1. Проведены термодинамические расчеты равновесных концентраций кислородсодержащих частиц в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  как функции состава газовой атмосферы и температуры. Показано, что основными электрохимически активными формами кислорода в данных условиях являются частицы  $O_2$ ,  $O_2^-$  и  $O^{2-}$ . В диапазоне температур 870 – 950 К происходит смена доминирующей формы растворенного кислорода с  $O_2$  на  $O_2^-$ .
2. Предложена кинетическая модель электровосстановления кислорода на золотом электроде. Численное моделирование кулоностатического отклика при варьируемой величине возмущающего импульса показало хорошее совпадение с данными эксперимента. Полученная величина тока обмена в расчете на одноэлектронную реакцию составила 83 мА/см<sup>2</sup>. Эта величина несколько превышает обычно приводимые в литературе значения, что, может быть связано с трудностью разделения вкладов стадий переноса заряда и диффузии при обработке экспериментальных данных с использованием упрощенных аналитических решений кинетических моделей.
3. Методами операционного исчисления получено аналитическое решение кинетической модели для кулоностатического отклика при одновременном восстановлении на электроде двух сортов частиц. С использованием полученного

решения проведен анализ механизмов восстановления кислорода на золотом электроде.

4. Установлено, что при электровосстановлении кислорода на золотом электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите реализуются два механизма: молекулярный, в низкотемпературной области, и супероксидный в высокотемпературной. Смена преобладающего механизма происходит в районе 900 К.
5. Показано, что реакция рекомбинации оксидного иона и углекислого газа является относительно медленным процессом, который надо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.
6. Получена хорошая согласованность между термодинамическими расчетами, численным решением кинетической модели и натурными исследованиями кинетики реакции восстановления кислорода на модельном золотом электроде.

## ГЛАВА 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

### 4.1. Выбор эквивалентной схемы

Как было отмечено в разделе 1.2.3, кинетика восстановления кислорода на оксидных электродах имеет ряд особенностей нехарактерных для процессов, протекающих на гладких металлических электродах. Оксидный электрод, в общем случае, не является инертным по отношению к электролиту – ионы кислорода, расположенные в регулярных узлах решетки, и кислородные вакансии могут участвовать в обмене с кислородными частицами, растворенными в электролите (Рис. 4.1 (а)). В случае оксидных материалов, обладающих низкой электронной проводимостью, в поверхностном слое электрода формируется пространственный заряд и связанная с ним емкость дополнительно усложняет интерпретацию результатов электрохимических измерений, полученных нестационарными методами (Рис. 4.1 (б)).

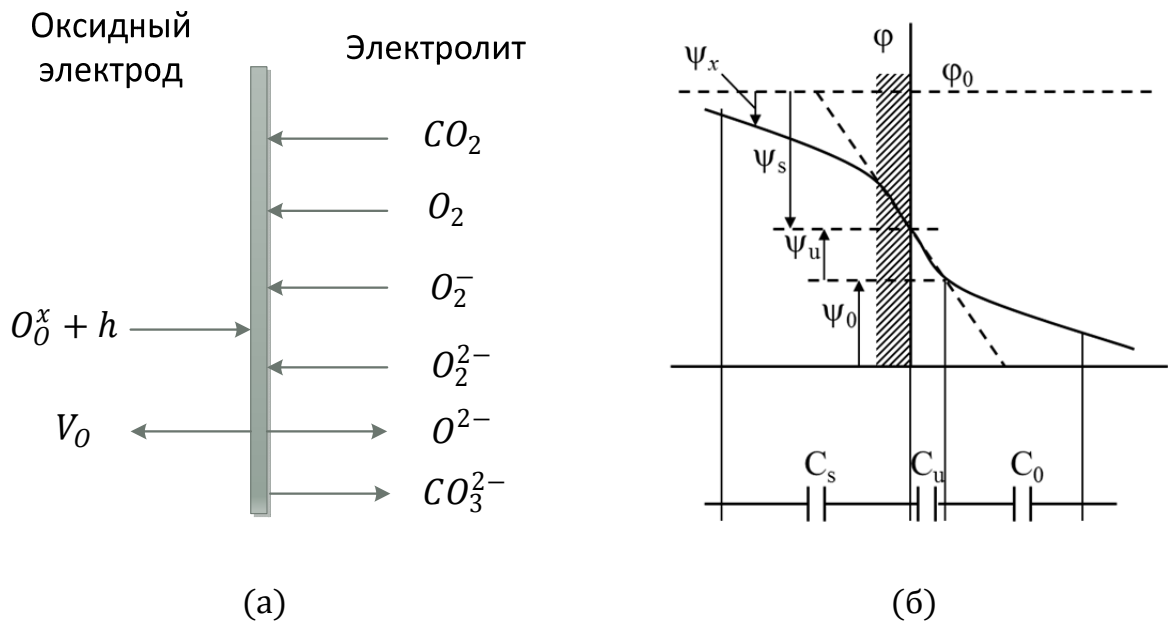


Рис. 4.1 Схемы (а) потоков электроактивных частиц и (б) скачков потенциала на границе оксидный электрод | расплавленный карбонатный электролит, где  $\phi_0$  – общее падение потенциала, а индексы s, u, o – относятся к областям пространственного заряда в электроде, плотной и диффузионной части двойного слоя в электролите, соответственно.

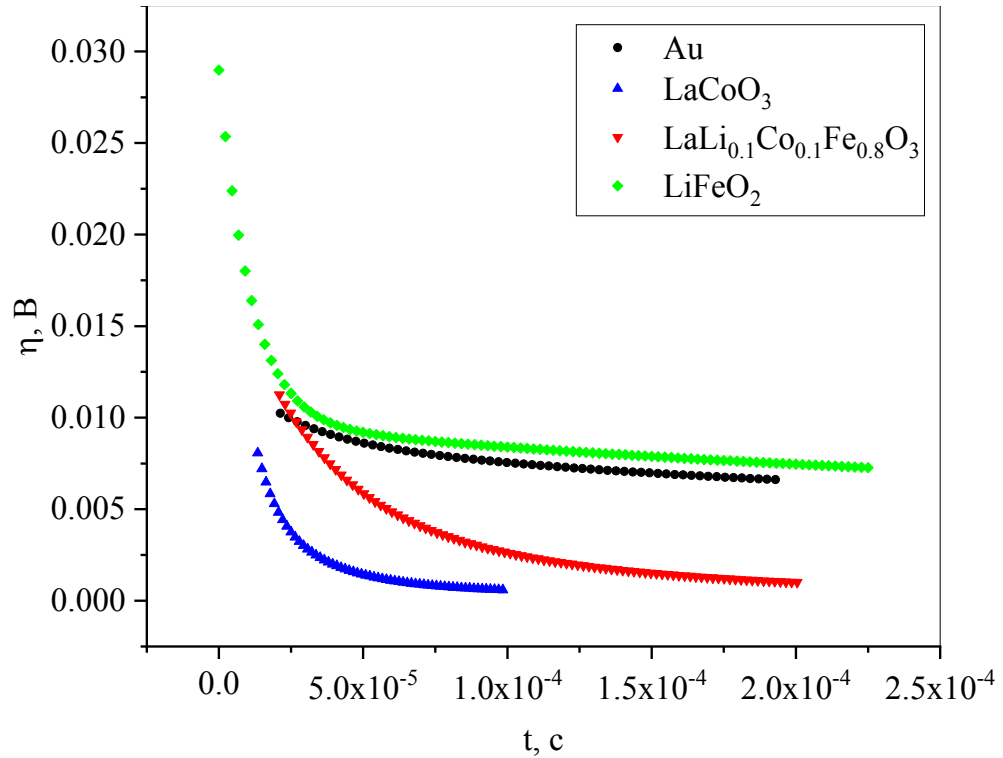


Рис. 4.2 Характерные кулоностатические отклики на золотом и оксидных электродах в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите, 923 К.

Проведенные исследования показали, что с точки зрения особенностей электродной кинетики оксидные материалы, перспективные для использования в расплавленных карбонатных электролитах, можно условно разделить на 3 группы (Рис. 4.2). Для материалов на основе  $LaCoO_3$  характерны большие величины электрической емкости, быстрая релаксация потенциала после наложения кулоностатического импульса, отсутствие диффузионного участка, характерного для кулоностатического отклика на золотом электроде. В данном случае адекватным выглядит предположение, что релаксация заряда на электроде в значительной степени происходит за счет переноса в электролит ионов кислорода материала электрода, обусловленного высокими значениями кислородной проводимости и скорости гетерогенного обмена по кислороду  $LaCoO_3$ . Выделить кинетические параметры реакции восстановления кислорода, растворенного в электролите, протекающей на фоне данного быстрого параллельного процесса, представляется проблематичным. Для материалов, таких как  $LiFeO_2$ , обладающих низкими величинами электронной и кислородной проводимости, наблюдается медленная

релаксация потенциала к равновесному значению, аналогичная диффузионному участку релаксации потенциала на золотом электроде. Однако в отличие от золотого электрода для данных материалов характерны низкие величины электрической емкости, что, вероятно, обусловлено формированием пространственного заряда в приповерхностном слое электрода. Связанная с пространственным зарядом емкость располагается последовательно с емкостью двойного слоя, а величина этой емкости меньше, что и приводит к уменьшению эффективной емкости, измеряемой кулоностатическим методом. Материалы на основе орторомбической фазы  $LaFeO_3$ ,  $NiO$  и  $LiCoO_2$  демонстрируют переходное поведение.

Принципиально, кинетическая картина восстановления кислорода на оксидном электроде может осложняться параллельным протеканием реакции внедрения в электродный материал ионов лития. Для качественной оценки возможного вклада интеркаляционного процесса были проведены исследования в расплавленном карбонатном электролите, не содержащем ионы лития –  $(Na_{0.39}Cs_{0.61})_2CO_3$  (Рис. 4.3). Интеркаляция же ионов  $Na$  и  $Cs$ , если и возможна, то должна характеризоваться значительно более медленной кинетикой из-за больших радиусов этих ионов. Эксперимент показал, что плотность диффузионного тока по данным вольтамперометрии (Рис. 4.3) и плотность тока обмена (513 против 228  $mA/cm^2$ ), определенная кулоностатическим методом, в электролите, не содержащем ионы лития, даже выше. Что, с одной стороны, не коррелирует с предположением о заметном вкладе процесса интеркаляции ионов лития, а с другой стороны логично объясняется более высокой растворимостью кислорода и углекислого газа в  $(Na_{0.39}Cs_{0.61})_2CO_3$ . Таким образом, при составлении эквивалентной схемы электродного процесса интеркаляцией лития можно пренебречь.

Так же была рассмотрена возможность проявления специфической адсорбции при электровосстановлении кислорода на оксидных электродах. Для оценки этой возможности были проведены измерения методом циклической вольтамперометрии в диапазоне разверток потенциала 10 – 300 мВ/с. Как видно из рисунка 4.4 на полученных зависимостях характерные адсорбционные пики не наблюдаются. Форма пиков размыта из-за высокой шероховатости поверхности оксидной керамики, тем не менее, зависимость величины тока пика от скорости развертки

хорошо описывается квадратичной зависимостью, что свидетельствует в пользу диффузионной природы данных пиков (Рис. 4.5). Таким образом, при составлении эквивалентной схемы так же была исключена стадия специфической адсорбции.

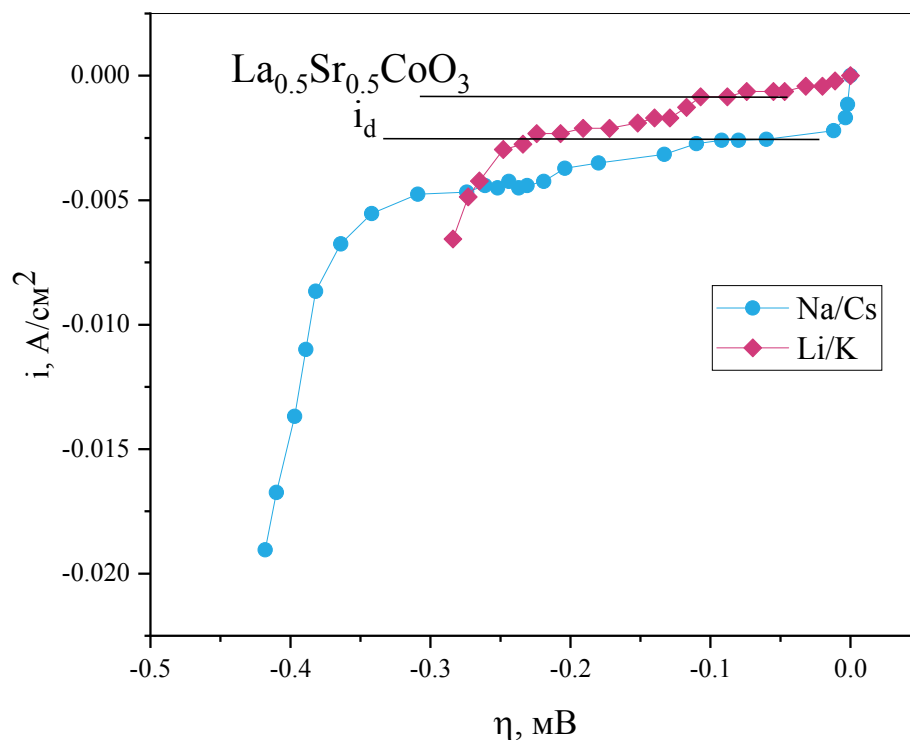


Рис. 4.3 Линейная развертка потенциала 1 мВ/с на  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  и  $(Na_{0.39}Cs_{0.61})_2CO_3$  электролитах в атмосфере  $O_2/CO_2 = 1/2$ , 923К.

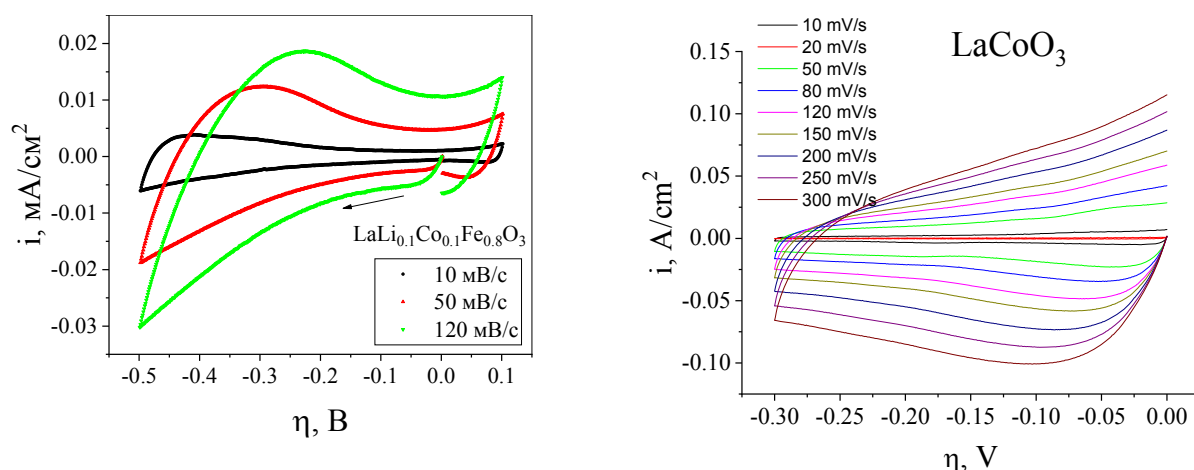


Рис. 4.4 Циклическая развертка потенциала на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  и  $LaCoO_3$  в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите в атмосфере  $O_2/CO_2 = 1/2$ , 923К.

Исследования нестационарными методами зависимости кинетики электродного процесса на оксидных электродах от парциального давления реагентов



выявили нулевые кажущиеся порядки реакции по  $O_2$  и близкие к нулю, в диапазоне 0 – 0.15, порядки по  $CO_2$ . Такие величины кажущихся порядков реакции не совпадают ни с одним из механизмов, предложенных для золотого электрода. Объяснить такие кинетические зависимости оксидного электрода возможно, если включить в рассмотрение гетерогенную химическую реакцию с участием ионов кислорода и / или кислородных вакансий материала электрода.

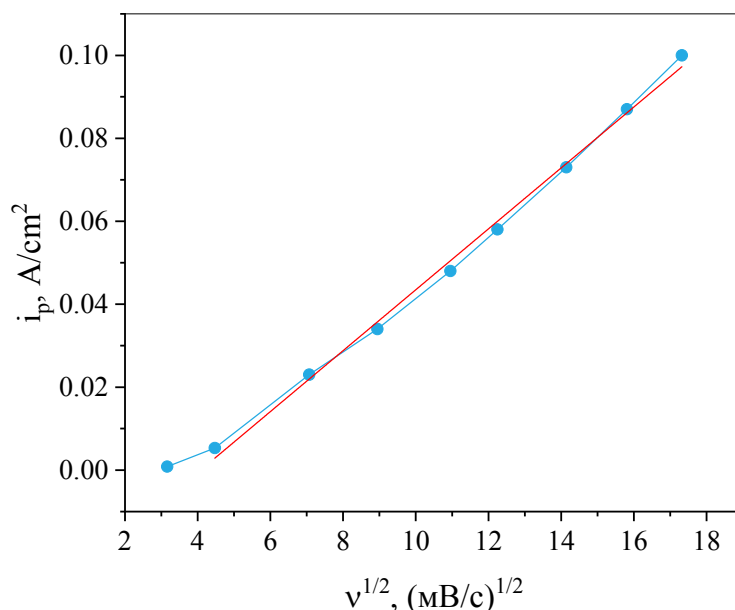


Рис. 4.5 Зависимость величины тока пика от скорости развертки

Таким образом, для описания отклика электрохимической ячейки при проведении кулоноэлектростатического эксперимента были рассмотрены три основных модели, представленные на рисунке 4.6 (а) модель, включающая стадии разряда-ионизации и диффузии в электролите; (б) модель на основе модели (а), дополненная стадией гетерогенной химической реакции; (в) модель на основе модели (а), дополненная эффектом образования пространственного заряда в приповерхностном слое электрода. Для каждой модели были рассмотрены упрощенные варианты, пренебрегающие либо стадией разряда-ионизации, либо стадией диффузии в электролите. Рассмотрение более сложных моделей, таких, например, как учитывающих одновременно и гетерогенную химическую реакцию и формирование пространственного заряда в электроде, для проведенных околоравновесных кулоноэлектростатических измерений представляется нецелесообразным.

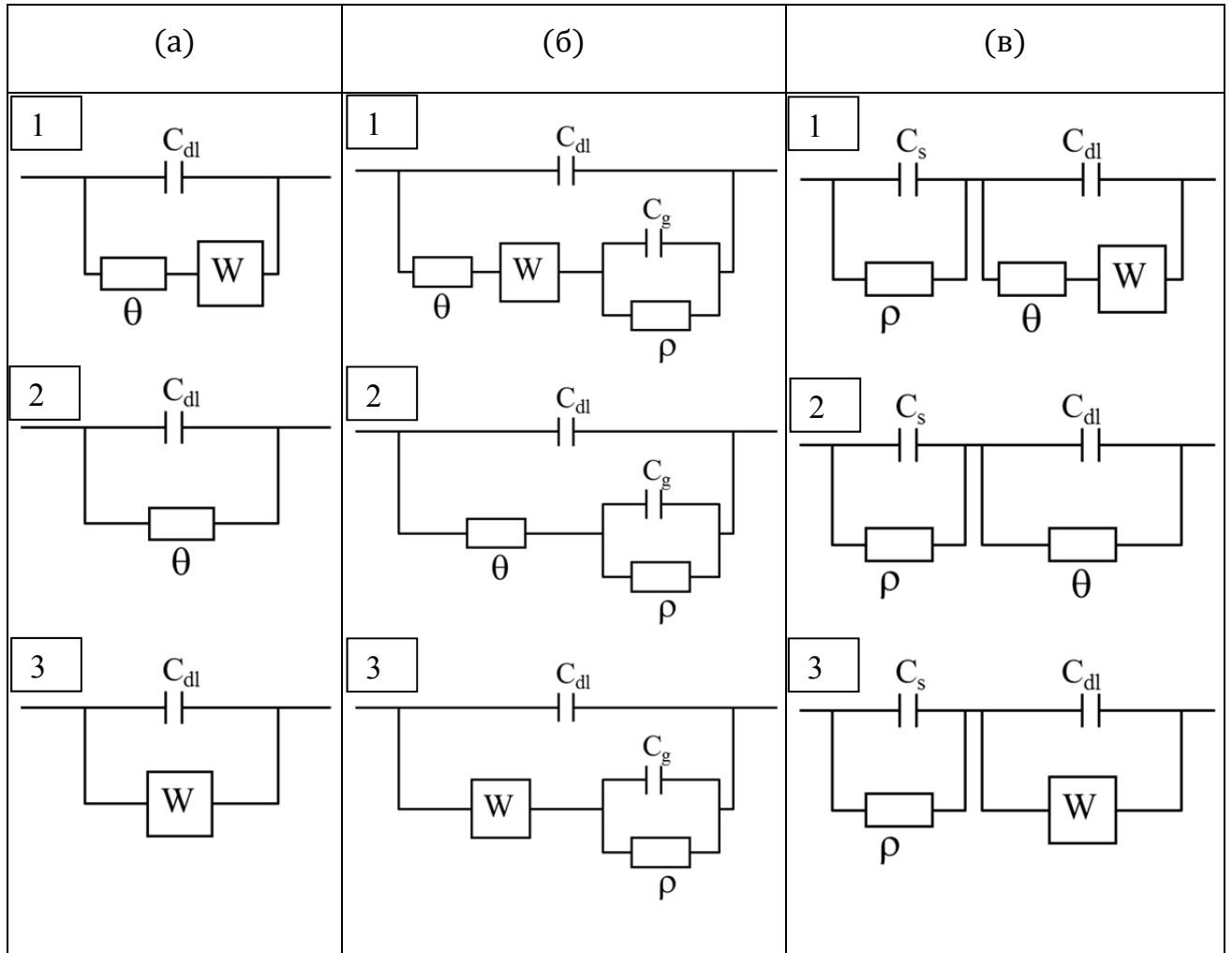


Рис. 4.6 Варианты эквивалентных схем, рассмотренные для описания релаксации потенциала в кулоностатическом эксперименте на оксидном электроде, где  $C_{dl}$  – емкость двойного слоя,  $C_g$  – емкость гетерогенной химической реакции,  $C_s$  – емкость пространственного заряда в поверхностном слое оксидного электрода,  $\theta$  – сопротивление стадии разряда-ионизации,  $W$  – диффузионное сопротивление в электролите,  $\rho$  – сопротивление гетерогенной реакции или носителей заряда в поверхностном слое электрода.

#### 4.2. Определение кинетических параметров электродной реакции кулоностатическим методом

Для представленных на рисунке 4.6 эквивалентных схем методом преобразования Лапласа были получены аналитические решения для зависимости потенциала от времени в кулоностатическом эксперименте. Решения для схем (а), использованные для описания кулоностатического отклика на золотом электроде, были представлены в разделе 3.3. Решения для схем (б) и (в) представлены в

уравнениях (4.1) – (4.3) и (4.4) – (4.6), соответственно:

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}} \left\{ 1 - \frac{1}{C_{dl}\Theta\sqrt{p_1p_2}} - \frac{1}{C_{dl}\Theta(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})} \times \left[ \frac{1}{p_1} \operatorname{erfc}(\sqrt{p_1t}) - \frac{1}{p_2} \operatorname{erfc}(\sqrt{p_2t}) \right] \right\}, \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}(p_1 - p_2)} [(p_1 + \Theta) \exp(p_2t) - (p_2 + \Theta) \exp(p_1t)], \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}(p_1 - p_2)} [(p_1 + W) \exp(p_2t) - (p_2 + W) \exp(p_1t)], \quad (4.3)$$

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1})} \times [\sqrt{p_2} \operatorname{erfc}(\sqrt{p_1t}) - \sqrt{p_1} \operatorname{erfc}(\sqrt{p_2t})] + \frac{q_0}{C_s} \exp\left(-\frac{t}{\rho C_s}\right), \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}} \exp\left(-\frac{t}{\Theta C_{dl}}\right) + \frac{q_0}{C_s} \exp\left(-\frac{t}{\rho C_s}\right), \quad (4.5)$$

$$\eta = \frac{q_0}{C_{dl}} \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{t}}{W C_{dl}}\right) + \frac{q_0}{C_s} \operatorname{erfc}\left(-\frac{t}{\rho C_s}\right), \quad (4.6)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – корни характеристического уравнения

$$p^2 + \left( \frac{1}{C_i R_i} + \frac{1}{C_i \Theta} + \frac{1}{C_{dl} \Theta} \right) p + \frac{1}{C_{dl} C_i R_i \Theta} = 0. \quad (4.7)$$

Подгонка параметров приведенных уравнений к экспериментальным данным проводилась при помощи нелинейного варианта метода наименьших квадратов по алгоритму Левенберга – Марквардта. Следует отметить, что как модель, учитывающая гетерогенную химическую реакцию, так и модель, учитывающая формирование пространственного заряда, давали хорошее качество подгонки при физически значимых величинах параметров. Однако в последнем случае модель не объясняет величины кажущихся порядков реакции, получаемые нестационарными электрохимическими методами при варьировании концентраций кислорода и

углекислого газа. Поэтому в дальнейшем при расчете кинетических параметров электродного процесса предпочтение было отдано модели, включающей стадию гетерогенной химической реакции. Так же следует отметить, что введение в модель элемента диффузии в электролите не давало значимого улучшения качества подгонки и поэтому при обработке экспериментальных результатов в качестве основной была взята эквивалентная схема (б)-2 (уравнение (4.2)). Кажущиеся плотности токов обмена и порядки реакции по  $O_2$  и  $CO_2$  рассчитывали по уравнениям (3.40) – (3.43). На рисунках 4.7 – 4.9 представлены температурные и концентрационные зависимости параметров электродного процесса на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите, рассчитанные с использованием эквивалентных схем (а)-2 и (б)-2. В соответствие с использованными допущениями эквивалентной схемы Рэнделса – Эршлера, применение модели (а)-2 ограничивалось только начальным участком кулоностатического отклика 20 – 70 мкс. Модель (б)-2 применялась для регрессионного анализа во всем экспериментально доступном временном диапазоне.

На рисунке 4.7 показаны температурные зависимости кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите при насыщении электролита газовой смесью  $P_{CO_2}/P_{O_2} = 2/1$  при общем давлении  $P = 1$  атм. По мере возрастания температуры все параметры увеличиваются. Во всем изученном температурном интервале обратные сопротивления гетерогенной химической реакции  $\rho^{-1}$  больше, чем обратные сопротивления стадии разряда–ионизации  $\Theta^{-1}$ , а емкости гетерогенной химической реакции  $C_g$  больше емкостей двойного слоя  $C_{dl}$ . В координатах Аррениуса температурные зависимости имеют излом. На зависимостях  $\Theta_{RE}^{-1}$  и  $C_{dl\_RE}$  излом наблюдался при  $T \approx 910$  К, тогда как на зависимостях кинетических параметров, рассчитанных по модели (б)-2, он расположен вблизи  $T \approx 870$  К. Значения энергии активации в различных температурных интервалах приведены в таблице 4.1. В низкотемпературной области ( $T < 870$  К) они меньше, чем в области более высоких температур.

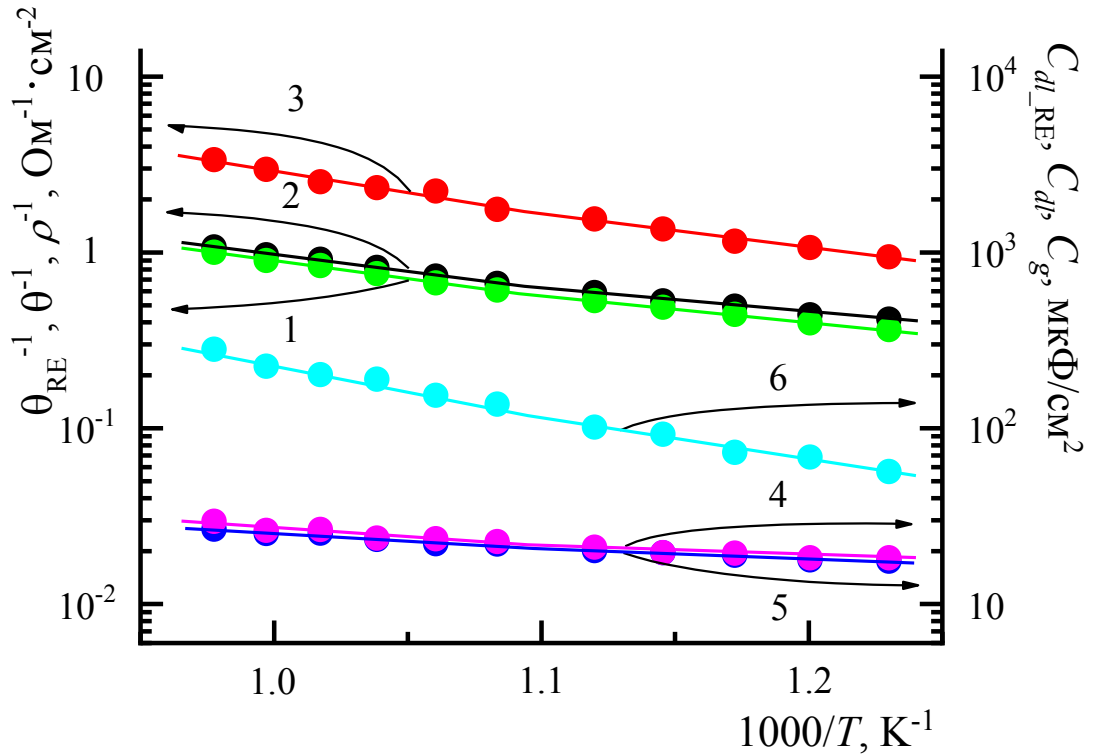


Рис. 4.7 Температурные зависимости параметров кулоностатического отклика на электроде  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , насыщенном смесью катодных газов  $CO_2$  и  $O_2$ , взятых в мольном отношении 2/1: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta_{RE}^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl\_RE}$ , найденные на основе модели Randles-Ershler, 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl}$ , 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление  $\rho$  и емкость  $C_g$ , найденные на основе модели включающей стадию гетерогенной химической реакции

**Таблица 4.1**

Энергии активации кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите при насыщении электролита газовой смесью  $P_{CO_2}/P_{O_2} = 2/1$  при общем давлении  $P = 1$  атм

$\Delta T, K$	Энергии активации, кДж/моль					
	$\Theta_{RE}^{-1}$	$C_{dl\_RE}$	$\Theta^{-1}$	$C_g$	$C_{dl}$	$C_g$
810 – 870	$29 \pm 1$	$10 \pm 2$	$29 \pm 1$	$24 \pm 2$	$6 \pm 3$	$14 \pm 4$
900 – 1020	$39 \pm 1$	$20 \pm 3$	$34 \pm 1$	$47 \pm 3$	$12 \pm 2$	$56 \pm 2$

На рисунке 4.8 показаны зависимости кинетических параметров электродной реакции от парциального давления кислорода на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите. Измерения проводились при

постоянном  $P_{CO_2} = 0.1$  атм и общем давлении  $P = 1$  атм, при  $T = 923$  К. Сравнивая зависимости, полученные с использованием эквивалентных схем (а)-2 и (б)-2, можно отметить, что введение в модель блока гетерогенной химической реакции приводит только к незначительной вариации сопротивления стадии разряда – ионизации, поскольку константы релаксации эти процессов заметно различаются. Величина  $\Theta_{RE}^{-1}$ , рассчитываемая по модели (а)-2 закономерно несколько меньше, чем величина  $\Theta^{-1}$ , рассчитываемая по модели (б)-2. Кажущиеся порядки реакции по кислороду, рассчитанные по обеим моделям, близки к нулю:  $\sigma_{RE} = (-0.01 \pm 0.01)$ ,  $\sigma = (0.01 \pm 0.02)$ , в пределах погрешности измерения. В этом же интервале парциальных давлений кислорода параметр  $\rho$  также практически не зависят от  $P_{O_2}$ . В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс составляет  $(-0.05 \pm 0.05)$ . Значения  $\rho^{-1}$  больше, чем значения  $\Theta^{-1}$ . В отличие от  $\Theta^{-1}$  и  $\rho^{-1}$ , при увеличении парциального давления кислорода емкости двойного слоя  $C_{dl\_RE}$  и  $C_{dl}$  возрастают, а емкости  $C_g$  уменьшаются. В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямых, с помощью которых аппроксимировали их зависимости от  $P_{O_2}$ , имеет значения  $(0.11 \pm 0.04)$  для  $C_{dl\_RE}$  и  $C_{dl}$ , но  $(-0.2 \pm 0.1)$  для  $C_g$ . При этом рассчитанные с использованием различных модельных представлений емкости  $C_{dl\_RE}$  и  $C_{dl}$  близки по величине, но меньше, чем емкости  $C_g$ .

На рисунке 4.9 показаны зависимости кинетических параметров электродной реакции от парциального давления углекислого газа на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите. Измерения проводились при постоянном  $P_{O_2} = 0.1$  атм и общем давлении  $P = 1$  атм, при  $T = 923$  К. Как и ранее, параметр  $\rho^{-1}$  больше, чем  $\Theta^{-1}$ . Найденные по зависимостям  $\Theta_{RE}(P_{CO_2})$  и  $\Theta(P_{CO_2})$  кажущиеся порядки реакции по углекислому газу составляют  $\tau_{RE} = (-0.02 \pm 0.02)$  и  $\tau = (-0.01 \pm 0.01)$ . Таким образом, кажущийся порядок реакции по  $CO_2$  во всех моделях близок к нулю, и указанные параметры в интервале парциальных давлений  $CO_2$  от 0.3 атм до 0.9 атм не зависят от  $P_{CO_2}$ . Такой же вывод можно сделать относительно параметров  $\rho^{-1}$ ,  $C_{dl\_RE}$ ,  $C_{dl}$ , и  $C_g$ .

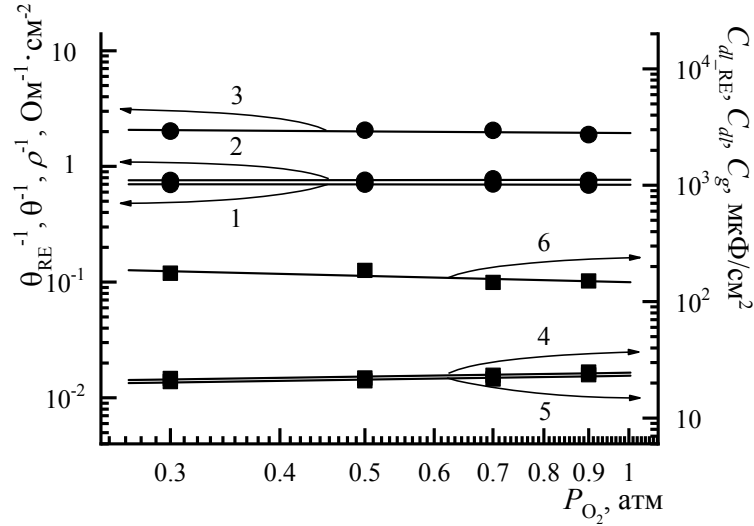


Рис. 4.8 Зависимости параметров кулоностатического отклика на электроде  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  от  $P_{O_2}$  при  $T = 923$  К и  $P_{CO_2} = 0.1$  Бар: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta_{RE}^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl\_RE}$ , найденные на основе модели Randles-Ershler, 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl}$ , 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление  $\rho$  и емкость  $C_g$ , найденные на основе модели включающей стадию гетерогенной химической реакции

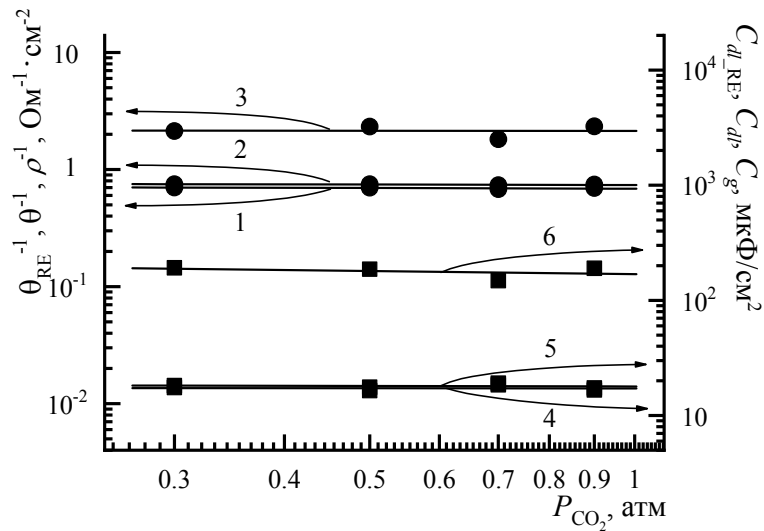


Рис. 4.9 Зависимости параметров кулоностатического отклика на электроде  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  от  $P_{CO_2}$  при  $T = 923$  К и  $P_{O_2} = 0.1$  атм: 1 и 4 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta_{RE}^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl\_RE}$ , найденные на основе модели Randles-Ershler, 2 и 5 – соответственно обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\Theta^{-1}$  и емкость двойного слоя  $C_{dl}$  а 3 и 6 – соответственно обратное сопротивление  $\rho$  и емкость  $C_g$ , найденные на основе модели включающей стадию гетерогенной химической реакции

Суммируя результаты исследования кинетики восстановления кислорода на  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  электроде, следует отметить, что значения обратного сопротивления стадии разряда – ионизации и емкости двойного слоя, рассчитанные на основе простой эквивалентной схемы контакта оксид – электролит (ячейки Randles-Ershler) – модель (а) и с использованием более сложных эквивалентных схем (модели (б) и (в)), мало отличаются друг от друга. Таким образом, несмотря на простоту, модель (а), по-видимому, дает достаточно точную оценку кинетических параметров стадии разряда – ионизации реакции электровосстановления кислорода на исследованном оксидном материале. На стадии предварительного анализа экспериментальных результатов ее можно использовать, например, для определения порядков реакции по кислороду и углекислому газу, а также для оценки каталитической активности электрода. Однако при этом теряется та часть информации, которая свидетельствует о том, что пути протекания реакции электровосстановления  $O_2$  на оксидном электроде могут отличаться от путей протекания аналогичной реакции, происходящей на индифферентном металлическом электроде.

Сравнивая кинетику кислородной реакции на рассмотренном оксидном материале с результатами исследований на индифферентном золотом электроде, приведенными в главе 3, следует отметить ряд особенностей.

Во-первых, увеличение парциального давления кислорода от 0.3 атм до 0.9 атм при постоянном  $p_{CO_2} = 0.1$  атм и  $T = 923$  К, в случае оксидного электрода, не приводит к заметному изменению сопротивления стадии разряда – ионизации. В результате кажущийся порядок реакции по кислороду  $\sigma = 0$ , тогда как для электрода из Au в таких же условиях получается порядок  $\sigma = 0.6$ .

Во-вторых, энергии активации, найденные при изучении температурных зависимостей  $\Theta_B^{-1}$  в насыщенном смеси  $CO_2$  и  $O_2$  (взятых в отношении 2/1) расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  (табл. 1), меньше, чем энергии активации  $\theta^{-1}$  в случае электрода из Au ( $38 \pm 4$  кДж/моль при  $T < 900$  К и  $57 \pm 8$  кДж/моль при  $T > 900$  К, соответственно).

В-третьих, во всех реализованных экспериментальных условиях (температура,



парциальное давление газов) обратное сопротивление стадии разряда – ионизации  $\theta^{-1}$ , измеренное на электроде из *Au*, на 20 - 50 % меньше аналогичной величины, найденной для оксидного электрода. То есть, каталитическая активность оксидного электрода выше, чем активность электрода из *Au*.

В-четвертых, кулоностатический отклик на оксидном электроде затухает значительно раньше, чем проявляются процессы, в основном, связанные с диффузией (Рис. 4.2). Все эти факты нельзя объяснить на основе рассмотрения известных из литературных источников механизмов реакции, предложенных для электрода из *Au* [166]. Возможные механизмы протекания реакции восстановления кислорода на оксидных электродах будут рассмотрены в следующем разделе.

По мнению ряда исследователей [127], при восстановлении кислорода в расплавленных карбонатных электролитах каталитические эффекты материала электрода не должны проявляться, поскольку температура при которой протекает реакция слишком высокая, чтобы такие эффекты могли быть выделены на фоне тепловой активации процесса. Представляло интерес проверить данный тезис. Для этого были проведены исследования кинетики восстановления кислорода на ряде оксидных материалов, результаты которых представлены в таблице 4.2.

**Таблица 4.2**

Кинетические параметры реакции восстановления кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите в атмосфере  $0.33O_2 + 0.67CO_2$  при 923 К, где  $i_0$  – плотность тока обмена,  $C_2$  – емкость двойного электрического слоя,  $W$  – константа Варбурга

Материал	$i_0$ , мА/см <sup>2</sup>	$C_2$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$W$ , Ом×с <sup>-0.5</sup>
LaLi <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	17	27	5.4
LaLi <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	19	14	0.6
LaLi <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	40	90	0.2
LaLi <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	31	60	0.2
Li <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub> O	55	110	0.6
LaCoO <sub>3</sub>	312	940	0.2
Au	12	95	85

Все оксидные электроды, были приготовлены по одинаковой методике и имели близкую общую пористость 2 – 3 %, кроме  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , пористость которого была 9 %. По данным таблицы можно проследить зависимость тока обмена от природы допирующей примеси в ряду изоструктурных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$ , что свидетельствует в пользу наличия каталитического эффекта. Каталитическая активность возрастает в ряду  $Fe < Mn < Ni < Co$ .

### 4.3. Механизм электродной реакции

Для выбранной эквивалентной схемы «б» (Рис. 4.6) в таблице 4.3 указаны четыре возможных механизма реакции с участием электроактивных частиц, обнаруживаемых в карбонатных расплавах. Однако термодинамические расчеты концентрации основных компонентов расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  и константы Варбурга  $W$  (см. раздел 3.1) показали, что в использованных экспериментальных условиях (температура, парциальное давление газов в насыщающей расплав смеси) основными электроактивными частицами являются супероксидные ионы  $O_2^-$  и растворенный в расплаве молекулярный кислород. Именно они дают основной вклад в  $W$ . Концентрация пероксидных ионов  $O_2^{2-}$  на два порядка ниже концентрации  $O_2^-$  и  $O_2$ . Поэтому они играют малозаметную роль в электрохимических процессах. Таким образом, НР механизм (табл. 4.3) можно исключить из рассмотрения.

Из оставшихся трех механизмов реакции только в случае реализации НМ и НS механизмов кажущиеся порядки реакции по  $O_2$  равны нулю. Это возможно, если замедленной стадией является гетерогенная электрохимическая реакция. Термодинамические расчеты константы Варбурга показали, что в случае насыщения расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  смесью катодных газов, в которой  $p_{CO_2} = 0.1$  атм, а  $p_{O_2}$  изменяется от 0.3 атм до 0.9 атм, при  $T = 923$  К вклад супероксидных ионов в  $W$  больше, чем вклад молекул растворенного в расплаве  $O_2$ . Поэтому в указанных условиях должен преобладать супероксидный механизм электровосстановления кислорода. Действительно, найденный по зависимости сопротивления стадии разряда – ионизации  $\Theta$  от  $p_{O_2}$  на электроде из Au кажущийся порядок реакции по кислороду  $\sigma = 0.6$  оказался близок к теоретическому значению  $\sigma_{теор} = 0.625$ , которое

соответствует известному супероксидному механизму [166]. Можно предположить, что в указанных экспериментальных условиях, как и в случае электрода из *Au*, преобладает супероксидный механизм. Однако реакция протекает по предложенной в данной работе схеме (HS механизм реакции). При этом замедляет реакцию, в основном, гетерогенная электрохимическая стадия. Но последующая гетерогенная химическая реакция рекомбинации  $O_0^\times$  и адсорбированных поверхностью электрода молекул  $CO_2$  (табл. 4.3) также может влиять на скорость реакции в целом.

Кажущийся порядок электродной реакции по углекислому газу при  $T = 923$  К, парциальном давлении кислорода  $p_{O_2} = 0.1$  атм и высоких парциальных давлениях углекислого газа  $p_{CO_2} \geq 0.3$  атм имеет нулевое или небольшое положительное значение. Тогда как согласно рассмотренным механизмам при электрохимической лимитирующей стадии кажущийся порядок по  $CO_2$  должен иметь отрицательное значение  $-0.5$  или  $-1.0$ . Полученные порядки реакции по  $CO_2$ , как и в случае порядков реакции по  $O_2$ , могут быть объяснены при предположении, что скорость последней стадии рассматриваемых механизмов – стадии рекомбинации углекислого газа с образованием карбонатного иона, конечна и соизмерима со скоростью лимитирующей электрохимической стадии.

Логично предположить, что найденные ранее при исследовании кинетики реакций на электроде из *Au* закономерности с учетом специфики электродных реакций, представленной в таблице 4.3 справедливы и в случае оксидного электрода. А именно, при повышенных температурах ( $T > 870$  К) в области парциальных давлений углекислого газа  $p_{CO_2} \geq 0.1$  атм и высоких парциальных давлений кислорода  $p_{O_2} \geq 0.3$  атм реакция электровосстановления кислорода, в основном, протекает по предложенному HS механизму (Таблица 4.3), в котором лимитирующей является электрохимическая стадия. В области температур ниже  $870$  К, по-видимому, доминируют реакции с участием молекулярного кислорода, которые протекают по НМ или НD механизмам (Таблица 4.3).

Таблица 4.3

Механизмы реакции электровосстановления  $O_2$  на электроде из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3 - \delta$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ . 1) – теоретические порядки реакции рассчитаны при  $\alpha = 0.5$  и  $n = 4$ , 2) – замедленная электрохимическая стадия, 3) – замедленная гетерогенная реакция.

№	Механизмы реакций	$\mu$	$\sigma_t^{(1)}$ , $(\sigma_{tg}^{(1)})$	$\tau_t^{(1)}$ , $(\tau_{tg}^{(1)})$
I	Гетеродиссоциативный (HD) 1. $O_{2(e)} \leftrightarrow O_{2(ads)}$ , 2. $O_{2(ads)} \leftrightarrow 2O_{(ads)}$ , 3 <sup>2)</sup> . $O_{(ads)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2\bar{e} \leftrightarrow O_O^\times$ , 4 <sup>3)</sup> . $O_O^\times + CO_{2(ads)} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO_{3(ads)}^{2-}$ , 5. $CO_{3(ads)}^{2-} \leftrightarrow CO_{3(e)}^{2-}$ .	2 0	0.25 (0.375)	-0.5 (0.75)
II	Гетеромолекулярный (HM) 1. $O_{2(e)} \leftrightarrow O_{2(ads)}$ , 2 <sup>2)</sup> . $O_{(ads)} + 2V_O^{\bullet\bullet} + 4\bar{e} \leftrightarrow 2O_O^\times$ , 3 <sup>3)</sup> . $O_O^\times + CO_{2(ads)} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO_{3(ads)}^{2-}$ , 4. $CO_{3(ads)}^{2-} \leftrightarrow CO_{3(e)}^{2-}$ .	4 0	0 (0.438)	-1 (0.875)
III	Гетеропероксидный (HP) 1. $O_{2(e)} + 2CO_{3(e)}^{2-} \leftrightarrow 2O_{2(e)}^{2-} + 2CO_{2(e)}$ , 2. $O_{2(e)}^{2-} \leftrightarrow O_{2(ads)}^{2-}$ , 3 <sup>2)</sup> . $O_{2(ads)}^{2-} + V_O^{\bullet\bullet} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2O_O^\times$ , 4 <sup>3)</sup> . $O_O^\times + CO_{2(ads)} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO_{3(ads)}^{2-}$ , 5. $CO_{3(ads)}^{2-} \leftrightarrow CO_{3(e)}^{2-}$ .	2 0	0 (0.125)	-1 (0.25)
IV	Гетеросупероксидный (HS) 1. $3O_{2(e)} + 2CO_{3(e)}^{2-} \leftrightarrow 4O_{2(e)}^- + 2CO_{2(e)}$ , 2. $O_{2(e)}^- \leftrightarrow O_{2(ads)}^-$ , 3 <sup>2)</sup> . $O_{2(ads)}^- + 2V_O^{\bullet\bullet} + 3\bar{e} \leftrightarrow 2O_O^\times$ , 4 <sup>3)</sup> . $O_O^\times + CO_{2(ads)} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO_{3(ads)}^{2-}$ , 5. $CO_{3(ads)}^{2-} \leftrightarrow CO_{3(e)}^{2-}$ .	3 0	0 (0.292)	-1 (0.583)

Излом, который наблюдается на температурных зависимостях обратных сопротивлений стадии разряда – ионизации  $\Theta^{-1}$  и сопротивления гетерогенной реакции  $\rho^{-1}$  связан с изменением доминирующего механизма реакции.

При условии, что в области повышенных температур ( $T > 870$  К) реализуется HS механизм, приведенные на рисунках 4.7 – 4.9 результаты позволяют вычислить

плотность тока обмена  $i_0$ , константу последующей гетерогенной химической реакции  $k^{-1} = \rho C_g$ , рассчитать поверхностную концентрацию  $\Gamma_R$  восстановленного вещества

$$\Gamma_R = \frac{RT}{\mu^2 F^2 \rho k'} \quad (4.8)$$

где  $\mu$  – число переносимых в предшествующей замедленной стадии электронов, и оценить скорость гетерогенного обмена  $v_0 = \Gamma_R/kq$  ( $q$  – порядок гетерогенной реакции). Расчеты показывают, что при повышении парциального давления  $O_2$  от 0.3 атм до 0.9 атм (при  $p_{CO_2} = 0.1$  атм) значения плотности тока обмена  $i_0$ , измеренные на оксидном электроде, практически остаются постоянными (Таблица 4.4). Ее среднее значение составляет  $(19.8 \pm 0.3)$  мА/см<sup>2</sup>. В отличие от них значения  $i_0$  на электроде из *Au* возрастают приблизительно в 2 раза, однако остаются меньше, чем на оксидном электроде на 10 – 50 % (Таблица 4.4). Увеличение парциального давления  $CO_2$  (при  $p_{O_2} = 0.1$  атм) слабо сказывается на величине плотности тока, рассчитанной как для оксидного, так и для золотого электродов (Таблица 4.4). Ее средние значения соответственно составляют  $19.4 \pm 0.2$  мА/см<sup>2</sup> и  $12.7 \pm 0.3$  мА/см<sup>2</sup>. Таким образом, в изученном интервале парциальных давлений  $CO_2$  плотность тока обмена на оксидном электроде примерно на 30 % выше, чем на электроде из *Au*. Такой же вывод можно сделать в случае насыщения расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  смесью катодных газов  $CO_2$  и  $O_2$ , взятых в мольном отношении 2/1 (при общем давлении газов  $P = 1$  атм). Значения  $i_0$  соответственно составляют  $17.7$  мА/см<sup>2</sup> и  $13.8$  мА/см<sup>2</sup> для оксидного и золотого электродов при  $T = 923$  К.

С повышением температуры в интервале 870 – 1020 К  $i_0$  на оксидном электроде экспоненциально возрастает (Рис. 4.10). Энергия активации равна  $43 \pm 1$  кДж/моль. Значения поверхностной концентрации  $\Gamma_R$  и обменной скорости гетерогенной химической реакции  $v_0$  (для  $q = 1$ ) также увеличиваются (Рис. 4.11). Энергии активации составляют  $(93 \pm 9)$  кДж/моль в случае  $\Gamma_R$ , и  $(81 \pm 5)$  кДж/моль для  $v_0$ .

Таблица 4.4

Зависимости параметров электродной реакции на оксидном (Ох) и золотом (Аu) электродах от парциального давления  $O_2$  и  $CO_2$  при  $T = 923$  К. Параметры рассчитаны для HS механизма реакции; значения  $\Gamma_R$  и  $\nu_0$  рассчитаны при  $q = 1$ ; значения  $i_0$  для электрода из Au рассчитаны для супероксидного механизма реакции

$P_{O_2}, P_{CO_2}$ , атм.	$\Gamma_R \cdot 10^{11}$ , моль/см <sup>2</sup>	$\nu_0 \cdot 10^7$ , моль·с <sup>-1</sup> /см <sup>2</sup>	$i_0(\text{Ох})$ , мА/см <sup>2</sup>	$i_0(\text{Аu})$ , мА/см <sup>2</sup>
<b><math>P_{CO_2} = 0.1</math> атм</b>				
0.3	1.61	1.85 <sup>2)</sup>	19.7	9.2 <sup>3)</sup>
0.5	1.70	1.88	19.7	12.9
0.7	1.34	1.88	20.2	15.8
0.9	1.38	1.72	19.7	17.6
<b><math>P_{O_2} = 0.1</math> атм</b>				
0.3	1.76	1.96	19.5	12.4
0.5	1.71	2.13	19.5	13.0
0.7	1.36	1.66	19.1	12.8
0.9	1.74	2.14	19.3	–
<b><math>P_{CO_2}/P_{O_2} = 2/1</math></b>				
–	1.26	1.61	17.3	13.5

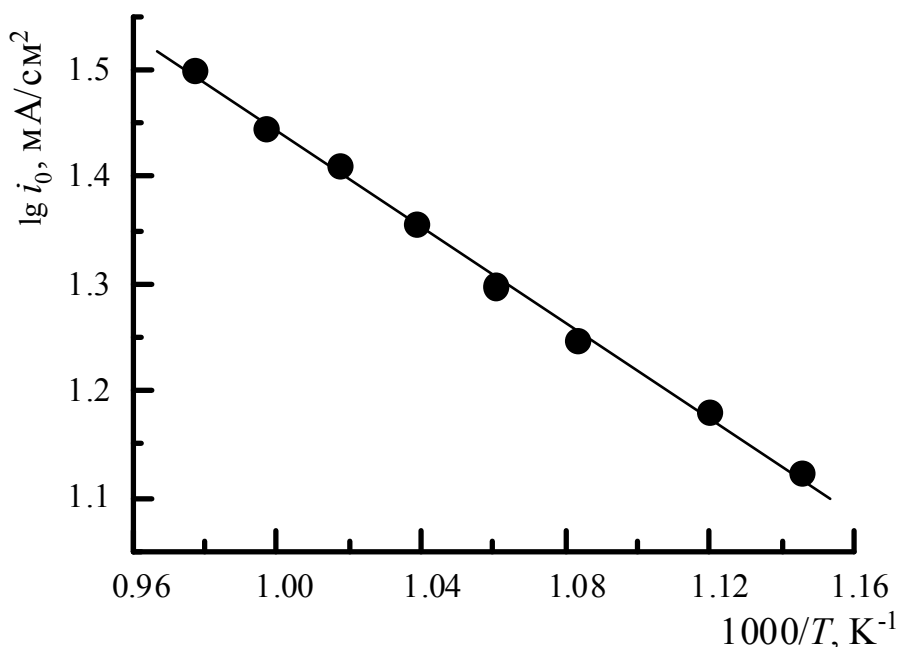


Рис. 4.10 Температурная зависимость плотности тока обмена для электрода из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , насыщенном смесью катодных газов  $CO_2$  и  $O_2$ , взятых в мольном отношении 2/1, в случае реализации гетеросупероксидного (HS) механизма реакции ( $\mu = 3$ )

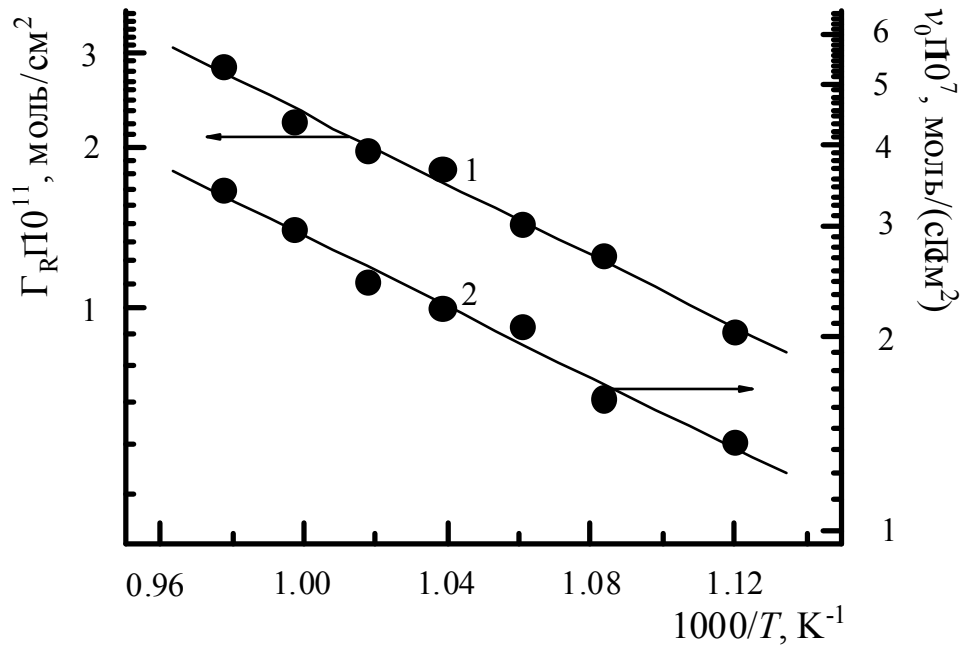


Рис. 4.11 Температурные зависимости поверхностной концентрации восстановленного вещества  $\Gamma_R$  (1) и обменной скорости  $\nu_0$  (2) гетерогенной химической реакции (порядок реакции  $q = 1$ ) для электрода из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  в расплаве  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ , насыщенном смесью катодных газов  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , взятых в мольном отношении 2/1, при общем давлении газов  $P = 1$  атм

#### 4.4. Выводы

1. Показано, что параметры электродного процесса при восстановлении кислорода на золотом и оксидном электродах качественно отличаются. Выделены три основные причины расхождения: (1) формирование пространственного заряда в поверхностном слое оксидного электрода, (2) обмен ионами кислорода между электролитом и регулярными узлами кристаллической решетки оксидного материала, (3) специфические каталитические свойства оксидного материала.
2. Для описания кулоностатического отклика на оксидном электроде рассмотрен ряд эквивалентных схем, учитывающих особенности электродного процесса на оксидном электроде. Для рассмотренных схем методами операционного исчисления получены упрощенные аналитические решения. На основании сопоставления качества регрессионного анализа, а также величин кажущихся порядков реакции, для описания электродного процесса на оксидах  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) отдано предпочтение эквивалентной схеме,

включающей элементы гетерогенного переноса заряда и гетерогенной химической реакции.

3. На температурных зависимостях токов обмена, полученных кулоностатическим методом на гладких оксидных электродах, также наблюдается перелом в области 870 – 900 К, как и на зависимостях, полученных на золотом электроде. Логично предположить, что в этом диапазоне также происходит смена доминирующей формы кислородных частиц, растворенных в электролите, и, соответственно, смена механизма электродной реакции. В высокотемпературной области реализуется супероксидный механизм. В низкотемпературной области реализуется механизм с участием молекулярной формы растворенного кислорода, однако сделать выбор между молекулярным и диссоциативным механизмами на основании качества регрессионного анализа не представляется возможным.
4. Установлено, что скорость электродного процесса при электровосстановлении кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите при 923 К зависит от материала электрода. Токи обмена в ряду изоструктурных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) возрастают в ряду  $Fe < Mn < Ni < Co$  и составляют 17, 19, 31 и 40  $mA/cm^2$ , соответственно.



## ГЛАВА 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКСИДНЫХ ПОРИСТЫХ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

### 5.1. Аттестация образцов катодных материалов

Скорость протекания электрохимической реакции на пористом газодиффузионном электроде зависит не только от каталитических свойств электродного материала, но так же и от морфологии пористого электрода. Кроме того, для обработки вольтамперных зависимостей в рамках модели тонких пленок необходимы данные по электропроводности электродного материала. Для аттестации образцов проводилась оценка дисперсности исходного порошка электродного материала методом статического рассеяния света, оценка среднего размера пор методом оптической микроскопии и определение электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе.

На рисунке 5.1 представлено типичное распределение частиц по размерам для исследованных материалов. Распределение включает два пика – в районах 3 – 5 и 20 – 30 мкм. Первый пик соответствует среднему размеру частиц, а второй обусловлен образованием агломератов, что подтверждается исчезновением данного пика после предварительной обработки анализируемого образца в ультразвуковой ванне.

В качестве референсного материала был взят оксид  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , так как в настоящее время получаемый *in-situ* литированный оксид никеля является общепринятым катодным материалом в технологии РКТЭ. Однофазные образцы  $Li_xNi_{1-x}O$  образуются в широком интервале значений параметра  $x$ . Проводимость образцов с различными значениями  $x$  достаточно высока [167, 168], по сравнению с проводимостью карбонатного расплава [155], и слабо влияет на электрохимическую активность газодиффузионных электродов [169]. Поэтому для сравнения мы ограничились рассмотрением одного состава, который соответствует формуле  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ .

Исследование поверхности приготовленных катодов показало, что после выжигания органического компонента в них образовались как малые, так и большие поры. Диаметр малых пор был сравним со средним диаметром частиц порошка исходного материала (около 5 мкм), а диаметр больших пор варьировался в пределах

от 10 мкм до 30 мкм, и, по-видимому, обусловливался наличием в порошке агломератов. Наибольшей пористостью обладал катод из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , наименьшей – катод из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ .

Общая пористость и электропроводность образцов приведены в таблице 5.1. Далее в тексте образцы упоминаются в соответствии с порядковыми номерами, приведенными в таблице.

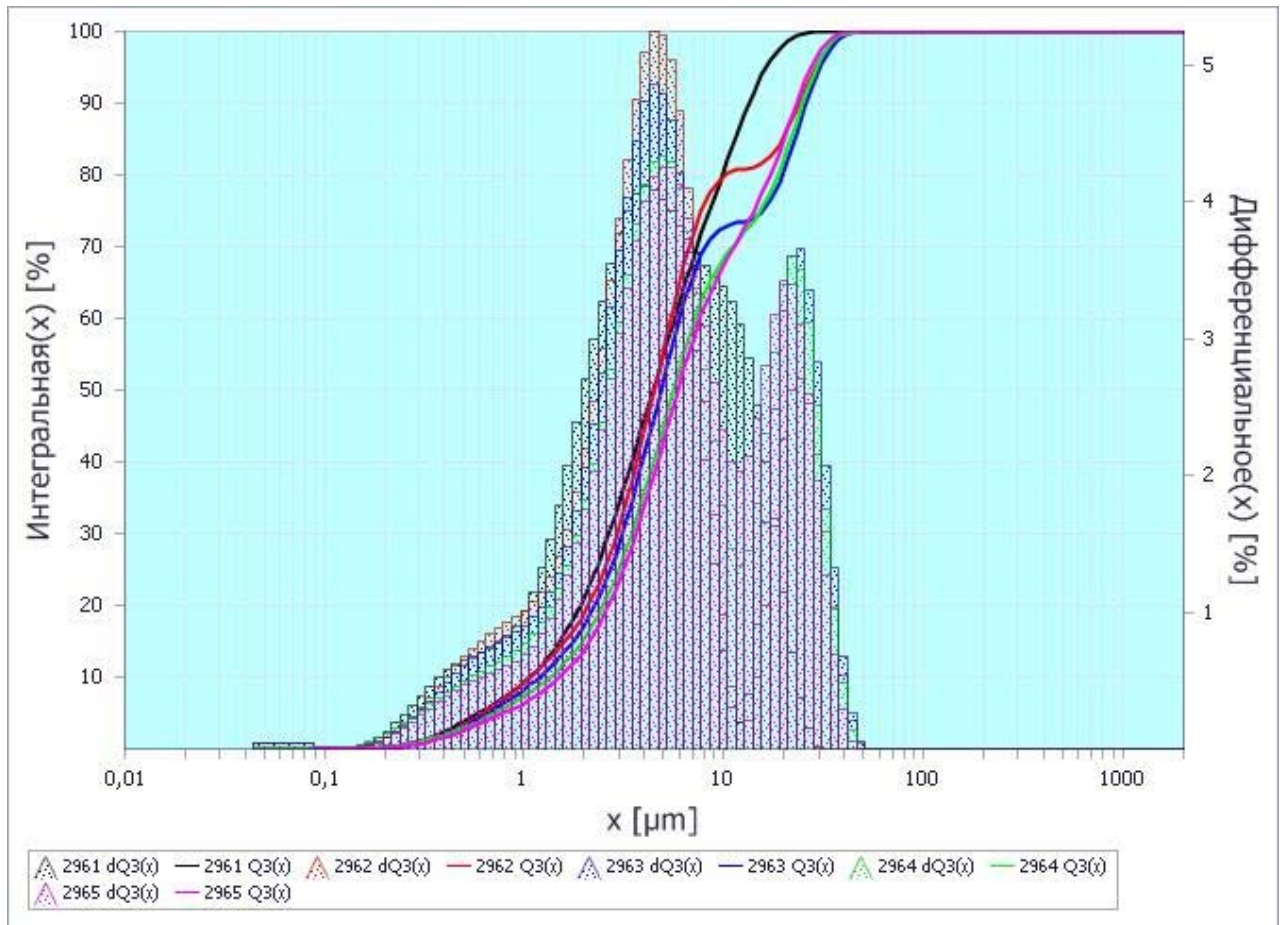


Рис. 5.1 Распределение частиц по размерам порошка  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$

**Таблица 5.1**

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

№	Материал катода	$Q$ , %	$\sigma_s$ , См/см	$E_s$ , кДж/моль
1	$LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$	51	4.6	$17.5 \pm 0.3$
2	$LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	42	5.5	$23.3 \pm 0.3$
3	$LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	47	17.2	$28.5 \pm 0.3$
4	$Li_{0.1}Ni_{0.9}O$	57	35.2	$11.4 \pm 0.1$

На рисунке 5.2 приведены температурные зависимости измеренной на плотных образцах удельной электропроводности  $\sigma_s(T)$  катодных материалов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . Электропроводность перовскитоподобных оксидов возрастает по мере увеличения порядкового номера атомов  $M$  в таблице Менделеева, но остается существенно ниже электропроводности  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . В интервале 790 – 1010 К все зависимости имеют активационный характер и описываются выражением

$$\sigma_s = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right). \quad (5.1)$$

Здесь  $A$  – постоянный множитель,  $E_s$  – энергия активации проводимости,  $k$  – постоянная Больцмана. Энергии активации  $E_s$  указаны в таблице 5.1. Подобно электропроводности, значения  $E_s$  увеличиваются по мере возрастания порядкового номера атомов  $M$  в таблице Менделеева. Это связано с повышением энергии активации подвижности  $W_s$  носителей заряда (поляронов малого радиуса, образованных дырками) [170].

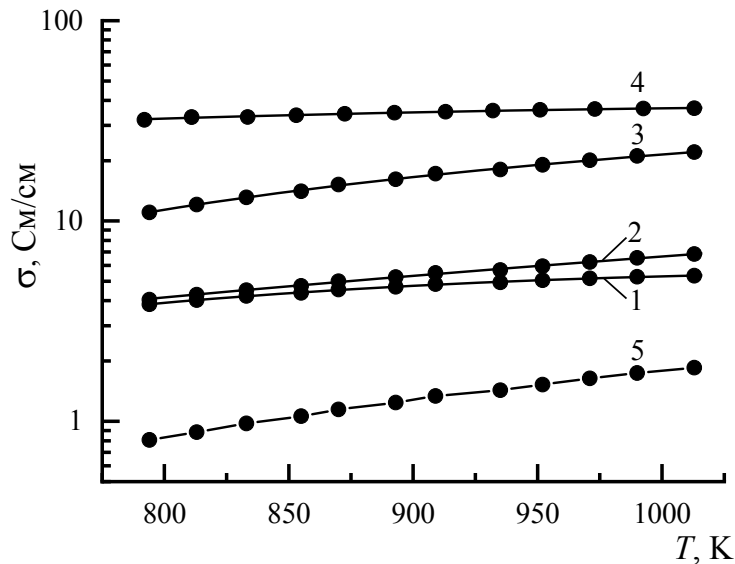


Рис. 5.2 Температурные зависимости удельной электропроводности оксидов и карбонатного электролита: 1 –  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$ , 2 –  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ , 3 –  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$ , 4 –  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , 5 –  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$

На том же рисунке 5.2 приведена температурная зависимость удельной электропроводности  $\sigma_e$  эвтектического расплава  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ , которую

рассчитывали по формуле [155]

$$\sigma_e = \sigma_{e0} \exp\left(-\frac{E_e}{T}\right), \quad (5.2)$$

где  $\sigma_{e0} = 36.4$  См/см,  $E_e = 3016$  К<sup>-1</sup>. Из рисунка видно, что электропроводность оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  больше, чем электропроводность электролита. Этот факт будет учтен при обсуждении модели структуры газодиффузионных электродов.

## 5.2. Аттестация матричного электролита

Для корректного определения вольтамперных характеристик электродных материалов в ячейке с матричным электролитом важным условием является газоплотность используемого матричного электролита. Для обеспечения газоплотности необходимо, чтобы капиллярное давление электролита в порах матрицы превышало давление в газовых порах электродов, что достигается использованием в матрице материалов более высокой дисперсности, чем в электродах. В работе в качестве матричного материала использовался  $\gamma LiAlO_2$ . Поскольку корректное определение среднего размера частиц таких порошков затруднено из-за их склонности к агломерации, часто в качестве меры дисперсности таких объектов используется оценка удельной поверхности порошка методом БЭТ. В технологии РКТЭ, по литературным данным, оптимальными для изготовления матричного электролита являются порошки  $LiAlO_2$  с удельной поверхностью порядка 15 м<sup>2</sup>/г.

В работе было проведено исследование влияния дисперсности исходных порошков, процесса синтеза и последующего размола на дисперсность получаемого  $\gamma LiAlO_2$ . Результаты обобщены в таблице 5.2. Оказалось, что все исходные реактивы  $Al(OH)_3$  от разных поставщиков имеют достаточно высокую дисперсность. Однако реактив №2 имел высокое содержание примеси  $SiO_2$ . Матричный электролит, изготовленный на его основе, проявлял склонность к растрескиванию. Поэтому реактив №2 в дальнейшем не использовался. Как видно из таблицы, в процессе синтеза  $\gamma LiAlO_2$  происходило большое укрупнение частиц, даже при относительно невысокой максимальной температуре синтеза 1123 К. Для получения порошков

алюмината нужной дисперсности производился мокрый размол образцов в 5 % водном растворе изопропилового спирта в планетарной мельнице на скорости 800 об./мин шарами диаметром 10 мм. Максимальная достигнутая величина удельной поверхности составила  $63.09 \pm 0.47 \text{ м}^2/\text{г}$  при размоле в течении 80 мин. При дальнейшем увеличении времени размолы происходило укрупнение частиц. Для задач исследования оказалось достаточным время размолы 40 мин, которое давало удельную поверхность  $49.55 \pm 0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для изготовления матричного электролита данная фракция смешивалась с исходным  $\gamma\text{LiAlO}_2$  с удельной поверхностью  $7.23 \pm 0.08 \text{ м}^2/\text{г}$  в пропорции дававшей результирующую величину 15 – 20  $\text{м}^2/\text{г}$ . Матричный электролит, приготовленный из такой смеси с бимодальным распределением частиц, обладала одновременно хорошей механической прочностью и высокой удерживающей способностью по отношению к карбонатному расплаву.

Таблица 5.2

Полная удельная поверхность порошков  $\text{LiAlO}_2$  после синтеза и размолотых (с указанием времени размолы), исходных порошков  $\text{Al}(\text{OH})_3$  от разных производителей

Образец	Полная удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ №1	$222.37 \pm 4.70$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ №2	$134.21 \pm 0.70$
$\text{Al}(\text{OH})_3$ №3	$208.29 \pm 4.73$
$\text{LiAlO}_2$ после синтеза	$7.23 \pm 0.08$
$\text{LiAlO}_2$ 40 мин	$49.55 \pm 0.05$
$\text{LiAlO}_2$ 60 мин	$58.26 \pm 1.02$
$\text{LiAlO}_2$ 80 мин	$63.09 \pm 0.47$
$\text{LiAlO}_2$ 100 мин	$58.79 \pm 0.60$
$\text{LiAlO}_2$ 120 мин	$24.25 \pm 0.43$

### 5.3. Вольтамперные зависимости

На рисунках 5.3 – 5.5 приведены вольтамперные зависимости, полученные для катодов 1 – 3, приготовленных на основе оксидов  $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , и катода 4 из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$ . Методика измерений описана в разделе 2.5.4. Температурные зависимости плотности тока  $j$ , измеренной при постоянной поляризации  $\eta$  в разных температурных интервалах имеют экспоненциальный характер. В таблице 5.3

приведены значения энергии активации  $E$  для плотности тока  $j$ , измеренной при поляризации  $\eta = 100$  мВ. Повышение температуры от 820 К до 900 К приводит к заметному увеличению плотности тока, протекающего через катоды 1 – 3. В области более высоких температур темп ее роста замедляется (энергия активации меньше). Минимальное увеличение  $j$  при  $T > 900$  К наблюдали у катода 1. В отличие от катодов, изготовленных на основе перовскитоподобных оксидов, энергия активации для плотности тока, протекающего через катод из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  при  $\eta = 100$  мВ, практически не изменяется во всем изученном температурном интервале.

Таблица 5.3

Энергии активации ( $E$ ) плотности тока  $j$  при  $\eta = 100$  мВ для катодов из  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$

№	Материал катода	Температурный интервал, К	
		820 – 880	900 – 1000
		$E$ , кДж/моль	$E$ , кДж/моль
1	$LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$	$46 \pm 5$	$12 \pm 5$
2	$LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	$61 \pm 3$	$16 \pm 2$
3	$LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	$57 \pm 4$	$28 \pm 1$
4	$Li_{0.1}Ni_{0.9}O$	$50 \pm 1$	$48 \pm 3$

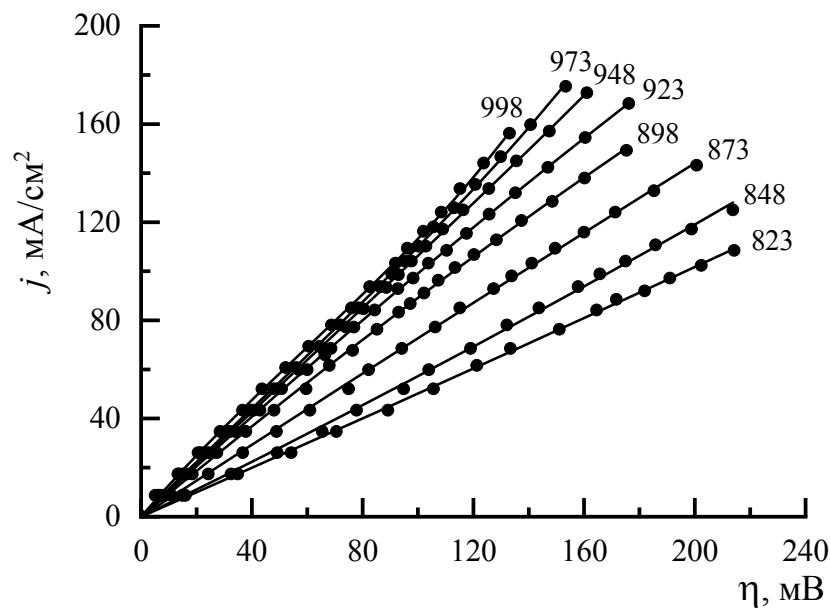


Рис. 5.3 Вольтамперные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$ . Температура указана в градусах Кельвина

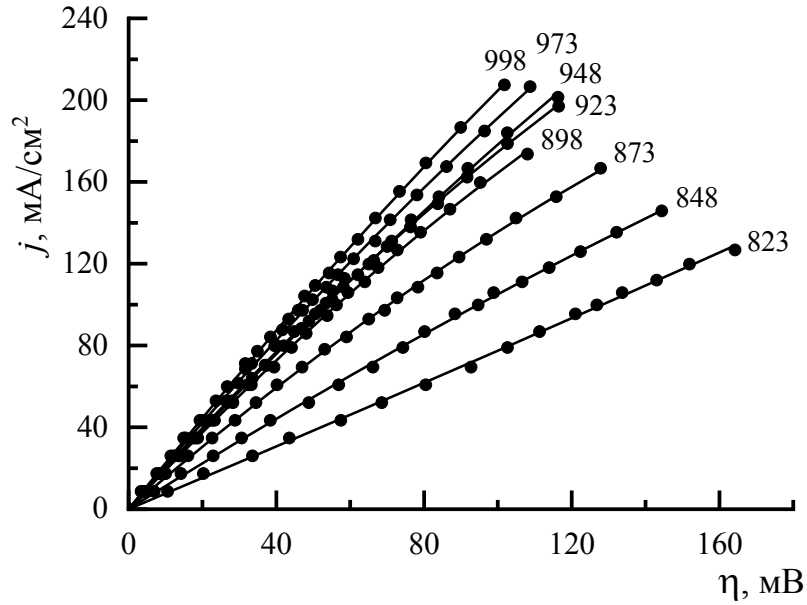


Рис. 5.4 Вольтамперные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . Температура указана в градусах Кельвина

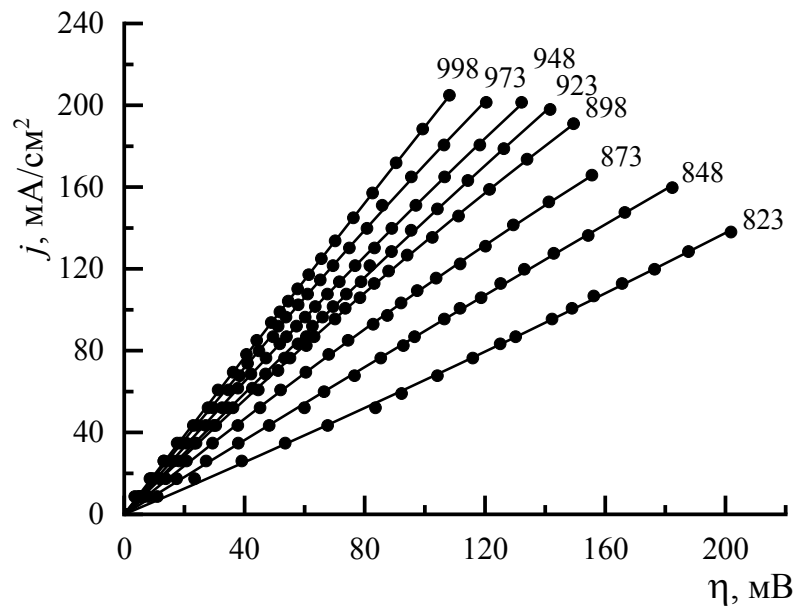


Рис. 5.5 Вольтамперные зависимости, измеренные при разных температурах для катода, изготовленного на основе оксида  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ . Температура указана в градусах Кельвина

На рисунке 5.6 приведены температурные зависимости поляризационной проводимости  $\sigma_p = dj/d\eta$  катодов 1 – 4, рассчитанной при  $\eta = 0$ . Эта величина

введена по аналогии с обратным поляризационным сопротивлением  $R_p^{-1} = (d\eta/dj)^{-1}$ , рассчитанным при  $j = 0$ , она использована в качестве меры электрохимической активности катодов. В координатах Аррениуса температурные зависимости  $\sigma_p$  катодов 1 – 3 имеют излом в интервале 870 – 900 К. Зависимость  $\sigma_p(T)$  катода 4 также имеет излом. Однако его наблюдали при более высокой температуре  $T = 920$  К. Значения энергии активации  $E_p$  поляризационной проводимости катодов 1 – 4 в различных температурных интервалах приведены в таблице 5.4

Среди катодов, приготовленных на основе перовскитоподобных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ , наибольшую поляризационную проводимость в изученном температурном интервале имеет катод 2 из  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ , наименьшую – катод 1 из  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$ . Поляризационная проводимость катода 3 из  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  занимает промежуточное положение. При  $T < 970$  К поляризационная проводимость катодов 2 и 3 выше, а катода 1 – ниже, чем  $\sigma_p$  катода 4 из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ .

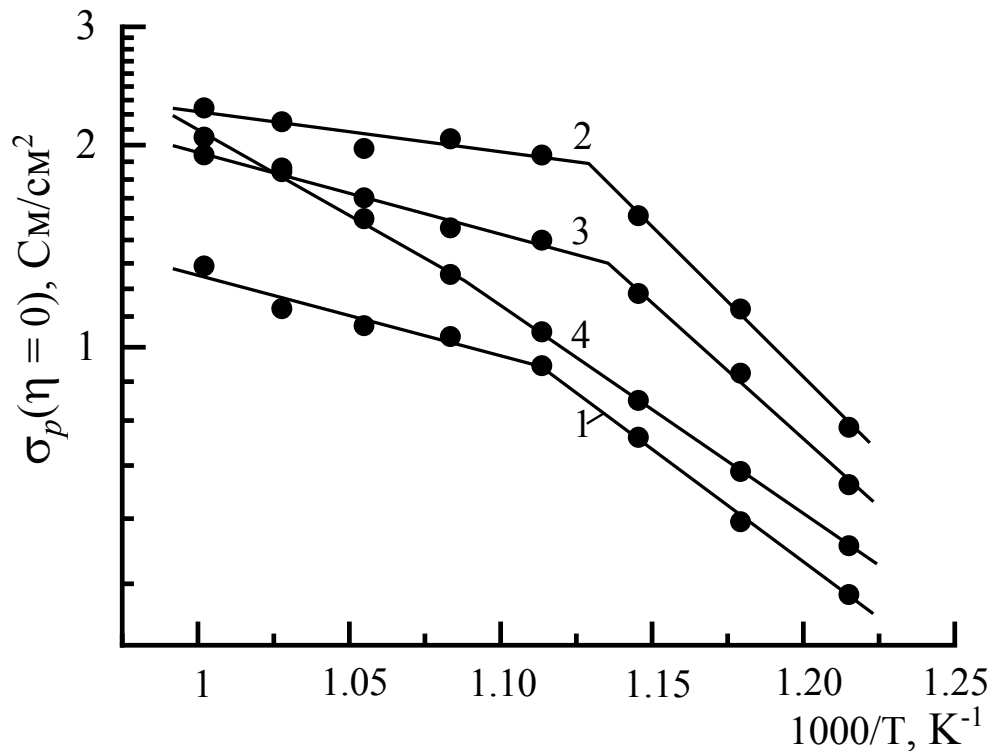


Рис. 5.6 Температурные зависимости поляризационной проводимости оксидных катодов, измеренной при  $\eta = 0$ : 1 –  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$ , 2 –  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ , 3 –  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ , 4 –  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$



Таблица 5.4

Энергии активации ( $E_p$ ) поляризационной проводимости ( $\sigma_p$ ) катодов из  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , измеренной при поляризации  $\eta = 0$

№	Материал катода	Температурный интервал, К	
		820 – 880	900 – 1000
		$E$ , кДж/моль	$E$ , кДж/моль
1	$LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$	$65 \pm 2$	$23 \pm 3$
2	$LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	$87 \pm 4$	$11 \pm 3$
3	$LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$	$78 \pm 6$	$24 \pm 2$
4	$Li_{0.1}Ni_{0.9}O$	$60 \pm 1$	$48 \pm 3$

Характерной особенностью всех построенных в координатах Аррениуса температурных зависимостей поляризационной проводимости катодов  $\sigma_p(T)$ , найденных для оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , является наличие излома в интервале 870 – 920 К (Рис. 5.6). Энергия активации поляризационной проводимости в области пониженных температур  $T < 900$  К значительно выше, чем в области более высоких температур (Таблица 5.4). Ранее подобную закономерность отметили авторы [124], которые исследовали в лабораторной топливной ячейке макрокинетику электровосстановления кислорода на пористых катодах из литированного  $NiO$  и  $LiCoO_2$  в эвтектических  $Li/K$  и  $Li/Na$  карбонатных расплавах. Наличие изломов на построенных в координатах Аррениуса температурных зависимостях обратной величины поляризационного сопротивления  $R_p^{-1} = (d\eta/dj)^{-1}$  электродов, найденного при  $j = 0$ , они связали с особенностями протекания реакций на поверхности пористых катализаторов. В области пониженных температур активность пористого катализатора, в основном, определяется скоростью каталитической реакции. Она сильно зависит от температуры, так что в этой области для  $R_p^{-1}(T)$  характерны высокие значения энергии активации. С повышением температуры скорость реакции возрастает, и более важными становятся затруднения, связанные с массопереносом. Поэтому выше некоторой пороговой температуры энергия активации становится меньше [124].

Температурные зависимости поляризационной проводимости  $\sigma_p$ , полученные для катодов, изготовленных на основе оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ),

отличаются от аналогичной зависимости, которую наблюдали в случае катода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . Если в области  $T < 900$  К электрохимическая активность всех катодов существенно возрастает при увеличении температуры, то в случае катодов из  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  при  $T > 900$  К ее рост значительно замедляется. Этот перелом не может быть объяснен изменением типа проводимости электродного материала, поскольку, как показано на рисунке 5.2, во всем температурном диапазоне проводимость монотонно возрастает. В отличие от исследованных перовскитоподобных оксидов, темп роста электрохимической активности катода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  остается достаточно высоким и в области повышенных температур. Это может быть связано с отличием механизмов реакции электровосстановления кислорода, протекающей на поверхности перовскитоподобных оксидов от механизмов такой же реакции, протекающей на поверхности оксидов со структурой типа  $NaCl$  ( $NiO$  и  $LiCoO_2$ ).

Полученные вольтамперные зависимости характеризуют свойства пористых газодиффузионных оксидных катодов и лишь косвенно связаны с каталитической активностью материалов, на основе которых они были приготовлены. В частности, помимо кинетических параметров (токов обмена и коэффициентов переноса), вид вольтамперных кривых зависит от морфологии катода (количества, конфигурации и распределения по размерам больших и малых пор), от характера заполнения пор электролитом и площади его контакта с материалом электрода, от эффективной электропроводности оксидов и электролита, а также от вклада диффузии электроактивных частиц [169, 171].

Для определения каталитической активности материала катода, вольтамперные зависимости газодиффузионного электрода обрабатывались в рамках тонкопленочной модели. На основании температурных и концентрационных зависимостей, рассчитанных таким образом плотностей тока обмена, сделаны предположения о механизме электровосстановления кислорода. Похожий подход был представлен в работах [9, 155, 166, 171]. Особенности использованной модели и результаты моделирования представлены в следующем разделе.

#### 5.4. Модель генерации тока на пористом газодиффузионном катоде

Сущность реализованного модельного подхода состоит в том, чтобы по имеющейся экспериментальной поляризационной характеристике катода  $j(\eta_m)$  восстановить зависимость фарадеевского тока  $i_F(\eta)$ , аппроксимировать ее с учетом теоретически возможных механизмов реакции и рассчитать плотность тока обмена  $i_0$  [155, 171]. Для реализации данной методики необходимо найти связь между  $j(\eta_m)$  и  $i_F(\eta)$  в аналитическом виде. Такую возможность предоставляет, так называемая, тонкопленочная модель [169, 171]. В данной модели пористый электрод представляют в виде агломерата, пронизанного сетью крупных цилиндрических газовых пор, стенки которых покрыты пленкой электролита. Под агломератом понимают 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, которые определяются морфологией агломерата. Электрохимическая реакция восстановления  $O_2$  протекает только на границе раздела между покрывающей стенки газовых пор пленкой 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 [169]

$$j^2(\eta_m) = 2p \frac{K_e K_s}{K_s - K_e} \int_{\eta_0}^{\eta_L} i_F(\eta) d\eta \quad (5.3)$$

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 объем катода,  $\eta_L$  и  $\eta_0$  – поляризация катода соответственно на границе раздела с пропитанной электролитом матрицей и токовым коллектором. Экспериментально наблюдаемая поляризация [169]

$$\eta_m = \frac{1}{K_s + K_e} (jL + K_s \eta_L + K_e \eta_0). \quad (5.4)$$

Здесь первый член суммы описывает вклад омического сопротивления электролита в поляризацию электрода. Величина данного вклада измерялась методом спектроскопии электрохимического импеданса и вычиталась из величины наблюдаемой поляризации электрода. Кроме того, в большинстве случаев  $K_s \gg K_e$ , и можно пренебречь вкладом от поляризации катода вблизи коллектора ( $\eta_0 = 0$ ). Таким образом, наибольший вклад в  $\eta_m$  вносит поляризация катода на границе раздела с матрицей, то есть  $\eta_m \approx \eta_L$ . Продифференцировав выражение (5.3) по  $d\eta_m$  при  $\eta_0 = 0$ , получим

$$J(\eta_m) \equiv 2j(\eta_m) \frac{dj(\eta_m)}{d\eta_m} = A(T) i_F(\eta_m), \quad (5.5)$$

$$\text{где } A(T) = 2p \frac{K_e K_s}{K_s - K_e}. \quad (5.6)$$

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 путем 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  $\eta_m = \eta_L = \eta$ .

В общем случае, зависимость фарадеевского тока  $i_F$  от поляризации  $\eta$  работающего в смешанном режиме катода РКТЭ можно описать, в соответствии с теорией замедленного разряда, выражением

$$i_F = i_0 \left\{ f_{O_2}^\sigma f_{CO_2}^\tau \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) - f_{O_2}^u f_{CO_2}^v \exp\left(\frac{(\alpha^* - n) F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (5.7)$$

$$\text{где } f_{O_2} = 1 - \frac{i_F}{i_{O_2,q}}, \quad f_{CO_2} = 1 - \frac{i_F}{i_{CO_2}},$$

$i_0$  – плотность тока обмена,  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $\alpha^*$  – коэффициент переноса,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $u$ ,  $v$  – истинные порядки реакции по  $O_2$  и  $CO_2$ ,  $i_{O_2,q}$  и  $i_{CO_2}$  – предельные диффузионные токи соответственно различных форм  $O_2$  ( $q = O_2, O_2^{2-}, O_2^-$  и  $CO_2$ ). Параметры  $\alpha^*$ ,  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $u$ ,  $v$  определяются механизмом реакции.

Выражение (5.7) можно упростить. Поскольку растворимость  $CO_2$  во много раз превышает растворимость  $O_2$ , влиянием множителей, которые учитывают диффузию  $CO_2$  через пленку электролита, можно пренебречь. Кроме того, параметр  $u = 0$ . В результате получим следующее выражение

$$i_F = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(\alpha^* - n) F \eta}{RT}\right) \right\} \left\{ 1 - \frac{s i_0}{i_{O_2,q}} \exp\left(\frac{\alpha^* F \eta}{RT}\right) \right\}^{-1}. \quad (5.8)$$

Подставив выражение (5.8) в формулу (5.5), методом нелинейной подгонки были аппроксимированы зависимости  $J(\eta)$  в области  $T < 880$  К при фиксированных значениях параметров  $\alpha^*$  и  $\sigma$ , которые соответствуют тому или иному механизму реакции (Таблица 4.3). Подгоночными параметрами служили  $J_0^0 = A i_0$  и  $J_{O_2,q} = A i_{O_2,q}$ .

Для нахождения коэффициентов  $A(T)$ , было использовано соотношение между найденными в результате подгонки значениями  $J_{O_2,q}$  и расчетными предельными диффузионными токами  $i_{O_2,q}$ :

$$J_{O_2,q} = A(T) i_{O_2,q}. \quad (5.9)$$

Предельные токи  $i_{O_2,q}$  рассчитывались по формуле

$$i_{O_2,q} = n F D_q C_q^0 / d \quad (5.10)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $F$  – число Фарадея,  $D_q$  и  $C_q^0$  – соответственно коэффициент диффузии и объемная концентрация частиц сорта “ $q$ ” в электролите ( $q = O_2, O_2^{2-}, O_2^-$ ),  $d$  – средняя толщина пленки электролита на

поверхности газовых пор. При этом полагаем, что коэффициенты диффузии частиц разного сорта одинаковы и равны коэффициенту диффузии  $D$  молекул  $O_2$ , температурная зависимость которого имеет вид [155]

$$D = 4.32 \times 10^{-3} \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right] \exp \left( - \frac{45.77 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]}{RT} \right). \quad (5.11)$$

В качестве объемных концентраций кислородных частиц  $C_q^0$  были использованы величины равновесных концентраций, рассчитанные термодинамическим методом в разделе 3.1. Все расчеты  $i_{O_2,q}$  были проведены для фиксированной средней толщины пленки  $d = 1$  мкм (Рис. 5.7). На основании определенных коэффициентов  $A(T)$  были оценены плотности токов обмена  $i_0(T) = J_0(T)/A(T)$  для диапазона температур  $T < 880$  К.

Следует отметить, что принятая средняя толщина пленки  $d = 1$  мкм является достаточно произвольной величиной, часто используемой другими исследователями. Очевидно, что рассчитанные 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 электролитной 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  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  в случае гладкого и пористого электродов, показывает, что при  $T > 880$  К они совпадают в пределах погрешности. То есть 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 расчета  $i_0$ , реализованная методика не позволяет определить точные величины токов обмена. Тем не менее, поскольку дисперсность исходных порошков оксидов и технология изготовления пористых электродов были одинаковыми для всех образцов, а возможные небольшие отличия в смачиваемости компенсировались подбором оптимальной степени заполнения ячейки электролитом, использованная

методика позволяет провести сравнительный анализ каталитической активности в реакции восстановления кислорода различных оксидных материалов.

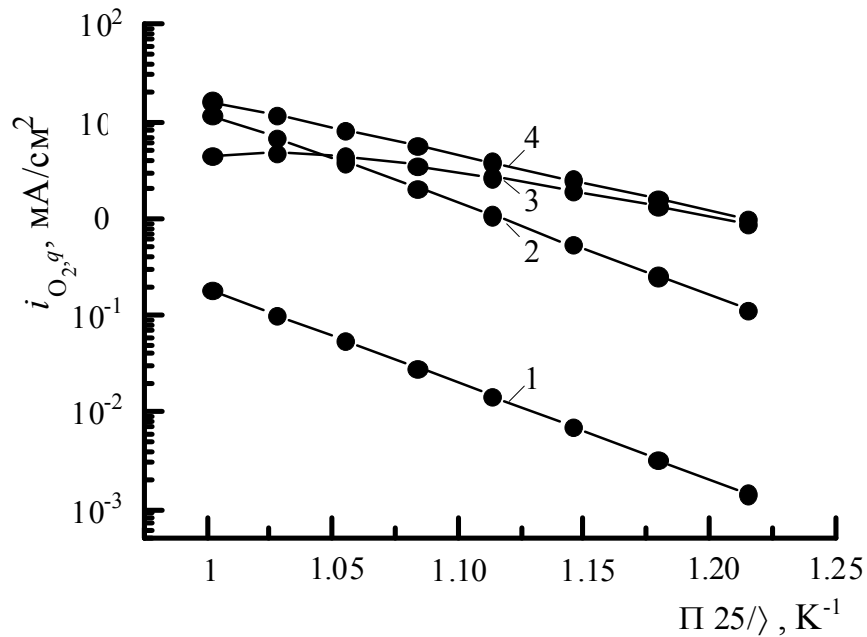


Рис. 5.7 Температурные зависимости предельных диффузионных токов электроактивных частиц в пленке  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  толщиной  $d = 1$  мкм: 1 – пероксидные ионы ( $O_2^{2-}$ ), 2 – супероксидные ионы ( $O_2^-$ ), 3 - молекулы кислорода ( $O_2$ ), 4 – сумма предельных токов всех электроактивных частиц

Выражение (5.8) справедливо в том случае, если при данной температуре в реакции участвуют электроактивные частицы только одного сорта. Однако, как было показано в разделе 3.1, в расплаве  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  при насыщении смесью газов  $CO_2$  и  $O_2$ , взятых в мольном отношении 2/1, в температурном интервале 760 – 1000 К в значимых количествах одновременно присутствуют два сорта электроактивных частиц – молекулярный кислород и ионы  $O_2^-$ . Концентрация пероксидных ионов  $O_2^{2-}$  на несколько порядков ниже, поэтому их вкладом в реакцию электровосстановления кислорода можно пренебречь. В области  $T < 880$  К концентрация растворенного  $O_2$  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 электродного материала при повышенных температурах. Чтобы оценить ее, было сделано допущение, что в области  $T > 880$  К процессы с

участием  $O_2$  и  $O_2^-$  происходят независимо друг от друга (параллельно), так что фарадеевский ток равен сумме парциальных токов по молекулярному кислороду и супероксидным ионам

$$i_{F,\Sigma} = i_{F,O_2} + i_{F,O_2^-}. \quad (5.12)$$

В этом случае предельный диффузионный ток так же равен сумме парциальных токов по каждому сорту частиц

$$i_{d,\Sigma} = i_{d,O_2} + i_{d,O_2^-}. \quad (5.13)$$

Ток  $i_{d,\Sigma}$  связан с  $J_{O_2,\Sigma}$  соотношением (5.9). Общий ток обмена также равен сумме парциальных токов

$$i_{0,\Sigma} = i_{0,O_2} + i_{0,O_2^-}. \quad (5.14)$$

Таким образом, при аппроксимации зависимостей  $J(\eta)$  в области  $T > 880$  К в формулу (5.5) подставлялся суммарный фарадеевский ток  $i_{F,\Sigma}$ . Подгоночными параметрами служили  $J_{0,O_2} = Ai_{0,O_2}$ ,  $J_{0,O_2^-} = Ai_{0,O_2^-}$ ,  $J_{d,O_2} = Ai_{d,O_2}$  и  $J_{d,O_2^-} = Ai_{d,O_2^-}$ . После нахождения параметров  $J_{d,O_2}$  и  $J_{d,O_2^-}$  проводилось их суммирование и вычисление коэффициентов  $A(T)$  по формуле (5.9). Токи обмена определялись из соотношения  $i_{0,\Sigma}(T) = J_{0,\Sigma}(T)/A(T)$ , где  $J_{0,\Sigma} = J_{0,O_2} + J_{0,O_2^-}$ .

### 5.5. Механизмы реакции электровосстановления кислорода на пористых газодиффузионных электродах

Для интерпретации кинетических зависимостей реакции восстановления кислорода на пористых газодиффузионных электродах использованы те же механизмы, которые были предложены для описания РВК на плотных полностью погруженных оксидных электродах, рассмотренные в разделе 4.3 и суммированные в таблице 4.3

На рисунках 5.8 – 5.10 приведены зависимости  $J(\eta)$ , рассчитанные для катодов из оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Регрессионный анализ показал, что в области  $T < 880$  К зависимости удовлетворительно описываются в рамках НД механизма реакции. Аппроксимировать зависимости  $J(\eta)$  с привлечением НМ или



HS механизмов реакции не удалось. При аппроксимации зависимостей  $J(\eta)$  катодов в интервале 890 – 1000 К были рассмотрены два варианта. В первом варианте предполагалось, что зависимость  $J(\eta)$  определяется совместным действием HM и HS механизмов реакции. Во втором варианте рассматривались HD и HS механизмы. Было найдено, что наилучшие результаты аппроксимации достигаются при предположении совместной реализации HD и HS механизмов реакции.

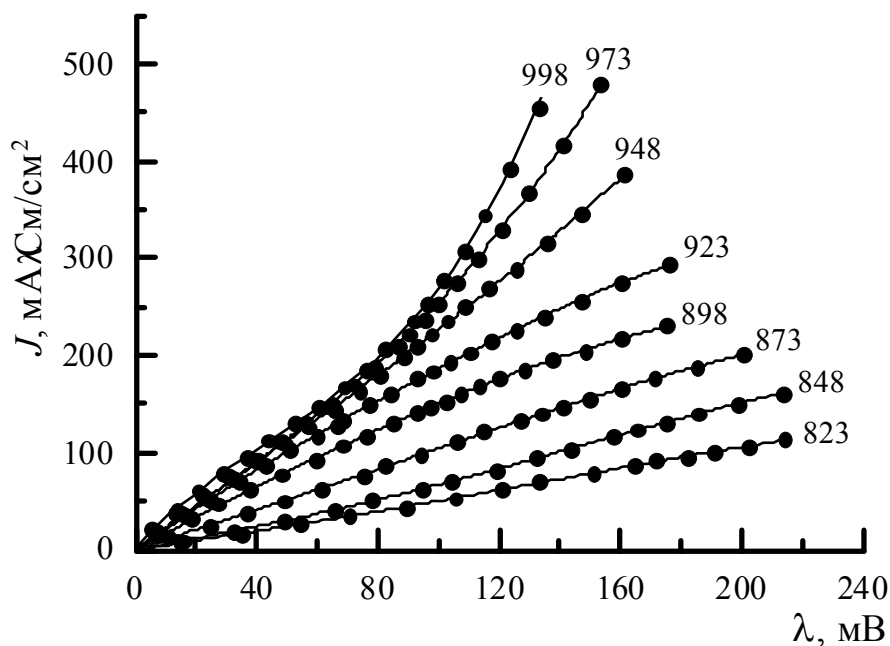


Рис. 5.8 Зависимости  $Jd\eta/d\eta$ , рассчитанные для катода из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

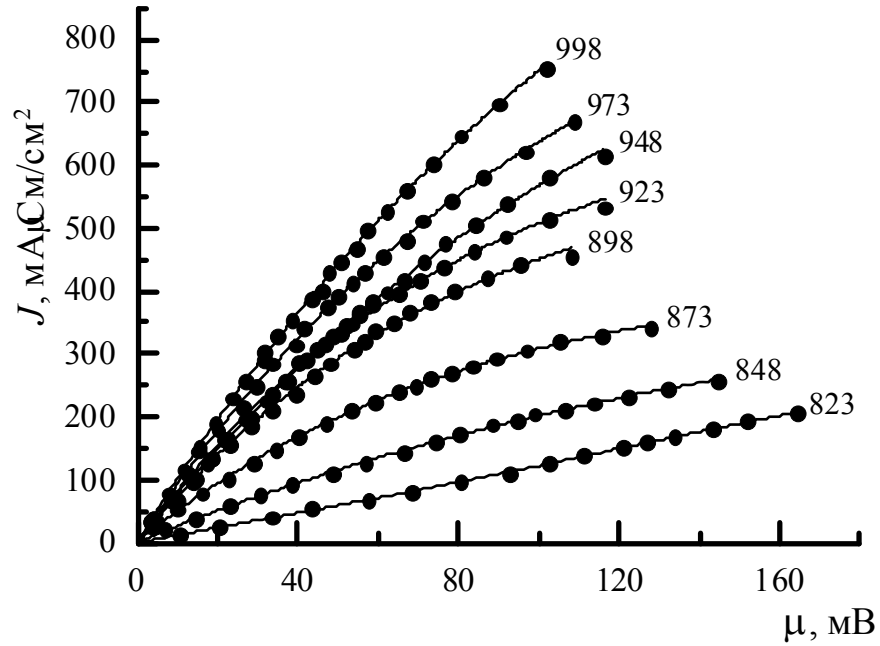


Рис. 5.9 Зависимости  $Jdj/d\eta$ , рассчитанные для катода из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

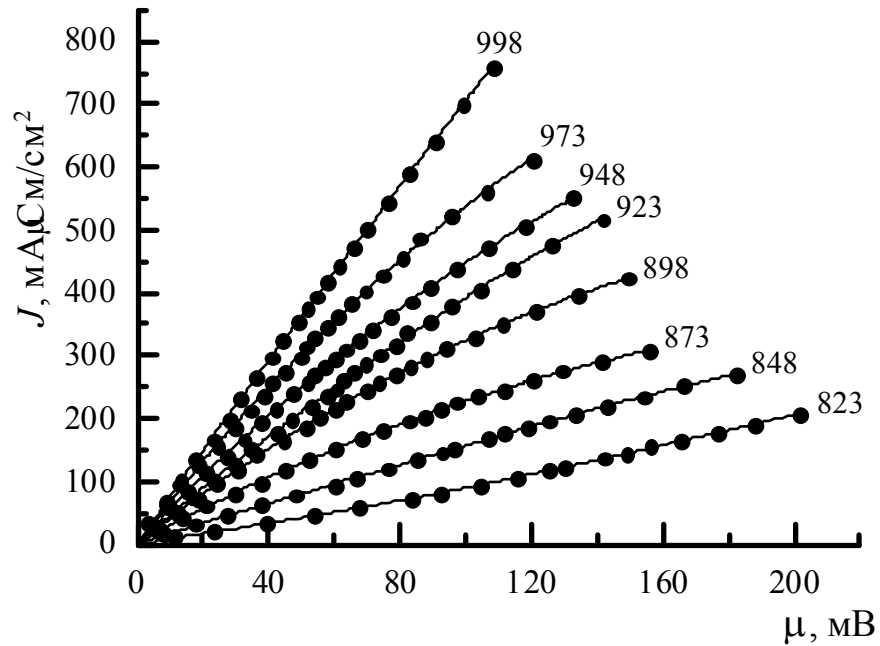


Рис. 5.10 Зависимости  $Jdj/d\eta$ , рассчитанные для катода из  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

Анализ зависимостей  $J(\eta)$ , рассчитанных для катодов из  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$  (Рис. 5.11) показал, что на этом электродном материале реализуются те же механизмы, что

выше были предложены для оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ).

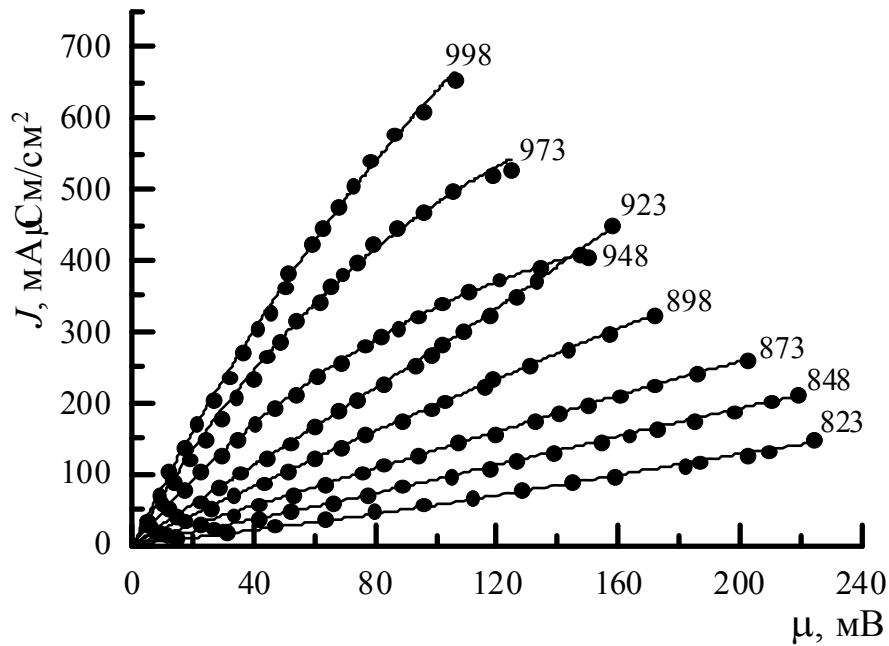


Рис. 5.11 Зависимости  $Jdj/d\eta$ , рассчитанные для катода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  при разных температурах (точки), и результаты их аппроксимации (сплошные линии). Температура указана в кельвинах

На рисунке 5.12 приведены температурные зависимости плотности токов обмена для оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) 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 (раздел 5.3). Отличие состоит в том, что каталитическая активность  $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  только в ограниченном интервале 840 – 910 К превышает активность  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ , тогда как электрохимическая активность  $\sigma_p$  приготовленного на его основе газодиффузионного катода была выше электрохимической активности катода из  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  в значительной области температур  $T < 970$  К. Кроме того, при  $T > 920$  К каталитическая активность  $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$  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  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ , подобно его электрохимической активности, превышает активность других перовскитоподобных оксидов в исследованном интервале температур, а при  $T < 970$  К она выше активности  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ .

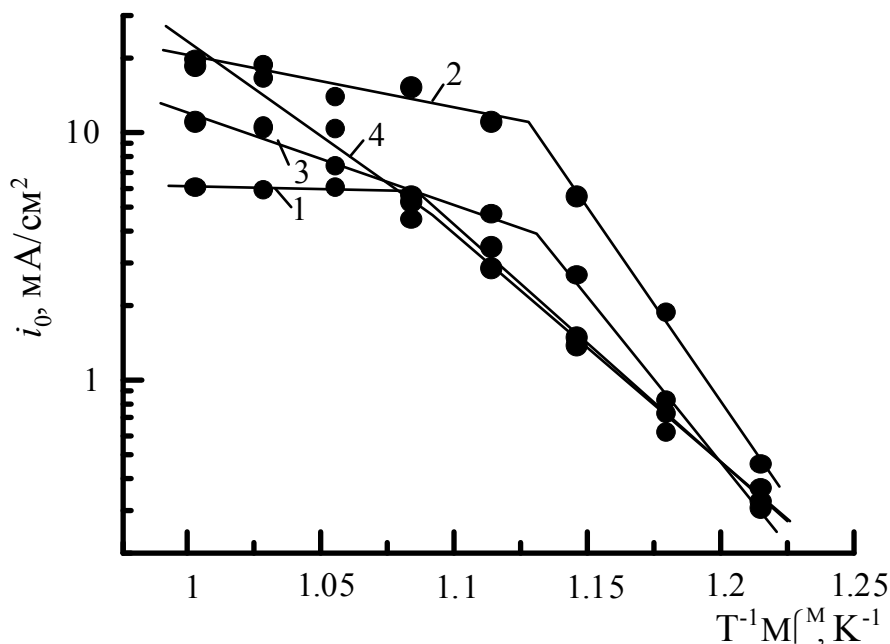


Рис. 5.12 Температурные зависимости плотности токов обмена: 1 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ , 2 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , 3 –  $\text{LaLi}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , 4 –  $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$

Подобно зависимостям  $\sigma_p(T)$ , зависимости  $i_0(T)$  имеют излом в интервале 870 – 920 К. С повышением температуры энергии активации  $E$  уменьшаются (Таблица 5.5).

**Таблица 5.5**

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

№	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	$\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$	$177 \pm 4$	$147 \pm 33$

Анализ показал, что в температурном интервале 820 – 1000 К реакция электровосстановления кислорода протекает по HD и HS механизмам. В области 820 – 880 К более вероятно протекание реакции, в основном, по HD механизму с участием молекулярного кислорода, тогда как вклад от параллельной реакции, протекающей по HS механизму, пренебрежимо мал вследствие низкой концентрации

ионов  $O_2^-$ . В интервале 880 - 1000 К концентрация ионов  $O_2^-$  возрастает настолько, что их вклад в реакцию становится заметным. В результате каталитическая активность оксидов определяется суммарным эффектом от реакций, протекающих по HD и HS механизмам. Таким образом, наличие изломов в интервале 870 – 920 К на температурных зависимостях токов обмена (Рис. 5.12), как и в случае исследований на гладких полностью погруженных электродах, по-видимому, вызвано ростом концентрации супероксидных ионов при  $T > 870$  К.

### 5.6. Выводы

1. Предложены новые катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) для применения в расплавленных карбонатных электролитах. Исследованы электропроводность и электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода. Разработана технология изготовления планарных газодиффузионных электродов методом шликерного литья.
2. Показано, что электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода перовскитоподобных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) зависит от природы лигирующего металла и возрастает в ряду  $Fe < Ni < Co$ .
3. В рамках тонкопленочной модели пористого газодиффузионного электрода проведен анализ вольтамперных зависимостей пористых катодов приготовленных из  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) и  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ . Установлено, что на пористых газодиффузионных электродах, так же как и на гладких, происходит изменение механизма электродной реакции с увеличением температуры. Однако в случае пористых электродов, результаты регрессионного анализа однозначно свидетельствует в пользу реализации диссоциативного механизма в диапазоне низких температур, а в диапазоне высоких температур одновременно реализуются и диссоциативный и супероксидный механизмы.

## ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны концентрации кислородсодержащих частиц в системе  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_{3(ж)} - (O_2 + CO_2)_{(г)}$ . Методом термодинамического моделирования показано, что основными электрохимически активными формами кислорода в данных условиях являются частицы  $O_2$  и  $O_2^-$ , причем в диапазоне температур 870 – 950 К происходит смена доминирующей формы растворенного кислорода с  $O_2$  на  $O_2^-$ .
2. Для анализа кинетики и механизма электровосстановления кислорода на золотом и оксидных электродах методом операционного исчисления получены аналитические решения, описывающие релаксацию потенциала в кулоностатическом эксперименте с учетом возможности параллельного восстановления двух сортов частиц, формирования пространственного заряда в приповерхностном слое оксидного электрода и протекания гетерогенной химической реакции. Полученные решения являются общими и могут быть использованы для анализа широкого класса электрохимических систем.
3. Методами численного моделирования и натурального эксперимента установлено, что при электровосстановлении кислорода на золотом электроде в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите реализуются два механизма: молекулярный, в низкотемпературной области, и супероксидный в высокотемпературной. Смена преобладающего механизма происходит в районе 900 К. Показано, что реакция рекомбинации  $O^{2-}$  и  $CO_2$  является относительно медленным процессом.
4. Установлено, что кинетика электровосстановления кислорода на оксидных электродах качественно отличается от кинетики процесса на золотом электроде. Выявлены три основные причины отличий: (1) формирование пространственного заряда в поверхностном слое оксидного электрода, (2) обмен ионами кислорода между электролитом и регулярными узлами кристаллической решетки оксидного материала, (3) специфические каталитические свойства оксидного материала. Предложены механизмы реакции на оксидном электроде, включающие стадию гетерогенной химической реакции.

5. Установлено, что скорость электродного процесса при электровосстановлении кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролите при 923 К зависит от природы материала электрода. Токи обмена в ряду изоструктурных оксидов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) возрастают в ряду  $Fe < Mn < Ni < Co$  и составляют 17, 19, 31 и 40 мА/см<sup>2</sup>, соответственно.
6. Определена электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода пористых газодиффузионных катодов на основе новых оксидных материалов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Показано, что состав  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}FeO_3$  с точки зрения электрохимической активности превосходит традиционный катодный материал  $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$  и может быть рекомендован для изготовления катодов топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- $\alpha$  – коэффициент переноса
- $\alpha^*$  – кажущийся коэффициент переноса
- $c(j)$  – молярная концентрация компонента, моль/дм<sup>3</sup>
- $C_{dl}$  – ёмкость двойного слоя, мкФ/см<sup>2</sup>
- $C_g$  – ёмкость гетерогенной реакции, мкФ/см<sup>2</sup>
- $C_s$  – ёмкость области пространственного заряда, мкФ/см<sup>2</sup>
- $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с
- $\eta$  – поляризация электрода, В
- $i_0$  – ток обмена, мА/см<sup>2</sup>
- $i_0^0$  – стандартный ток обмена, мА/см<sup>2</sup>
- $k_{h(i)}$  – константа Генри компонента газовой смеси растворенного в электролите, атм<sup>-1</sup>
- $\mu$  – число переносимых в замедленной стадии электронов
- $\nu$  – стехиометрическое число
- $p_i$  – парциальное давление компонента в газовой фазе, Па
- $pK_d$  – логарифм константы диссоциации электролита
- $\rho$  – сопротивление области пространственного заряда или гетерогенной реакции, Ом×см<sup>2</sup>
- $\sigma$  – электропроводность, См/см
- $\tau_c$  – константа релаксации стадии переноса заряда, с
- $\tau_d$  – константа релаксации стадии диффузии, с
- $\Theta$  – сопротивление стадии переноса заряда, Ом×см<sup>2</sup>
- $V_m$  – мольный объем, см<sup>3</sup>
- $W_i$  – константа Варбурга частиц сорта  $i$ , Ом×см<sup>2</sup>×с<sup>1/2</sup>
- $x$  – относительная концентрация адсорбированных частиц на электродной поверхности



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Frangini S., Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. No. 41. P. 18739 – 18746.
2. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications*. John Wiley and Sons, 2010. 3826 p.
3. Zecevic S., Patton E.M., Parhami P. Carbon–air fuel cell without a reforming process // *Carbon*. 2004. V. 42. No. 10. P. 1983 – 1993.
4. Zhu B. Functional ceria–salt-composite materials for advanced ITSOFC applications // *J. Power Sources*. 2003. V. 114. No. 1. P. 1–9.
5. Sugiura K., Takei K., Tanimoto K., Miyazaki Y. The carbon dioxide concentrator by using MCFC // *J. Power Sources*. 2003. V. 118. No. 1–2. P. 218–227.
6. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. Molten carbonate fuel cells for CO<sub>2</sub> separation and segregation by retrofitting existing plants – An analysis of feasible operating windows and first experimental findings // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2015. V. 35. P. 120–130.
7. Weaver J.L., Winnick J. The Molten Carbonate Carbon Dioxide Concentrator: Cathode Performance at High CO<sub>2</sub> Utilization // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130. No. 1. P. 20 – 28.
8. Hu L., Rexed I., Lindbergh G., Lagergren C. Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. No. 23. P. 12323 – 12329.
9. Yuh C.Y., Selman J.R. Polarization of the molten carbonate fuel cell anode and cathode // *J. Electrochem. Soc.* 1984. v.131. P. 2062 – 2069.
10. Morita H., Komoda M., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Masuda Y., Matsuyama T. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte // *J. Power Sources*. 2002. V. 112. No. 2. P. 509 – 518.
11. Yuh C.Y., Selman J.R. The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes I. Analysis of steady-state polarization data // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. P. 3642 –

3648.

12. Yuh C.Y., Selman J.R. The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes II. Characterization by ac impedance and response to current interruption // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. P. 3649 – 3655.

13. Baumgartner Ch. NiO Solubility in Molten Li/K Carbonate under MCFC Cathode Environments // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. P. 1850 – 1851.

14. Ota K., Mitsushima S., Kato S., Watanabe M., Kamiya M. Solubility of NiO in Molten Carbonates (2)-Relation Between Solubility of NiO and Melt Composition // *Denki Kagaku* 1988. V. 56. P. 647 – 650.

15. Ota K., Kato S., Mitsushima S., Kamiya N. Solubility of Nickel Oxide in Molten Carbonates - Influence of Sodium Carbonate // *Denki Kagaku* 1989. V.57. P.430 – 433.

16. Orfield M.L., Shores D.A. The Solubility of NiO in Binary Mixtures of Molten Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V.136. P. 2862 – 2866.

17. Kunz H.R. and Pandolfo J. W. The Effects of Nickel Oxide Cathode Dissolution on MCFC Life // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. P. 1549 – 1556.

18 Suski L. Equilibrium thermodynamic aspects of the molten carbonate fuel cell // *Thermochim. Acta.* 1994. V. 245. P. 57 – 67.

19. Dunks G.B., Stelman D. Dunks G.B., Stelman D. Electrochemical studies of molten sodium carbonate // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. No. 15. P. 2168 – 2177. // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 2168 – 2177.

20 Tryk D.A., Yeager E.B. Spectroscopic determination of superoxide and peroxide in quenched carbonate melts // in *Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, (Selman J.R., Shores D.A., Maru H.C., Uchida I. eds.) Pennington , NJ 1990. P. 395 – 404.

21. Reeve R.V., Tseung A.C.C. Factors affecting the dissolution and reduction of oxygen in molten carbonate electrolytes. Part I: Effect of temperature and alkali carbonate mixture // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 403. P. 69 – 83.

22 Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K. Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part I. Exchange current density of oxygen reduction in (Li+K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eutectic at 650 C // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 206. P. 229 – 239.

23 Chen L.-J., Cheng X., Lin C.-J., Huang C.-M. In-situ Raman spectroscopic studies on

- the oxide species in molten  $(\text{Li/K})_2\text{CO}_3$  // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. No. 9. P. 1475 – 1480.
- 24 Chen L.J., Lin C.J., Zuo J., Song L.C., Huang C.M. First Spectroscopic Observation of Peroxocarbonate/ Peroxodicarbonate in Molten Carbonate // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. No. 23. P. 7553 – 7556.
- 25 Itoh T., Abe K., Dokko K., Mohamedi M., Uchida I., Kasuya A. In Situ Raman Spectroelectrochemistry of Oxygen Species on Gold Electrodes in High Temperature Molten Carbonate Melts // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. No. 12. P. A2042 – A2046.
- 26 Itoh T., Maeda T., Kasuya A. In situ surface-enhanced Raman scattering spectroelectrochemistry of oxygen species // *Faraday Discuss.* 2006. V. 132. P. 95 – 109.
- 27 Qin C., Gladney A. DFT study of  $\text{CO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_5^{2-}$  relevant to oxygen reduction with the presence of molten carbonate in solid oxide fuel cells // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2012. V. 999. P. 179 – 183.
- 28 K., Peelen W.H.A., de Wit J.H.W. Study of the (electro)chemical equilibria in molten carbonate under the MCFC cathode gas atmosphere. Part I: Selection of independent sets of equilibria to describe the (electro)chemical equilibrium in molten carbonate under the MCFC cathode gas atmosphere // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. No. 14 – 15. P. 2025 – 2031.
- 29 Peelen W.H.A., van Driel M., Hemmes K., de Wit J.H.W. Study of the (electro)chemical equilibria in molten carbonate under MCFC cathode gas conditions. Part II: non-equilibrium study of (electro)chemical reactions involved in oxygen reduction in molten carbonate // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. No. 21 – 22. P. 3313 – 3331.
- 30 Smith W.R., Missen R.W. What is chemical stoichiometry // *Chemical Engineering Education*. 1979. V. 13. No. 1. P. 26 – 32.
- 31 Coleman D.H., White R.E. Linear Algebra Used to Determine Independent Half-Cell Equations // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. No. 6. P. 1781 – 1783.
32. Cassir M., Moutiers G., Moneus C., Devynck J., Tremillon B. Behaviour of oxygen reduced species in molten  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  eutectic at 750 – 800°C: correlation with the oxidative coupling of methane // *Materials Science Forum* 1991. v.73 – 75, p.333 – 340.
33. Moutiers G., Cassir M., Piolet C., Devynck J. Thermodynamic and voltammetric study

- of oxygen systems in molten  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  (56 – 44mol.%) eutectic at  $750^\circ\text{C}$  // *Electrochimica Acta*. 1991. V. 36. P. 1063 – 1071.
- 34 Moutiers G., Cassir M., Devynck J. Oxygen reduced species in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  (42.7 + 57.3 mol%) at  $650^\circ\text{C}$  A thermodynamic, voltammetric and convolution potential sweep characterization // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 324. P. 175 – 189.
35. Cassir M., Moutiers G., Devynck J. Stability and characterization of oxygen species in alkali molten carbonate: a thermodynamic and electrochemical approach // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. P. 3114 – 3123.
36. Cassir M., Malinowska B., Peelen W., Hemmes K., de Wit J.H.W. Identification and electrochemical characterization of in situ produced and added reduced oxygen species in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$  // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 433. P. 195 – 205.
37. Chauvaut V., Cassir M., Denos Y. Behaviour of titanium species in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  under anodic and cathodic conditions. I – Thermodynamic predictions at  $550 - 750^\circ\text{C}$  // *Electrochimica Acta* 1998. V. 43. P. 1991 – 2003.
38. Janaf Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> ed. U.S. Department of Commerce, Washington DC. 1986.
39. Bulletin 542, U.S. Bureau of Mines // in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65<sup>th</sup> ed., D36. CRC Press. Boca Raton FL. 1989.
40. Janz G.I., Lorenz M.R. Solid-liquid phase equilibria for mixtures of lithium, sodium, and potassium carbonates // *J. Chem. Engng. Data* 1961. v.6, p.321.
41. Janz G.I. et al. High-temperature heat content and related properties for  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , and the ternary eutectic mixture // *Trans. Faraday Soc.* 1963. V. 59. P. 841.
42. Janz G.I., Lorenz M.R. Molten Carbonate Electrolytes: Physical Properties, Structure, and Mechanism of Electrical Conductance // *J. Electrochem. Soc.* 1961. V. 108. P. 1052 – 1058.
43. Andersen B.K. Thermodynamic Properties of Molten Alkali Carbonates // Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby 1975.
- 44 Janz G.J., Lorenz M.R. Equilibrium Dissociation Pressures of Molten Lithium Carbonate // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. V. 9. No. 1. P. 94 – 95.

- 45 Suski L., Ruggiero M. Electrochemical Determination of the Thermodissociation Equilibrium in Molten Li + Na Carbonates // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. No. 11. P. 579 – 582.
- 46 Stern K.H. High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions. CRC Press. 2001. 278 P.
- 47 Masuda Y. Master Thesis, Tohoku University, Tohoku, Japan. 1989. p. 14 – 40.
48. Nishina T., Uchida I., Selman J.R. Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part V. Electrochemical analysis of the oxygen reduction mechanism at a fully immersed gold electrode // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. P. 1191–1198.
- 49 Peelen W.H.A., Hemmes K., Lindbergh G. CO<sub>2</sub> dissolution into a 52/48 mol% Li/Na carbonate melt and the molten carbonate fuel cell cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. No. 6. P. 2122 – 2125.
- 50 Field P. Gas Solubility in Molten Salts / Braunstein J., Mamantov G., Smith G. P. // *Advances in Molten Salt Chemistry.* Plenum Press, New York. 1975. V. 3. P. 75 – 120.
- 51 Appleby A.J. Solubility of non-interacting gases in molten salts – reinterpretation of the Uhlig-Blander equation in terms of modified hole theory // *J. Chim. Phys.* 1977. V. 74. P. 447 – 451.
- 52 Ward A.T., Janz G.J. Molten carbonate electrolytes: Electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures // *Electrochim. Acta.* 1965. V. 10. No. 8. P. 849 – 857.
- 53 G. H. J. Broers, M. Schenke, and H. J. J. van Ballegoy, Ext. Abstr. No. 77, 28th Mtg. Internat. Soc. Electro chemistry, Varna, Bulgaria, Sept. 1977. Vol. 2. P. 313 – 316.
54. Andersen B.K. Andersen B.K. Thermodynamic Properties of the O<sub>2</sub> – O<sub>2</sub><sup>-</sup> – O<sub>2</sub><sup>2-</sup> – O<sup>2-</sup> System in Molten Alkali Carbonates // *Acta Chem. Scand.* 1977. V. 31a. P. 242 – 248.
55. Vogel W.M., Smith S.W., Bregoli L.J. Studies of the reduction of oxygen on gold in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 650°C // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130. P. 574 – 578.
- 56 Appleby A.J., Van Drunen C. Solubilities of oxygen and carbon monoxide in carbonate melts // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. P. 1655 – 1659.
57. Smith S.W., Vogel W.M., Kapelner S. Solubilities of oxygen in fused Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129. P. 1668 – 1670.

- 58 Schenke M., Broers G.H.J., Ketelaar J.A.A. The Solubility of Oxygen in Molten Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1966. V. 113. No. 4. P. 404.
- 59 Volkovich V., Griffiths T.R., Fray D.J., Fields M., Wilson P.D. Oxidation of  $\text{UO}_2$  in molten alkali-metal carbonate mixtures: formation of uranates and diuranates // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. No. 24. P. 5059 – 5065.
- 60 Volkovich V.A., Griffiths T.R., Fray D.J., Thied R.C. A new method for determining oxygen solubility in molten carbonates and carbonate-chloride mixtures using the oxidation of  $\text{UO}_2$  to uranate reaction // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 282. No. 2 – 3. P. 152 – 158.
- 61 Volkovich V.A., Griffiths T.R., Fray D.J., Fields M. Increased oxidation of  $\text{UO}_2$  in molten alkali-metal carbonate based mixtures by increasing oxygen solubility and by controlled generation of superoxide ions, and evidence for a new sodium uranate // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. No. 21. P. 3819 – 3826.
- 62 Scaccia S., Frangini S. Sensitive assay for oxygen solubility in molten alkali metal carbonates by indirect flame atomic absorption spectrometric Cr(VI) determination // *Talanta.* 2004. V. 64. No. 3. P. 791 – 797.
- 63 Frangini S., Scaccia S. Sensitive Determination of Oxygen Solubility in Alkali Carbonate Melts // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. No. 8. P. A1251 – A1256.
- 64 Scaccia S., Frangini S. Oxygen dissolution behaviour in (52/48) mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  electrolyte containing Ba and Ca additives // *J. Mol. Liq.* 2006. V. 129. No. 3. P. 133 – 137.
- 65 Scaccia S., Frangini S. Effect of Ba and Ca additions on the oxygen solubility properties of a (70/30) mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  carbonate melt // *J. Mol. Liq.* 2009. V. 146. No. 1 – 2. P. 39 – 43.
- 66 Frangini S., Scaccia S. Thermal stability and oxidizing properties of mixed alkaline earth-alkali molten carbonates: A focus on the lithium-sodium carbonate eutectic system with magnesium additions // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 574. No. 0. P. 55 – 62.
- 67 Frangini S., Scaccia S. The Dissolution of Oxygen in  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Added 52/48 mol % Li/Na Molten Carbonate Determined by Gas Solubility Measurements // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. No. 11. P. A2155 – A2158.

- 68 Scaccia S., Frangini S., Dellepiane S. Enhanced O<sub>2</sub> solubility by RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La, Gd) additions in molten carbonate electrolytes for MCFC // *J. Mol. Liq.* 2008. V. 138. No. 1 – 3. P. 107 – 112.
- 69 Frangini S., Scaccia S. The role of foreign cations in enhancing the oxygen solubility properties of alkali molten carbonate systems: Brief survey of existing data and new research results // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. No. 23. P. 12266 – 12272.
- 70 Nishina T., Masuda Y., Uchida I., in *Molten Salts Chemistry and Technology*, Saboungi M. L., Kojima H., Duruz J., Shores D., Editor, , The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ. 1993. PV 93 – 9. P. 424.
- 71 Frangini S., Scaccia S. Influence of lanthanum carbonate additions on thermal stability of eutectic lithium–sodium carbonate near its melting point // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 551. P. 33 – 39.
- 72 Frangini S., Scaccia S. Thermal stability and oxidizing properties of mixed alkaline earth-alkali molten carbonates: A focus on the lithium-sodium carbonate eutectic system with magnesium additions // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 574. No. 0. P. 55 – 62.
- 73 Frangini S. Lux-Flood Basicity of Mixed La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Alkali Molten Carbonates Determined by Analysis of their Oxygen Solubility Properties // *Open Phys. Chem. J.* 2009. V. 3. P. 1 – 7.
- 74 Shirsat A.N., Ali M., Kaimal K.N.G., Bharadwaj S.R., Das D. Thermochemistry of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 399. No. 1–2. P. 167 – 170.
- 75 Shirsat A.N., Kaimal K.N.G., Bharadwaj S.R., Das D. Thermochemical studies on RE<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (RE=Gd, Nd) decomposition // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. No. 6. P. 1122 – 1127.
- 76 Hollingbery L.A., Hull T.R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—A review // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 509. No. 1. P. 1 – 11.
- 77 Borucka A. Evidence for the Existence of Stable CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> Ion and Response Time of Gas Electrodes in Molten Alkali Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. No. 7. P. 972 – 976.
- 78 Peelen W.H.A., Hemmes K., de Wit J.H.W. Diffusion constants and solubility values of Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> in Li/Na and Li/K carbonate melts // *Electrochim. Acta.* 1997. V. 42. No.

15. P. 2389 – 2397.

79 Peelen W.H.A., Hemmes K., de Wit J.H.W. CO<sub>2</sub> reduction in molten mole% Li/K carbonate mixture // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. No. 7. P. 763 – 769.

80 Lu S.H., Selman J.R. Influence of chemical equilibria on oxygen reduction reaction in molten carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 1990. v.137, p.1125 – 1130.

81 White S.H., Twardoch U.M. The solubility and electrochemistry of alkali metal oxides in the molten eutectic mixture of lithium carbonate-sodium carbonate-potassium carbonate // *J. Appl. Electrochem.* 1989. V. 19. No. 6. P. 901-910.

82. Janz G.J., Colom F., Saegusa F. Oxygen overpotential in molten carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1960. V. 107. P. 581 – 586.

83. Selman J.R., Maru H.C. in "Advances in Molten Salt Chemistry" (Braunstein J., Mamantov G. and Smith G.P., eds.) , Plenum Press, NY, 1975 v. 4. P. 159–390.

84 Степанов Г.К., Трунов А.М. Поведение платинового электрода в расплавленных карбонатах // Труды института электрохимии УФАН 1961. Т. 2. С. 97 – 106.

85 Lorenz P.K., Janz G.J. Electrochemical reduction of oxygen in carbonate and carbonate – halide melts // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. P. 1550 – 1553.

86 Appleby A.J., Nicholson S.B. Oxygen reduction in carbonate melts: Significance of the peroxide and superoxide ions // *J. Electroanal. Chem.* 1972. V. 38. P. 497 – 502.

87. Appleby A.J., Nicholson S.B. The reduction of oxygen in molten lithium carbonate // *J. Electroanal. Chem.* 1974. V. 53. P. 105 – 119.

88. Appleby A.J., Nicholson S.B. Reduction of oxygen in alkali carbonate melts // *J. Electroanal. Chem.* 1977. V.83. P. 309 – 328.

89. Appleby A.J. Reduction of oxygen in lithium – potassium carbonate melt // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V. 112. P. 71 – 76.

90. Appleby A.J., Nicholson S.B. Reduction of oxygen on silver electrodes in ternary alkali carbonate eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 1980. march 1980. P. 1759 – 1760.

91 Dunks G.B., Stelman D. // in *Proceed. of International Symposium on Molten Salts* 1983. V. 4. P. 203 – 205.

92 Makkus R.C., Hemmes K., de Wit J.H.W. A comparative study of NiO, LiFeO<sub>2</sub>, and LiCoO<sub>2</sub> porous cathodes for molten carbonate fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.



141. P. 3429 – 3438.
93. Andersen B.K. // in *Advances in Molten Salt Chemistry* (Braunstein J., Mamantov G., Smith G.P. eds.) Plenum Press, NY, 1975. V. 4. P. 235.
94. Makkus R.C. *Electrochemical Studies on the Oxygen Reduction and NiO(Li) Dissolution in Molten Carbonate Fuel Cells*. PhD Thesis. Technische Universiteit Delft. Delft. 1991.
95. Dave B.B., White R.E., Srinivasan S., Appleby A.J. Electrode kinetics of oxygen reduction in lithium carbonate melt: use of impedance analysis and cyclic voltammetric techniques to determine the effects of partial pressure of oxygen // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. P. 673 – 678.
96. Dave B.B., White R.E., Srinivasan S., Appleby A.J. Impedance analysis for oxygen reduction in a lithium carbonate melt: effects of partial pressure of carbon dioxide and temperature // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V. 140. P. 2139 – 2145.
97. Tomczyk P., Mordarski G. Kinetics of the oxygen electrode reduction in molten Li + Na carbonate eutectic. Part I. Linear voltametric and chronoamperometric data for the reduction processes at Au electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 304. P. 85 – 100.
98. Tomczyk P., Bieniasz L.K. Kinetics of the oxygen electrode reduction in molten Li + Na carbonate eutectic. Part 3. Quantative analysis of the linear scan voltammetric curves for the first reduction process at Au electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 304. P. 111 – 121.
99. Bychin V.P., Chupakhin E.O. Investigation of oxygen reduction in the  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  eutectic melt by the method of reversible potential – step chronoamperometry // *Electrochim. Acta.* 1992. V. 37. No. 11. P. 1935 – 1938.
100. Бычин В.П., Чупахин Е.О. Конопелько М.А. Исследование электровосстановления кислорода в карбонатных расплавах методом реверсивной кулоностатики. // *Электрохимия* 1996. Т. 32. С. 796 – 799.
101. Yamada K., Nishina T., Uchida I., Robert Selmán J. Kinetic study of oxygen reduction in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  under pressurized conditions // *Electrochim. Acta.* 1993. V. 38. No. 16. P. 2405 – 2411.
102. White S.H., Twardoch U.M. The influence of gas composition on the oxygen

- electrode reaction in the molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$  eutectic mixture // *Electrochimica Acta* 1982. V. 27. P. 1599 – 1607.
103. Ota K., Kurota K., Takahashi M. // *Proc. Electrochem Soc.* 1990. v.90, p.716.
104. Selman J.R., Lee G.L. // *Proc. Electrochem Soc.* 1993. V. 93. P. 309.
105. Adanuvor P.K., White R.E., Appleby A.J. A computer simulation of the oxygen reduction reaction in carbonate melts // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. P. 2095 – 2103.
106. Matsumura M., Selman J.R. Polarization effects on meniscus characteristics in molten carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V.139. P. 1255 – 1261.
107. Lu S., Selman J.R. Electrode kinetics of oxygen reduction on gold in molten carbonate // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V. 333. P. 257 – 271.
- 108 Ramaswami K., Selman J.R. Rotating Disk Studies in Molten Carbonates: I . Electrode Design // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. No. 3. P. 619 – 621.
- 109 Ramaswami K., Selman J.R. Rotating Disk Studies in Molten Carbonates. II. Meniscus and Film Effects // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. No. 3. P. 622 – 629.
110. Ramaswami K., Selman R. Rotating disk studies in molten carbonates. III. Diffusion coefficient and bulk concentration in lithium carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. P. 2338 – 2343.
111. Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K. Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part III. Temperature dependence of oxygen reduction kinetics in  $(\text{Li}+\text{K})\text{CO}_3$  eutectic // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 209. P. 125 – 133.
112. Uchida I., Nishina T. Hydrogen and oxygen gas electrode reactions in molten alkali carbonates // *Nihon Kagaku Kaisi.* 1988. N8, P. 1297 – 1307.
113. Uchida I., Yamada K., Nishina T. Studies on pressurized oxygen electrode reaction in molten alkali carbonate // *Material Science Forum* 1991. V. 73. P. 773 – 778.
114. Yamada K., Nishina T., Uchida I. Kinetic study of oxygen reduction in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  under pressurized conditions // *Electrochimica Acta* 1995. V. 40. P. 1927 – 1932.
115. Lee C., Yamada K., Nishina T., Uchida I. A kinetic study of spike peaks observed under pressurized oxidant gas atmospheres in molten alkali carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 2315 – 2318.

116. Nishina T., Ohuchi S., Yamada K., Uchida I. Water effect on oxygen reduction in molten (Li+K)CO<sub>3</sub> eutectic // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 408. P. 181 – 187.
117. Reeve R.V., Tseung A.C.C. Factors affecting the dissolution and reduction of oxygen in molten carbonate electrolytes. Part II: Effect of SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> additives // *J. Electroanal. Chem.* 1996. V. 403. P. 85 – 91.
- 118 Kojima T., Miyazaki Y., Nomura K., Tanimoto K. Physical Properties of Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (52:48 mol%) and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62:38 mol%) Containing Additives // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. No. 10. P. H733 – H741.
- 119 Kojima T., Miyazaki Y., Nomura K., Tanimoto K. Electrical Conductivity of Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>X<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (X: Na, K, Rb, and Cs) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>– Z<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Z: K, Rb, and Cs) // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. No. 12. P. F222 – F230.
- 120 Kojima T., Miyazaki Y., Nomura K., Tanimoto K. Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Methods for Their Estimation // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. No. 7. P. F150 – F156.
- 121 Kang M.G., Park H.S., Ham H.C., Jang S.-C., Yoon C.W., Han J., Nam S.W., Kim S.H., Yoon S.P. Effect of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Li/K and Li/Na Carbonate on the Oxygen Reduction Reaction for MCFC // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. No. 8. P. F962 – F967.
- 122 Meléndez-Ceballos A., Albin V., Lair V., Ringuedé A., Cassir M. A kinetic approach on the effect of Cs addition on oxygen reduction for MCFC application // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 184. P. 295 – 300.
- 123 Smith D.S., Winnick J. Cesium-Containing Electrolyte for the Molten Carbonate Fuel Cell // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. No. 5. P. 207 – 209.
- 124 Janowitz K., Kah M., Wendt H. Molten carbonate fuel cell research: Part I. Comparing cathodic oxygen reduction in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts // *Electrochim. Acta.* 1999. V. 45. No. 7. P. 1025 – 1037.
- 125 Makkus R.C., Weewer R., Hemmes K., de Wit J.H.W. Investigation of Oxygen Reduction in the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (62/38 m/o) Eutectic Melt at 923 K Using AC Impedance Spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. No. 10. P. 3154 – 3155.
- 126 Mohamedi M., Hisamitsu Y., Ono Y., Itoh T., Uchida I. Effect of molten carbonate

composition on oxygen reduction under pressurized conditions: cyclic voltammetry and equivalent circuit analysis // *J. Appl. Electrochem.* 2000. V. 30. P. 1397 – 1404.

127 Uchida I., Mugikura Y., Nishina T., Itaya K. Gas electrode reactions in molten carbonate media Part II. Oxygen reduction kinetics on conductive oxide electrodes in (Li + K)CO<sub>3</sub> eutectic at 650°C // *J. Electroanal. Chem.* 1986. V. 206. No. 1 – 2. P. 241 – 252.

128 Tomczyk P., Sato H., Yamada K., Nishina T., Uchida I. Oxide electrodes in molten carbonates Part 1. Electrochemical behaviour of nickel in molten Li + K and Na + K carbonate eutectics // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 391. No. 1 – 2. P. 125 – 132.

129 Tomczyk P., Sato H., Yamada K., Nishina T., Uchida I. Oxide electrodes in molten carbonates Part 2. Electrochemical behaviour of cobalt in molten Li + K and Na + K carbonate eutectics // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 391. No. 1 – 2. P. 133 – 139.

130 Mohamedi M., Hisamitsu Y., Kihara K., Kudo T., Itoh T., Uchida I. Ni-Al alloy as alternative cathode for molten carbonate fuel cells // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. No. 1 – 2. P. 224 – 233.

131 Hatoh K., Niikura J., Yasumoto E., Gamo T. The Exchange Current Density of Oxide Cathodes in Molten Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. No. 7. P. 1725 – 1730.

132 Trasatti S., Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry // *Pure & Appl. Chem.* 1991. V. 63. No. 5. P. 711 – 734.

133 Hemmes K., Selman J.R. O<sub>2</sub>-reduction at high temperature: MCFC // *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology, and Application Vol. 2* / ed. Vielstich W. Wiley, 2010.

134 Малеванный С.И., Баталов Н.Н., Конопелько М.А., Малинов В.И. Электровосстановление кислорода в расплавленной карбонатной эвтектике (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 62 моль % + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 38 моль %) на полупогруженных электродах из литированной окиси никеля // *Расплавы.* 1999. No. 1. С. 27 – 35.

135 Вандышев А.Б., Дворкин И.А., Степанов Г.К. Катодное восстановление смеси O<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub> на электродах из LaCoO<sub>3</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> в электрохимических ячейках с карбонатным расплавом // Тезисы докладов Уральской конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Пермь. 1985 г. Т. 1. С. 115

– 116.

136. Yuh C.Y., Selman J.R. Characterization of fuel cell electrode processes by AC impedance // *AIChE J.* 1988. V. 34. No. 12. P. 1949 – 1958.

137 Fang B., Zhou C., Liu X., Duan S. Performance of a novel Ni/Nb cathode material for molten carbonate fuel cells (MCFC) // *J. Appl. Electrochem.* 2001. V. 31. P. 201 – 205.

138. Morita H., Mugikura Y., Izaki Y., Watanabe T., Abe T. Model of cathode reaction resistance in molten carbonate fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 1511 – 1517.

139. Tang T.E., Selman J.R., Claar T.D., Marianowski L.G. // *The Electrochem. Soc. Extended Abstracts.* 1980. V. 80 – 2. P. 348 – 352.

140. Winnick J., Ross P.N. The kinetics of the O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> reaction in molten carbonate: reaction orders for O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on porous NiO // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128. P. 991 – 995.

141. 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. V. 41. P. 1323 – 1329.

142. Plevier G.A.J., Prins – Jansen J.A., Hemmes K., de Wit J.H.W. An electrochemical impedance study of the oxygen reduction on non – porous NiO and LiCoO<sub>2</sub> in molten carbonate // *Polish J. Chem.* 1997. V. 71. P. 1183 – 1195.

143. Lagergen C., Simonsson D. The effect of oxidant gas composition on the polarization of porous LiCoO<sub>2</sub> electrodes for the molten carbonate fuel cell // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 3813 – 3818.

144. Franke M., Winnick J. A high performance molten carbonate fuel cell cathode // *J. of Applied Electrochem.* 1989. V. 19. P. 1 – 9.

145 Takeuchi Y., Matsuzawa K., Kohno Y., Mitsushima S. Charge and Mass Transfer on a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Added Li/Na or Li/K Molten Carbonate Meniscus Electrode of LaNiO<sub>3</sub> Coated Au Ring for Oxygen Reduction Reaction // *ECS Transactions.* 2014. V. 64. No. 4. P. 635 – 644.

146 Czelej K., Cwieka K., Colmenares J.C., Kurzydowski K.J. Atomistic insight into the electrode reaction mechanism of the cathode in molten carbonate fuel cells // *J. of*

Materials Chemistry A. 2017. V. 5. No. 26. P. 13763 – 13768.

147 Czelej K., Cwieka K., Colmenares J.C., Kurzydowski K.J. Catalytic activity of NiO cathode in molten carbonate fuel cells // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 222. No. Supplement C. P. 73 – 75.

148. Delahay P. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes I. Theory // J.Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 2204 – 2207.

149. Reinmuth W.H. Theory of coulostatic impulse relaxation // Analitical Chem. 1962. V. 34. P. 1272 – 1276.

150 Бычин В.П., Звездкин М.А. Кулоно статический метод исследования кинетических параметров электродного процесса при переключении из стационарного состояния // Расплавы. 1994. No. 4. P. 52 – 56.

151. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 270 с.

152. Некрасов В.Н., Терентьев Д.И., Баталов Н.Н., Барбин Н.М., Конопелько М.А. Термодинамическое моделирование оксидных ионных равновесий в смесях карбонатов щелочных металлов // Электрохимическая энергетика. 2002. Т. 2. № 1. С. 3 – 11.

153. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. Coupled Phase Diagram/Thermodynamic Analysis of the Nine Common-Ion Binary Systems Involving the Carbonates and Sulfates of Lithium, Sodium, and Potassium // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2941 – 2950.

154. Janz G.J., Perano J.L. High – temperature heat content and fusion properties for binary carbonate mixtures:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // Transactions of the Faraday Society. 1964. T. 60. № 0. С. 1742 – 1744.

155. Wilemski G. Simple Porous Electrode Models for Molten Carbonate Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 1. P. 117 – 121.

156 Mohamedi M., Hisamitsu Y., Ono Y., Itoh T., Uchida I. Influence of Adsorption Phenomena upon the Mechanism and Kinetics of Oxygen Reduction at a Gold Electrode in  $(\text{Li} - \text{Na})\text{CO}_3$  Melt // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. No. 2. P. 490 – 495.

157 Crank J., Nicolson P. A practical method for numerical evaluation of solutions of

- partial differential equations of the heat – conduction type // *Advances in Computational Mathematics*. 1996. V. 6. No. 1. P. 207 – 226.
- 158 Kunz H.R., Murphy L.A. The Effect of Oxidant Composition on the Performance of Molten Carbonate Fuel Cells // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. No. 5. P. 1124 – 1131.
- 159 Бычин В.П., Чупахин Е.О., Баталов Н.Н. Влияние катионного состава на механизм катодного восстановления кислорода в карбонатном расплаве // *Электрохимия*. 1996. Т. 32. № 3. С. 396 – 401.
- 160 Tomczyk P., Mosialek M. Investigation of the oxygen electrode reaction in basic molten carbonates using electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2001. Т. 46. № 19. С. 3023 – 3032.
- 161 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. школа, 1983. 400 с.
162. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1981. 424 с.
163. Eno M., Yokoyama T. The reaction order and general equations for electrode kinetics // *Electrochimica Acta*. 1971. V. 16. P. 223 – 243.
164. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.
165. Santos E., Iwasita T., Vielstich W. On the use of the coulostatic method for the investigation of fast redox systems // *Electrochim. Acta*. 1986. V. 31. No. 4. P. 431 – 437.
166. 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. V. 42. No. 23 – 24. P. 3585 – 3600.
- 167 Antolini E., Leonini M., Massarotti V., Marini A., Berbenni V., Capsoni D. On the role of lithium carbonate in the preparation of doped nickel oxide cathodes for molten carbonate fuel cells // *Solid State Ionics*. 1990. V. 39. No. 3-4. P. 251 – 261.
- 168 Berbenni V., Massarotti V., Capsoni D., Riccardi R., Marini A., Antolini E. Structural and microstructural study of the formation of the solid solution  $Li_xNi_{1-x}O$  // *Solid State Ionics*. 1991. V. 48. No. 1-2. P. 101 – 111.

- 169 Jewulski J., Suski L. Model of the isotropic anode in the molten carbonate fuel cell // J. Appl. Electrochem. 1984. V. V14. No. 2. P. 135 – 143.
- 170 Вечерский С.И., Баталов Н.Н., Есина Н.О., Г.Ш. Ш. Электрические свойства твердых растворов  $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) // Физика твердого тела. 2003. V. 45. No. 9. P. 1569 – 1576.
- 171 Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. Mathematical modelling of the MCFC cathode on the linear polarisation of the *NiO* cathode // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 432. No. 1 – 2. P. 121 – 128.