

УДК 541.13+11: 541.136/.136.88: 544.653.3

**РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ЧАСТИЦ
В РАСПЛАВЕ $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ И МЕХАНИЗМЫ
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

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

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: vecherskii@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 23.05.11 г.

Методом термодинамического моделирования рассчитаны равновесные концентрации основных компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ и определены значения константы Варбурга в зависимости от температуры и отношения CO_2/O_2 в насыщающей расплав газовой смеси. Такие же зависимости константы Варбурга и сопротивления стадии разряда – ионизации изучены кулоностатическим методом на катоде из Au. Показано, что в интервале 810–1000 К основными электроактивными частицами в расплаве являются ионы O_2^- и молекулы O_2 . Их относительная концентрация определяет доминирующий механизм реакции.

Ключевые слова: карбонатный расплав, термодинамическое равновесие, золотой катод, механизмы реакции.

The concentrations of the main components of the $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ melt have been evaluated by the thermodynamic modeling technique, and the Warburg coefficients of electroactive particles as a function of temperature and CO_2/O_2 gas mixture composition have been calculated. The same dependences of Warburg coefficient and charge transfer resistance were studied on Au cathode using coulometric technique. It is shown that O_2^- ions and O_2 molecules are the main electroactive species in the melt. Their relative concentration determines which reaction mechanism dominates.

Key words: carbonate melt, thermodynamic equilibrium, golden cathode, reaction mechanisms.

ВВЕДЕНИЕ

Из литературных источников известно, что эффективность работы карбонатного топливного элемента (MCFC) зависит как от коррозионной стойкости, электропроводности и каталитической активности материала кислородного электрода (катада) [1], так и от свойств насыщенного катодными газами (смесь O_2 и CO_2 или воздух) электролита [2]. Это связано с тем, что электродная реакция определяется наличием в электролите и концентрацией тех или иных электроактивных частиц [2]. Зачастую в качестве электролита в MCFC используют расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. В настоящее время накоплено много экспериментальных и теоретических данных о его свойствах [2–6]. Однако даже в наиболее исследованном случае, когда расплав насыщают смесью газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, существует несколько точек зрения в вопросе о том, какие электроактивные частицы и, следовательно, какие механизмы реакции восстановления кислорода преобладают в нем при той или иной температуре. От прояснения этого вопроса зависит, в частности, решение проблемы повышения каталитической активности катада MCFC.

Основываясь на результатах изучения кинетики электровосстановления кислорода с использованием золотых или оксидных катодов, ряд исследователей полагают, что при температурах ниже рабочей температуры MCFC 923 К электродная реакция в Li/K расплаве протекает по перок-

сидному механизму. С повышением температуры он замещается супероксидным [7]. Теоретически допускают, что в некотором температурном интервале возможно протекание реакции с участием растворенного в расплаве O_2 [8]. Также высказывают мнение, что при $T = 923$ К может реализоваться перкарбонатный механизм реакции [9], хотя до сих пор в литературе нет надежных экспериментальных данных, свидетельствующих об образовании в указанном расплаве ионов O_4^{2-} .

Такое разнообразие мнений показывает, что электрохимические методы не являются самостоятельными при анализе механизмов электродной реакции. Для прояснения этого вопроса необходима независимая информация о природе и концентрации электроактивных частиц в расплаве, то есть о его составе. В ряде случаев, чтобы определить равновесный состав электролита, используют метод термодинамического моделирования [6, 10]. В частности, было установлено, что в температурном интервале 761 – 1000 К насыщенный смесью CO_2 и O_2 эвтектический расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ содержит электроактивные частицы трех сортов: пероксидные (O_2^{2-}) и супероксидные (O_2^-) ионы, а также растворенный в нем молекулярный кислород (O_2). Их концентрация зависит от температуры и соотношения CO_2 и O_2 в газовой смеси [6]. Однако автор [6] затронул весьма широкий температурный интервал (вплоть до 1570 К) с большим шагом по температуре. При этом игнорировались некоторые особенности изменения концентрации

электроактивных частиц в более узком температурном интервале 810–1000 К, в котором зачастую проводят электрохимические измерения и который наиболее важен с точки зрения выбора рабочей температуры МСФС. Между тем в указанном интервале происходит изменение механизмов реакции, что проявляется, например, в виде излома на построенной в координатах Аррениуса температурной зависимости тока обмена [7]. В связи с этим представляло интерес провести более подробные расчеты для указанного температурного интервала.

С другой стороны, результаты подобных расчетов требуют экспериментального подтверждения. Для этого мы использовали кулоностатические данные, полученные для золотого электрода.

В настоящей работе приведены результаты термодинамического расчета равновесной концентрации основных компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ в зависимости от температуры и парциального давления O_2 и CO_2 в смеси катодных газов, а также экспериментальные температурные и концентрационные зависимости константы Варбурга W и сопротивления стадии разряда – ионизации θ , полученные кулоностатическим методом для катода из Au. Цель исследования заключалась в том, чтобы оценить концентрацию электроактивных частиц в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ в интервале 810–1000 К при различной концентрации катодных газов в насыщающей расплав газовой смеси, сравнить полученные результаты с экспериментальными данными и указать наиболее вероятные механизмы реакции, которые могут реализоваться в заданных экспериментальных условиях.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1. Методика и результаты расчета равновесной концентрации основных компонентов эвтектического расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

Для расчета фазового равновесия в системе газ (смесь O_2 и CO_2) – расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ мы использовали метод термодинамического моделирования с привлечением программы АСТРА [10]. Методика расчета приведена в [6]. Расплав рассматривали 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 полагали, что термодинамические свойства кластеров описываются термодинамическими функциями соответствующих индивидуальных веществ и соединений с учетом поправок, связанных с температурной зависимостью теплового эффекта при

их плавлении, а основной вклад в энергию смешения при образовании эвтектики $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ вносят Li_2CO_3 и K_2CO_3 [4, 6].

Основные отличия реализованного нами варианта расчетов от [6] заключаются в следующем. Во-первых, мы учли возможность образования в расплаве комплексов $[\text{LiKCO}_3]$. Для этого были рассчитаны приведенная энергия Гиббса $\Phi_{\text{LiKCO}_3}^0(x)$ и энтальпия образования данного соединения $\Delta_f H_0^0$ при $T = 0$ К. Чтобы их определить, мы использовали данные об энергии плавления и энергии образования LiKCO_3 , приведенные в [4], а также экспериментальные данные [11]. Было найдено, что $\Delta_f H_0^0 = -1189$ кДж·моль⁻¹, а приведенная энергия Гиббса имеет следующий вид:

$$\Phi_{\text{LiKCO}_3}^0(x) = 584.4 + 186.9 \cdot \ln x + 4.589 \cdot x^{-1}, \quad (1)$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$ К. Выражение справедливо в интервале 778–1200 К. При расчете равновесной концентрации компонентов в расплаве в эту функцию вносили поправку, связанную с температурной зависимостью теплового эффекта при плавлении LiKCO_3 . Во-вторых, так как использованная нами методика не позволяла непосредственно рассчитать концентрацию растворенного в расплаве O_2 , то для ее оценки мы воспользовались экспериментальными данными об общей растворимости кислорода. Согласно [3], концентрация O_2 и CO_2 , растворенных в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, может быть рассчитана по формуле

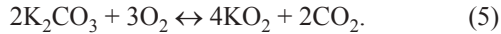
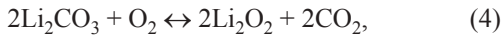
$$C_i = K_i(T) \cdot P_i, \quad (2)$$

где $i = \text{O}_2$ или CO_2 , P_i – парциальное давление соответствующего газа в насыщающей расплав газовой смеси,

$$K_i = K_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (3)$$

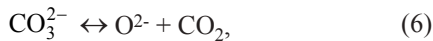
где R – универсальная газовая постоянная, $K_{01} = 1465$ моль·м⁻³·атм⁻¹ и $E_1 = 63.098$ кДж·моль⁻¹ для O_2 , $K_{02} = 17.31$ моль·м⁻³·атм⁻¹ и $E_2 = 3.031$ кДж·моль⁻¹ для CO_2 .

Мы предположили, что 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 $[\text{Li}_2\text{O}_2]$ и супероксида калия $[\text{KO}_2]$:



Чтобы найти концентрацию физически растворенного в расплаве O_2 , мы определили концентрации $[\text{Li}_2\text{O}_2]$ и $[\text{KO}_2]$ (соответственно концентрации ионов O_2^{2-} и O_2^-) и вычли их из общей концентрации поглощенного расплавом кислорода.

Следует отметить, что помимо ионов O_2^{2-} и O_2^- в расплаве также присутствуют оксидные (O^{2-}) ионы. Но они возникают в результате диссоциации карбонатов лития и калия по реакции



и их концентрация определяется P_{CO_2} в газовой смеси.

Концентрацию растворенного в расплаве CO_2 рассчитывали непосредственно по формулам (2) и (3).

На рис. 1 приведены результаты расчета равновесной концентрации (C) компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, находящегося в атмосфере газовой смеси, в которой отношение парциальных давлений углекислого газа и кислорода $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм. Основными компонентами расплава являются кластеры $[\text{LiKCO}_3]$, $[\text{Li}_2\text{CO}_3]$ и $[\text{K}_2\text{CO}_3]$. Наряду с ними в расплаве присутствуют растворенные в нем O_2 и CO_2 , а также кластеры $[\text{Li}_2\text{O}]$, $[\text{Li}_2\text{O}_2]$ и $[\text{KO}_2]$, 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 [6]. Однако концентрация растворенного O_2 в интервале температур 810–1000 К меньше, чем было найдено в [6].

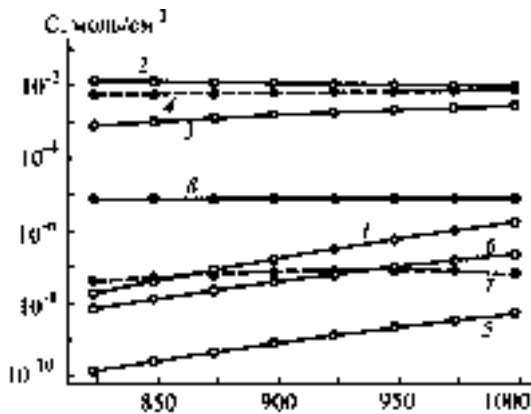


Рис. 1. Температурные зависимости равновесной концентрации основных компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, находящегося в атмосфере газовой смеси, в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм: 1 – Li_2O , 2 – LiKCO_3 , 3 – K_2CO_3 , 4 – Li_2CO_3 , 5 – Li_2O_2 , 6 – KO_2 , 7 – O_2 , 8 – CO_2

Такие же расчеты были проведены для других газовых смесей, которые использовали в данной работе.

1.2. Константа Варбурга и сопротивление θ

Согласно [12], в случае восстановления электроактивных частиц одного сорта константа Варбурга имеет следующий вид:

$$W = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2} \left(\frac{1}{C_O D_O^{1/2}} + \frac{1}{C_R D_R^{1/2}} \right), \quad (7)$$

где n – число электронов, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, C_O и C_R – равновесные концентрации соответственно окисленного и восстановленного веществ, D_O и D_R – коэффициенты диффузии этих веществ. Поскольку в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ концентрация восстановленного вещества (ионов CO_3^{2-}) во много раз больше, чем концентрация различных кислородных частиц, то вторым слагаемым в формуле (7) можно пренебречь [7]. Это упрощает формулу (7). Однако приведенные на рис. 1 результаты показывают, что в расплаве присутствуют три сорта электроактивных частиц: O_2^{2-} , O_2^- и O_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

$$W_{\text{eff}}^{-1} = \sum_{i=1}^3 W_i^{-1}, \quad (8)$$

где W_i – константы Варбурга в случае диффузии частиц сорта i .

Второе допущение, которое мы сделали 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 (8) может быть переписано в виде

$$W_{\text{eff}}^{-1} \approx \frac{(2D)^{1/2} F^2}{RT} \sum_{i=1}^3 n_i^2 C_i, \quad (9)$$

где n_i – число электронов, переносимых ионами O_2^{2-} и O_2^- или молекулами O_2 , C_i – концентрация

соответствующих электроактивных частиц, а D – коэффициент диффузии молекул кислорода в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ [3]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (10)$$

где $D_0 = 4.32 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_D = 45.77$ кДж/моль.

Другой параметр, который получают в результате кулоностатических измерений, – это приходящееся на единицу площади поверхности электрода сопротивление стадии разряда – ионизации θ . В случае электровосстановления частиц одного сорта оно связано с плотностью тока обмена i_0 соотношением [12, 13]

$$\theta = \frac{RT}{nFi_0}. \quad (11)$$

Если растворимость газов подчиняется закону Генри, то [3]

$$i_0 = i_0^0 P_{\text{O}_2}^\sigma P_{\text{CO}_2}^\tau, \quad (12)$$

где i_0^0 – стандартный ток обмена, P_{O_2} и P_{CO_2} – парциальные давления соответственно O_2 и CO_2 в смеси, $\sigma \equiv P_{k,\text{O}_2}$ и $\tau \equiv P_{k,\text{CO}_2}$ – кажущиеся порядки реакции соответственно по O_2 и CO_2 [13]:

$$P_{k,i} = p_{k,i} - \alpha^* \frac{v_i}{n}. \quad (13)$$

Здесь $i = \text{O}_2$ или CO_2 , $p_{k,i}$ – истинный порядок реакции по компоненту i , v_i и n – соответственно стехиометрический коэффициент вещества i и число электронов, переносимых в суммарной электродной реакции (при электровосстановлении различных форм кислорода $n = 4$ [5]), α^* – кажущийся коэффициент переноса:

$$\alpha^* = \frac{m}{v} + \mu\alpha, \quad (14)$$

где m – число предшествующих замедленной стадии быстрых электрохимических стадий, v – стехиометрическое число, μ – число переносимых в замедленной стадии электронов, α – истинный коэффициент переноса. Согласно [12], соотношение (14) оказывается справедливым и при $\mu = 0$, то есть когда лимитирующей стадией является химическая (а не электрохимическая) реакция.

Если восстанавливаются частицы только одного сорта, соотношение (12) позволяет опреде-

лить порядки реакций σ и τ непосредственно по зависимостям $\theta(P_{\text{O}_2})$ и $\theta(P_{\text{CO}_2})$. Ситуация усложняется, когда в расплаве присутствует несколько сортов электроактивных частиц (O_2^{2-} , O_2^- и O_2). Если можно пренебречь диффузией и по-прежнему считать, что реакции, в которых они участвуют, происходят независимо друг от друга, то можно ввести эффективное сопротивление

$$\theta_{\text{eff}}^{-1} = \sum_{i=1}^3 \theta_i^{-1}, \quad (15)$$

где θ_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 позволило нам провести оценку теоретического значения θ_{eff} .

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

Для определения параметров θ и W на золотом электроде мы использовали кулоностатический метод. Согласно [14], если мы подключим к электрохимической ячейке в момент времени $t = 0$ конденсатор малой ёмкости C_0 , на обкладках которого сосредоточен заряд $Q_0 = C_0 V_0$, где V_0 – зарядное напряжение конденсатора, то зависимость поляризации электрода η от времени t может быть описана выражением

$$\eta(t) = \eta_0 \frac{1}{b-a} [b \exp(a^2 t) \text{erfc}(at^{1/2}) - a \exp(b^2 t) \text{erfc}(bt^{1/2})], \quad (16)$$

где $\eta_0 = \frac{Q_0}{C_{dl}}$, $a = \frac{\tau_d^{1/2} + (\tau_d - 4\tau_f)^{1/2}}{2\tau_f}$, $\tau_f = \theta C_{dl}$,

θ и C_{dl} – соответственно сопротивление стадии разряда-ионизации и ёмкость двойного слоя, которые приходятся на единицу площади поверхности электрода,

$$\tau_d^{1/2} = \frac{RTC_{dl}}{n^2 F^2} \left[\frac{1}{D_{\text{O}}^{1/2} C_{\text{O}}} + \frac{1}{D_{\text{R}}^{1/2} C_{\text{R}}} \right],$$

$$b = \frac{\tau_d^{1/2} - (\tau_d - 4\tau_f)^{1/2}}{2\tau_f}, \quad \text{erfc}(at^{1/2}) = 1 - \text{erf}(at^{1/2}),$$

$\text{erfc}(bt^{1/2}) = 1 - \text{erf}(bt^{1/2})$, 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 (7), при исследовании эв-

тектического расплава $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ вторым слагаемым в выражении для τ_d можно пренебречь [7].

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 ёмкость двойного слоя C_{dl} , сопротивление θ и диффузионное сопротивление z_d (рис. 2, а) [12]. Для анализа отклика такой системы на импульсное воздействие удобно использовать преобразование Лапласа [15]. Можно показать, что функция (16) является оригиналом комплексной функции $H(p) = Q_0 Z(p)$, где комплексный импеданс ячейки [16]

$$Z(p) = \left[C_{dl} + \frac{p^{1/2}}{\theta p^{1/2} + B} \right]^{-1}. \quad (17)$$

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

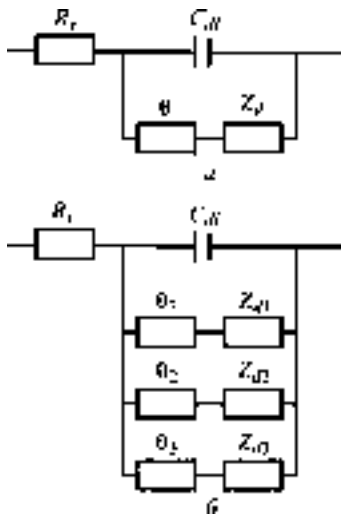


Рис. 2. Эквивалентные схемы контакта металл – электролит при наличии в расплаве одного сорта (а) и трех сортов (б) электроактивных частиц: R_e – сопротивление электролита, θ_i и z_{di} – соответственно сопротивление стадии разряда – ионизации и диффузионное сопротивление электроактивных частиц сорта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

Если на электроде одновременно протекают три независимые реакции, то эквивалентная схема ячейки (см. рис. 2) усложняется. Так как каждая реакция характеризуется своими значениями сопротивлений θ и z_d , необходимо включить параллельно ёмкости C_{dl} три «цепочки», каждая из которых состоит из последовательно соединенных сопротивлений θ_i и z_{di} , где $1 \leq i \leq 3$ (рис. 2, б). Индекс i принадлежит либо ионам O_2^{2-} и O_2^- , либо O_2 . Тогда комплексный импеданс будет иметь следующий вид :

$$Z_1(p) = \left[C_{dl} + p^{1/2} \sum_{i=1}^3 (\theta_i p^{1/2} + B_i)^{-1} \right]^{-1}. \quad (18)$$

Оригинал этой функции отличается от оригинала функции (17). Поэтому формулу (18) уже нельзя применять для определения параметров ячейки. Однако в предельном случае $t \rightarrow 0$, когда можно пренебречь диффузией, соотношение (18) упрощается:

$$Z_1(p) \approx \left[C_{dl} p + \sum_{i=1}^3 \theta_i^{-1} \right]^{-1}. \quad (19)$$

Второе слагаемое в правой части формулы (19) равно обратной величине эффективного сопротивления θ_{eff} (формула (15)). Поэтому, перейдя к оригиналу функции $Z_1(p)$, получим:

$$\eta(t) \approx \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{eff} C_{dl}}\right). \quad (20)$$

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

В другом предельном случае $t \rightarrow \infty$, когда пренебрегают сопротивлением стадии разряда – ионизации θ , имеем:

$$Z_1(p) \approx \left[C_{dl} p + (2\pi p)^{1/2} \sum_{i=1}^3 W_i^{-1} \right]^{-1}. \quad (21)$$

Правая часть формулы (21) содержит W_{eff}^{-1} (формула (8)). Переходя к оригиналу функции $Z_1(p)$, разложив его в ряд и выбрав первые два члена разложения, получим:

$$\eta(t) \approx \frac{2\eta_0 W_{eff}}{t^{1/2}} \left[1 - \frac{2(\pi C_{dl} W_{eff})^2}{t} \right]. \quad (22)$$

Анализируя отклик системы, полученный для достаточно больших промежутков времени ($t > 10\tau_f$), можно определить W_{eff} .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики приготовления расплава $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ и подготовки газовых смесей, а также конструкция электрохимической ячейки и методика проведения кулоностагических измерений на катоде из Au описаны в [17, 18]. Измерения проводили при общем давлении газов над расплавом $P = 1$ атм. Температурную зависимость

кулоностатического отклика системы исследовали в интервале 810–1000 К. При этом расплав насыщали смесью CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1. Концентрационные зависимости отклика изучали при $T = 923$ К. Для изучения зависимости от P_{O_2} использовали смеси, в которых P_{CO_2} было постоянным и составляло 0.1 атм. Парциальное давление O_2 варьировали в пределах от 0.3 до 0.9 атм. Чтобы обеспечить общее давление газов $P = 1$ атм, в смеси добавляли Ar. Зависимость от P_{CO_2} изучали таким же образом, но при этом фиксировали $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены экспериментальные температурные зависимости сопротивления θ_{eff} и константы Варбурга W_{eff} , полученные для электрода из Au. При повышении температуры W_{eff} и θ_{eff} уменьшаются. Зависимость $\theta_{\text{eff}}(T)$ имеет излом при $T \approx 900$ К. Ниже этой температуры энергия активации для θ_{eff} составляет 38 ± 4 кДж/моль. При $T > 900$ К она равна 57 ± 8 кДж/моль.

На том же рисунке 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 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.

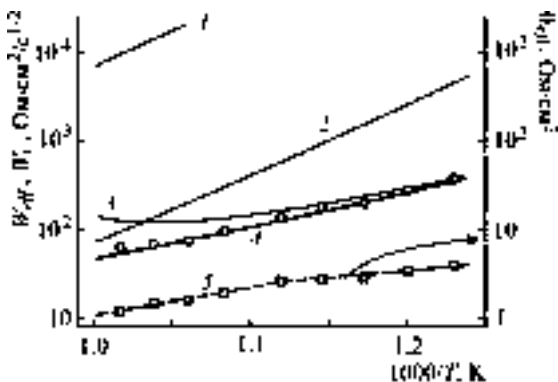


Рис. 3. Температурные зависимости констант Варбурга W_{eff} и W_i , а также эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации θ_{eff} в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, находящемся в атмосфере газовой смеси, в которой отношение $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм: 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 θ_{eff} для электрода из Au

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости W_{eff} и θ_{eff} от P_{O_2} , полученные для электрода из Au при $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ 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 θ_{eff} также убывают при повышении P_{O_2} (см. рис. 4). Кажущийся порядок реакции по кислороду σ составляет 0.60 ± 0.03 .

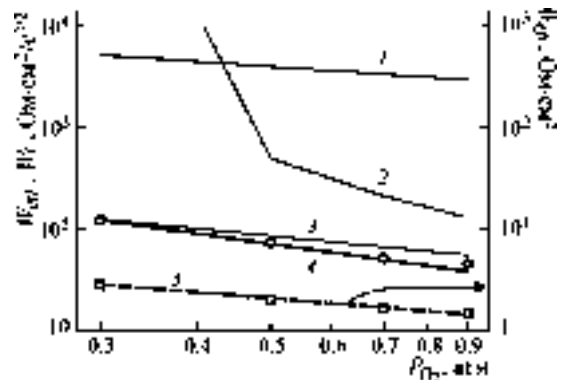


Рис. 4. Зависимости констант Варбурга W_{eff} и W_i , а также эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации θ_{eff} от P_{O_2} при $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм и $T = 923$ К: 1–3 – теоретические значения констант Варбурга W_i при диффузии частиц только одного сорта – соответственно O_2^{2-} , O_2^- и O_2 ; 4 – теоретические (сплошная линия) и экспериментальные (точки) значения W_{eff} ; 5 – экспериментальные значения θ_{eff} для электрода из Au

На рис. 5 приведены аналогичные зависимости от P_{CO_2} , полученные при $P_{\text{O}_2} = 0.1$ 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 у нас экспериментальные данные не позволили определить значения W_{eff} . Но данные других авторов [19] подтверждают относительно слабую зависимость W_{eff} от P_{CO_2} .

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

Таким образом, результаты расчета вкладов различных электроактивных частиц в эффективное значение константы Варбурга (см. рис. 3–5) показывают, что ее величина зависит в основном от наличия в расплаве ионов O_2^- и растворенного в нем O_2 . Пероксидные ионы играют малозаметную 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 (см. рис. 3–4). Это позволяет выдвинуть предположение, согласно которому в изученном интервале температур и концентраций катодных газов основными электроактивными частицами в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ являются ионы O_2^- и растворенный молекулярный кислород.

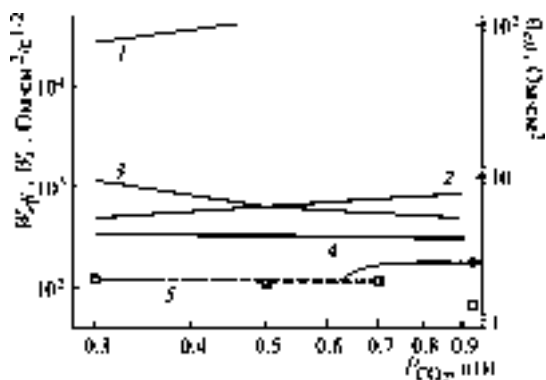


Рис. 5. Зависимости констант Варбурга W_{eff} и W_i , а также эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации θ_{eff} от P_{CO_2} при $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм и $T = 923$ К: 1–3 – теоретические значения констант Варбурга W_i при диффузии частиц только одного сорта – соответственно O_2^{2-} , O_2^- и O_2 ; 4 – теоретические значения W_{eff} ; 5 – экспериментальные значения θ_{eff} для электрода из Au

Температурная зависимость θ_{eff} имеет излом при $T \approx 900$ К (см. рис. 3). 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 («Оxygen I» согласно [8]) или диссоциативному («Оxygen II» [8]) механизмам. Но при более высоких температурах будет преобладать супероксидный механизм реакции (см. таблицу). Исследование зависимости сопротивления θ_{eff} от P_{O_2} (см. рис. 4), показывает, что уже при $T = 923$ К кажущийся порядок реакции по кислороду ($\sigma = 0.6$) близок к теоретическому значению σ , которое соответствует супероксидному механизму реакции ($\sigma_{\text{теор}} = 0.625$ [8]). 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, одновременно протекают, по крайней мере, две реакции. На это указывают результаты расчета зависимости W_{eff} от температуры (см. рис. 3) и от P_{O_2} (см. рис. 4). В обоих случаях расчетные и экспериментальные результаты согласуются лишь тогда, когда учиты-

ваются концентрации как молекул O_2 , так и ионов O_2^- . Концентрация ионов O_2^{2-} мала, поэтому они дают пренебрежимо малый вклад в W_{eff} .

Результаты расчета зависимости эффективной константы Варбурга W_{eff} от P_{CO_2} (см. рис. 5) также свидетельствуют о том, что при $T = 923$ К и $P_{\text{CO}_2} \geq 0.3$ атм одновременно 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 кулоностаических измерений кажущийся порядок реакции по углекислому газу $\tau = 0.05$ близок к нулю. Для объяснения этого факта мы рассчитали истинные $p_{k,i}$ и кажущиеся $P_{k,i}$ ($\sigma \equiv P_{k,\text{O}_2}$ и $\tau \equiv P_{k,\text{CO}_2}$) порядки реакции в случае, если при протекании реакции по некоторому механизму данная стадия является лимитирующей. Результаты расчетов приведены в таблице. Видно, что в том случае, когда лимитирующими считают те стадии, которые указаны в [8], следовало бы ожидать более отрицательных значений τ . Это противоречит экспериментальным результатам. Согласно расчетам, близкие к 0 значения τ возникают в том случае, если при $T = 923$ К и $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм реакция восстановления кислорода в расплаве протекает по супероксидному или по молекулярному механизму (заметим, что отличие τ 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^{2-} . Таким образом, при низких парциальных давлениях O_2 ($P_{\text{O}_2} \leq 0.1$ атм) и высоких парциальных давлениях CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \geq 0.3$ атм), лимитирующей стадией реакции восстановления кислорода в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, по-видимому, является стадия рекомбинации O_2^{2-} и CO_2 . Ранее эту гипотезу выдвинули авторы [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов термодинамического расчета концентрации основных компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ и результатов исследования кулоностаического отклика на электроде из Au показал, что при насыщении расплава смесью CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, в интервале 810 – 1000 К основными электроактивными частицами являются ионы O_2^- и растворенный в расплаве O_2 . Концентрация ионов O_2^{2-} на два порядка ниже концентрации других электроактивных частиц. Поэтому они играют малозаметную роль в электрохимических процессах. В области температур ниже 900 К, по-видимому, доминируют реакции, которые протекают по молекулярному или диссоциативному механизмам. В области бо-

Возможные механизмы реакции электровосстановления кислорода на электроде из Au в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ [8]

Механизмы реакций	μ	pk, O_2	σ^{*1}	pk, CO_2	τ^{*1}
Молекулярный*²					
1. $\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{e})$,	-	-	-	-	-
2* ⁴ . $\text{O}_2(\text{e}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$	1	1	7/8	0	-1/4
3. $\text{O}_2^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}$	1	1	5/8	0	-1/2
4. $\text{O}_2^{2-} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^- + \text{O}^-$	1	1	3/8	0	-3/4
5. $\text{O}^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	1	1/2	-3/8	0	-1
6. $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$	0	1/2	-1/2	1	0
Диссоциативный*³					
1. $\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{e})$	-	-	-	-	-
2. $\text{O}_2(\text{e}) \leftrightarrow 2\text{O}$	0	1/2	1/2	0	0
3* ⁴ . $\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}^-$	1	1/2	3/8	0	-1/4
4. $\text{O}^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	1	1/2	1/8	0	-1/2
5. $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$	0	1/2	0	1	1/2
Супероксидный					
1. $\text{O}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2\text{O}_2^{2-} + \text{CO}_2$	0	1/2	1/2	-1	-1
2. $\text{O}_2 + \text{O}_2^{2-} \leftrightarrow \text{O}_2^-$	0	3/4	3/4	-1/2	-1/2
3* ⁴ . $\text{O}_2^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}$	1	3/4	5/8	-1/2	-3/4
4. $\text{O}_2^{2-} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^- + \text{O}^-$	1	3/4	3/8	-1/2	-1
5. $\text{O}^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	1	3/8	-1/4	-1/4	-1
6. $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$	0	3/8	-3/8	3/4	0

Примечание. *1 – порядки реакции указаны для случая, когда данная стадия является лимитирующей, и рассчитаны при $\alpha = 0.5$ и $n = 4$; *2 – «Оxygen I» [8], индексы (g) и (e) относятся соответственно к газообразному и растворенному в электролите O_2 ; *3 – «Оxygen II» [8]; *4 – замедленная стадия согласно [8].

лее высоких температур (вплоть до 1000 К) преобладает супероксидный механизм реакции.

При рабочей температуре МСFC $T = 923$ К в области парциальных давлений углекислого газа $P_{\text{CO}_2} \geq 0.1$ атм и высоких парциальных давлений кислорода $P_{\text{O}_2} \geq 0.3$ атм реакция электровосстановления кислорода в основном протекает по супероксидному механизму, в котором лимитирующей является первая электрохимическая стадия. В области высоких парциальных давлений CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \geq 0.3$ атм) и низких парциальных давлений O_2 ($P_{\text{O}_2} \leq 0.1$ атм) восстановление кислорода происходит в результате двух параллельных реакций, которые протекают по супероксидному или молекулярному механизмам. При этом лимитирующей стадией, по-видимому, является стадия рекомбинации O^{2-} и CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Makkus R. C., Hemmes K., de Wit J. H. W. // J. of Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141, № 12. P. 3429–3438.
- Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 432. P. 121–128.
- Wilemski G. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130, № 1. P. 117–121.
- Dessureault Y., Sangster J., Pelton A. D. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 9. P. 2941–2950.
- Selman J. R., Maru H. C. // Advances in Molten Salt Chemistry. Vol. 4 / eds. G. Mamantov, J. Braunstein. New York ; London : Plenum Press, 1981. P. 159–389.
- Терентьев Д.И. Термодинамическое моделирование в многокомпонентных расплавленных солевых системах на основе карбонатов щелочных металлов / автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2001. 24 с.
- Uchida I., Nishina T., Mugikura Y., Itaya K. // J. Electroanal. Chem. 1986. Vol. 209. P. 125–133.
- Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J. H. W. // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, № 23–24. P. 3585–3600.
- Janowitz K., Kah M., Wendt H. // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 45, № 23–24. P. 1025–1037.
- Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Мусеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М. : Наука, 1982.
- Janz G. J., Perano J. L. // Trans. Faraday Soc. 1964. Vol. 60. P. 1742–1744.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М. : Высш. шк., 1983.
- Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия / под ред. А. Л. Ротиняна. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1981.
- Delahay P. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66. P. 2204–2207.
- Лаурентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М. : Наука, 1973. 736 с.
- Santos E., Iwasita T., Vielstich W. // Electrochim. Acta. 1986. Vol. 31, № 4. P. 431–437.
- Бычин В. П., Чунахин Е. О., Баталов Н. Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 396–401.
- Бычин В. П., Конопелько М. А., Молчанова Н. Г. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 12. С. 1423–1426.
- Reeve R. W., Tseung A. C. C. // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 403. P. 69–83.
- Yuh C. Y., Selman J. R. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, № 12. P. 3649–3656.