

На правах рукописи



Конопелько Максим Алексеевич

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

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург
2019

Работа выполнена в лаборатории химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Баталов Николай Николаевич**,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Бурашникова Марина Михайловна**,
доктор химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского»

Захарова Галина Степновна,
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии редких элементов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «26» июня 2019 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=11956

Автореферат диссертации разослан «__» мая 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 углекислому газу. 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, в технологиях переработки дымовых газов тепловых электростанций и системах регенерации воздуха в изолированных помещениях. В последнее время, расплавленные карбонатные электролиты также рассматриваются в контексте высокотемпературного электролитического получения водорода и синтез-газа.

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. Поляризационные потери, обусловленные медленной скоростью протекания реакции восстановления кислорода, могут составлять до 50 % процентов общих поляризационных потерь топливного элемента. Причем, 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 актив-

ности катода является значимым резервом для подъема 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 в наиболее востребованных составах расплавленных карбонатных электролитов. Однако даже для модельного золотого электрода на данный момент сложился консенсус только 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, в целом, 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 $Li_xNi_{1-x}O$, 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 в контексте 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 концентраций основных 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 $LiKO_3$ 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

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.

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.

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 международная конференция «Литиевые источники тока» (Новочеркасск, 2000), 12 Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Нальчик, 2001), III Всероссийский семинар «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006), VII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2008), Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (Черноголовка, 2015), Первая международная 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад, апробация работы и публикации; приведена информация об объеме и структуре работы.

В **главе 1** приведен обзор исследований восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах. Приведены результаты исследований физико-химических свойств расплавов карбонатов щелочных металлов. Подробно рассмотрены вопросы химических равновесий в системе газ – карбонатный расплав. Отмечено, что кинетика переноса на границе газ – электролит может быть относительно медленной и важность учета конечности скорости этого процесса возрастает при переходе от модельных полностью погруженных электродов к практически значимым пористым газодиффузионным электродам. В хронологическом порядке рассмотрена эволюция представлений о механизме реакции восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах и, более подробно, рассмотрено современное состояние этого вопроса. Обозначены не до конца проясненные вопросы, касающиеся представлений на микроскопическом уровне о роли углекислого газа, комбинированного влияния природы электролита, температуры и атмосферы на кинетику и механизм процесса; возможности проявления каталитических свойств электродных материалов.

В **главе 2** описаны использованные методы подготовки образцов и методы их исследования. Описаны процедуры синтеза оксидных материалов традиционным керамическим методом и методом сокристаллизации из водных растворов. Описаны процедуры изготовления плотных керамических образцов методом прессования и пористых газодиффузионных электродов методом шликерного литья. Кратко описаны методы аттестации образцов: метод рентгенофазового анализа, метод определения удельной поверхности Брунауэра – Эммета – Теллера, определение дисперсности порошков мето-

дом статического рассеяния света, определение открытой пористости методом жидкостенасыщения, измерение электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе. Описана организация эксперимента и использованные электрохимические методы, использованные для исследования кинетики электровосстановления кислорода на гладких полностью погруженных и пористых газодиффузионных электродах.

В главе 3 приведены результаты исследований кинетики электровосстановления кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите на гладком золотом электроде, который является удобным модельным объектом для исследования электродных процессов в расплавленных карбонатных электролитах. Золото инертно по отношению к электролиту и газовой фазе, не образует поверхностных оксидов и удобно для изготовления гладки электродов.

Определение концентраций электроактивных частиц в рассматриваемой электрохимической системе представляет определенную сложность. С одной стороны, высокая температура и высокая коррозионная активность расплава затрудняют проведение анализа *in-situ*, с другой стороны, анализ *ex-situ* подвержен значительным ошибкам из-за изменения концентраций частиц при охлаждении. Для определения концентраций электроактивных частиц в работе использован комбинированный подход – концентрации растворенных молекулярных форм O_2 и CO_2 были взяты как обобщение литературных данных, а концентрации остальных частиц рассчитывались термодинамическим моделированием.

На рисунке 1 (а) приведены результаты термодинамических расчётов компонентов расплава $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$ в атмосфере $0.33O_2 + 0.67CO_2$. Основными компонентами расплава являются кластеры $[LiKO_3]$, $[Li_2CO_3]$ 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. Интересно, что в практически значимом диапазоне температур 870 – 950 К происходит смена доминирующей формы растворенного кислорода – концентрация O_2^- становится выше концентрации молекулярного кислорода.

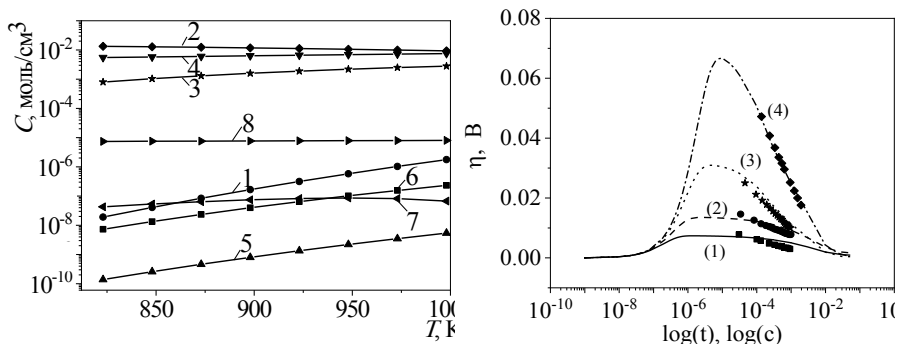


Рисунок 1 а) концентрации основных компонентов расплава $(Li_{0.62}K_{0.32})CO_3$ в атмосфере $0.33O_2 + 0.67CO_2$: 1 - Li_2O , 2 - $LiKCO_3$, 3 - K_2CO_3 , 4 - Li_2CO_3 , 5 - Li_2O_2 , 6 - KO_2 , 7 - O_2 , 8 - CO_2 ; б) Кулоностатический отклик на Au электроде в $(Li_{0.62}K_{0.32})CO_3$ электролите 923 К: символы – экспериментальные данные; линии – результаты численного моделирования, разрядные емкости 1 – 0.100, 2 – 0.184, 3 – 0.428, 4 – 0.949 мкФ

На основании предлагавшихся ранее в литературе механизмов электродной реакции и с учетом рассчитанных концентраций основных электроактивных компонентов, в работе сформулирована кинетическая модель электровосстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах. Модель включает диффузионный перенос реагентов и продуктов реакции, гетерогенный перенос заряда с участием 4 сортов электроактивных кислородсодержащих частиц, гомогенную стадию рекомбинации O^{2-} и CO_2 , влияние емкости двойного.

Модель была решена методом конечных разностей для случая кулоностатического отклика. Полученные методом численного моделирования временные зависимости перенапряжения хорошо совпадают с экспериментальными данными при варьировании величины разрядной емкости, что свидетельствует в пользу адекватности предложенной кинетической модели (рис. 1 (б)). Подгонка модели по экспериментальным данным дала суммарную плотность тока обмена 83 mA/cm^2 из расчета на одноэлектронную электродную реакцию. Эта величина несколько превышает обычно приводимые в литературе значения, что, вероятно, связано с трудностью разделения вкладов стадий переноса заряда и диффузии при обработке экспериментальных данных, полученных на золотом электроде. При пересчете на 3-электронную

электродную реакцию, то есть, предполагая супероксидный механизм, суммарная величина плотности тока обмена составляет 28 мА/см^2 .

На основании рассчитанных временных зависимостей концентраций кислородсодержащих частиц, представленных на рисунке 2 (а), была сделана оценка – сохраняется ли неизменным равновесное распределение кислородсодержащих частиц в приэлектродном слое, а также их суммарное потребление при протекании электродного процесса. Показано, что отклонение от равновесного соотношения между частицами O_2 , O_2^- и O^{2-} не превышает 4 % даже при больших (максимальное перенапряжение до 70 мВ) величинах кулоностатического импульса. Тогда как отклонение соотношений включающих O^{2-} и CO_2 может превышать 100 %. При этом, как было показано, концентрация CO_2 в приэлектродном слое изменяется незначительно. Следовательно, отклонение связано не с диффузионными затруднениями доставки CO_2 в зону реакции, а с нарушением равновесия реакции рекомбинации ионов O^{2-} и CO_2 с образованием CO_3^{2-} .

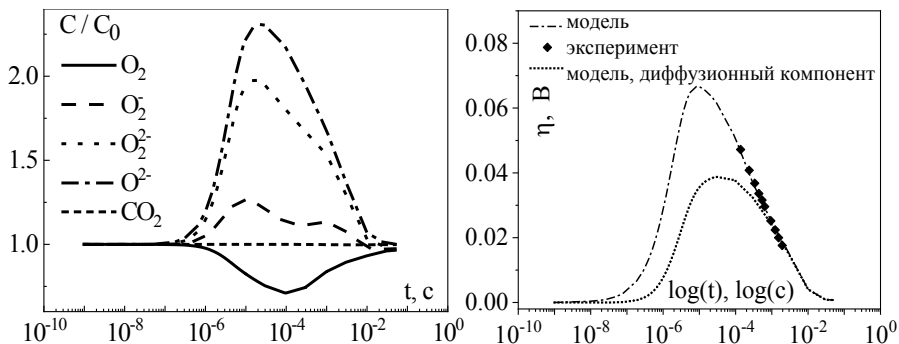


Рисунок 2 электролит $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$, атмосфера $O_2 / CO_2 = 1/2$, 923 К, разрядная ёмкость 0.949 мкФ: а) Временные зависимости поверхностных относительных концентраций кислородсодержащих частиц при величине разрядной емкости 0.949 мкФ; б) диффузионный вклад в общее электродное перенапряжение

Была сделана оценка соотношения активационного и диффузионного вкладов в общее электродное перенапряжение (рис. 2 (б)). Как видно из рисунка, уже начиная с 10^{-6} с вклад диффузионного компонента 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 вклада в кинетику восстановления кислорода на золотом электроде. Этой сложностью, возможно, объясняются иногда приводимые в литературе заниженные величины токов обмена.

Для анализа кинетики и механизма восстановления кислорода на золотом электроде, методами операционного исчисления было получено решение в аналитическом виде для зависимости потенциала от времени в кулоно-статическом методе для случая одновременного восстановления на электроде двух сортов частиц. С использованием полученного решения были определены параметры диффузионного переноса реагентов, сопротивление гетерогенного переноса заряда и емкость двойного электрического слоя.

По зависимостям параметров переноса от парциальных давлений O_2 и CO_2 были определены кажущиеся порядки реакции по кислороду и углекислому газу и сделаны предположения о механизме электродной реакции. Кроме того, было проведено сопоставление экспериментальных параметров диффузионного переноса (констант Варбурга) с величинами, рассчитанными с использованием данных термодинамического моделирования, рассмотренного в разделе 3.1.

Температурные зависимости теоретических и экспериментальных значений эффективной константы Варбурга W_{eff} (рис. 3) показали хорошее совпадение. В большом температурном интервале наибольший вклад в W_{eff} вносит диффузия растворенного в расплаве O_2 . Однако при высоких температурах становится существенным вклад ионов O_2^- . Вкладом пероксидных ионов можно пренебречь. Зависимость эффективного сопротивления стадии гетерогенного переноса заряда $\theta_{eff}(T)$ имеет излом при $T \approx 900$ К. Ниже этой температуры энергия активации составляет 38 ± 4 кДж/моль. При $T > 900$ К она равна 57 ± 8 кДж/моль.

Экспериментальные и теоретические зависимости W_i , W_{eff} и θ_{eff} от парциального давления кислорода p_{O_2} при постоянном $p_{CO_2} = 0.1$ атм. и $T = 923$ К при повышении p_{O_2} уменьшаются (рис. 4 (а)), что связано с увеличением концентрации электроактивных частиц. Основной вклад в W_{eff} вносит

диффузия O_2 и ионов O_2^- . Кажущийся порядок реакции по кислороду σ составляет 0.60 ± 0.03 . Данная величина близка к теоретическому значению 0.625, соответствующему пероксидному механизму.

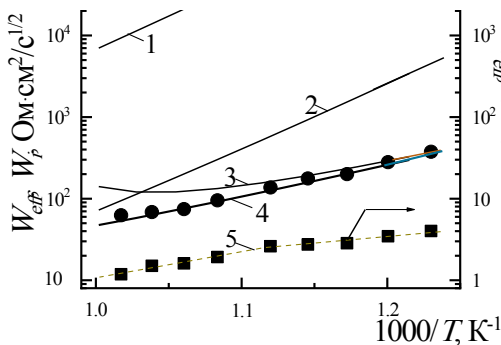


Рисунок 3 Температурные зависимости констант Варбурга W_{eff} и W_i , а также эффективного сопротивления стадии переноса заряда θ_{eff} в расплаве $(Li_{0.62}K_{0.38})CO_3$, в атмосфере $0.33O_2 + 0.67CO_2$: 1 – 3 - теоретические значения констант Варбурга W_i при диффузии частиц только одного сорта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

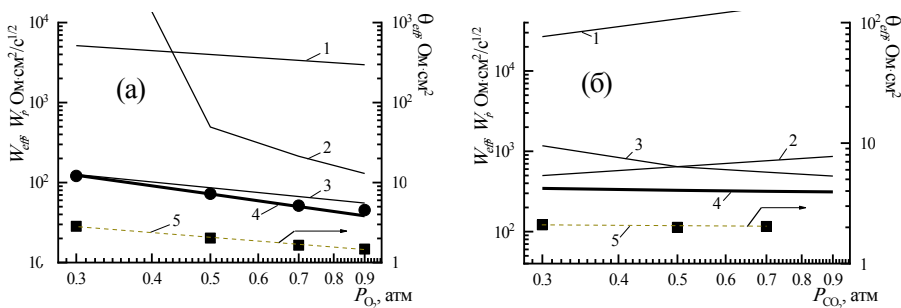


Рисунок 4 Зависимости констант Варбурга W_{eff} и W_i , эффективного сопротивления стадии разряда – ионизации θ_{eff} при $T = 923$ К. 1 – 3 - теоретические значения констант Варбурга W_i при диффузии частиц только одного сорта – соответственно O_2^{2-} , O_2^- и O_2 , 4 - теоретические (сплошная линия)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

Зависимости параметров переноса от парциального давления CO_2 (рис. 4 (б)) носят менее очевидный характер. Повышение p_{CO_2} 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} . Эффективное сопротивление θ_{eff} с повышением p_{CO_2} слабо убывает. Кажущийся порядок реакции по углекислому газу $\tau = 0.05 \pm 0.01$.

На основании проведенных исследований на модельном золотом электроде, можно сделать вывод, что в изученном интервале температур и составов газовой смеси основными электроактивными частицами в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите являются ионы O_2^- и молекулярный кислород. Перелом в районе 900 К на температурных зависимостях сопротивления стадии гетерогенного переноса заряда может быть объяснен изменением доминирующей формы растворенного кислорода с преобладанием O_2 в низкотемпературной и O_2^- в высокотемпературной областях. Отклонение экспериментальных кажущихся порядков реакции по углекислому газу от теоретических значений с высокой вероятностью объясняется замедленностью стадии гомогенной химической реакции – рекомбинации ионов O^{2-} и CO_2 с образованием CO_3^{2-} .

В главе 4 рассмотрены кинетика и механизм реакции электровосстановления кислорода в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ расплавленном электролите на гладких оксидных электродах. Подробно представлены результаты исследований электродного процесса на оксидном материале $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$, имеющем орторомбически искаженную структуру перовскита, а так же кратко обсуждаются особенности электродной реакции на оксидах с ромбоэдрически искаженной структурой перовскита $LaCoO_3$, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ и на $LiFeO_2$, имеющем структуру каменной соли. Был предложен ряд эквивалентных схем, описывающих кинетику электродного процесса. Для предложенных схем были получены аналитические решения, описывающие временные зависимости перенапряжения для кулоностатического метода, с использованием которых был проведен анализ концентрационных зависимостей тока обмена и были предложены механизмы протекания электродного процесса.

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. 5 (а)). 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 параметры реакции восстановления кислорода, растворенного в электролите, протекающей на фоне данного быстрого параллельного процесса, в рамках кулоностатического эксперимента сложно.

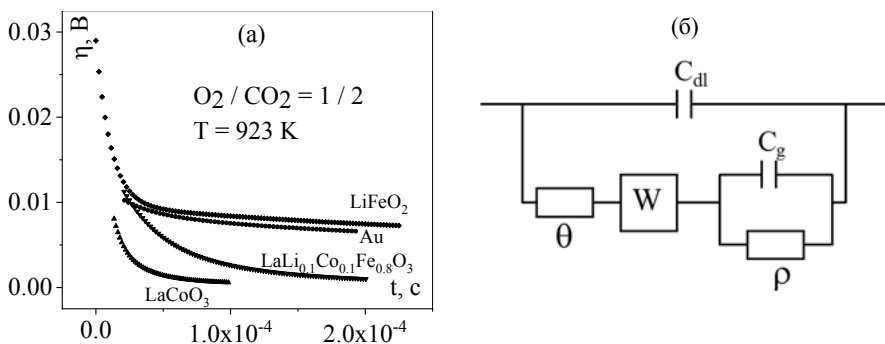


Рисунок 5 (а) характерные кулоностатические отклики на золотом и оксидных электродах в $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ электролите, (б) эквивалентная схема восстановления кислорода на оксидном электроде, где C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, C_g – емкость гетерогенной химической реакции, Θ , W и ρ – сопротивления стадии переноса заряда, диффузии и гетерогенной химической реакции, соответственно

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 поверхностном 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 $LaFeO_3$, а так же NiO и $LiCoO_2$ демонстрируют переходное поведение.

Для описания кинетики электродной реакции на оксидном электроде был рассмотрен ряд эквивалентных схем, учитывающих формирование пространственного заряда в приповерхностном слое электрода и протекание гетерогенной химической реакции. Для всех эквивалентных схем методом операционного исчисления были получены решения в аналитическом виде зависимости перенапряжения от времени в кулоностатическом эксперименте. На основании результатов регрессионного анализа, для интерпретации кинетики электродного процесса при проведении кулоностатического эксперимента на оксидных электродах была выбрана эквивалентная схема, представленная на рисунке 5 (б).

Измерения зависимостей токов обмена от парциальных давлений компонентов газовой фазы на электродах $LaLi_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.1}O_3$ 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 согласуются ни с одним из механизмов, предложенных для золотого электрода. Для объяснения таких кинетических зависимостей в механизм была включена стадия гетерогенной химической реакции с участием ионов кислорода и / или кислородных вакансий материала электрода. Ниже приведена последовательность элементарных стадий для одного из предложенных механизмов, когда основной электроактивной формой растворенного в электролите кислорода является супероксидный ион:

1. $3O_{2(e)} + 2CO_{3(e)}^{2-} \leftrightarrow 4O_{2(e)}^- + 2CO_{2(e)}$,
2. $O_{2(e)}^- \leftrightarrow O_{2(ads)}^-$,
3. $O_{2(ads)}^- + 2V_O^{\bullet\bullet} + 3\bar{e} \leftrightarrow 2O_O^{\times}$,
4. $O_O^{\times} + CO_{2(ads)} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + CO_{3(ads)}^{2-}$,
5. $CO_{3(ads)}^{2-} \leftrightarrow CO_{3(e)}^{2-}$.

Аналогичные последовательности были рассмотрены для случаев, когда доминирующей формой растворенного кислорода являются O_2 и O_2^- . Как и в случае золотого электрода на температурных зависимостях тока обмена на $LaLi_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.1}O_3$ электроде наблюдается перелом, в районе 870 К. На основании анализа концентрационных и температурных зависимостей токов обмена сделан вывод, что в области температур до 870 К реализуется механизм с участием O_2 , а в высокотемпературной области с участием O_2^- .

По мнению ряда исследователей, 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 1.

Таблица 1

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 ²	Cd , мкФ/см ²	W , Ом×с ^{-0.5}
$LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$	17	27	5.4
$LaLi_{0.1}Fe_{0.8}Mn_{0.1}O_3$	19	14	0.6
$LaLi_{0.1}Fe_{0.8}Co_{0.1}O_3$	40	90	0.2
$LaLi_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.1}O_3$	31	60	0.2
$Li_{0.1}Ni_{0.9}O$	55	110	0.6
$LaCoO_3$	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 оксидов возрастает в ряду $Fe < Mn < Ni < Co$.

В главе 5 перовскитоподобные оксиды $LaLi_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ ($M = Fe, Co, Ni$) рассмотрены с точки зрения перспективности использования в качестве катодных материалов карбонатного топливного элемента. Проведено сравнение с традиционным катодным материалом $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$. Определены температурные зависимости электропроводности, изготовлены образцы и измерены вольтамперные характеристики пористых газодиффузионных электродов, проведен анализ электрокаталитической активности в рамках модели тонких пленок.

Электропроводность перовскитоподобных оксидов возрастает в ряду $Fe < Co < Ni$, но остается существенно ниже электропроводности $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$ (рис. 6 (а)). В интервале 790 – 1010 К все зависимости имеют активационный характер и могут быть описаны в рамках теории поляронной проводимости. Энергии активации подобно электропроводности увеличиваются в ряду $Fe < Co < Ni$. Это связано с повышением энергии активации подвижности носителей заряда (поляронов малого радиуса, образованных дырками). Электропроводность всех исследованных оксидов выше электропроводности электролита $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ (литературные данные). Этот факт был учтен при обсуждении тонкопленочной модели газодиффузионных электродов. Также, для построения модели были рассчитаны предельные диффузионные токи (рис. 6 (б)). Для расчетов использовались данные термодинамического моделирования химических равновесий в электролите, приведенные в разделе 3.1.

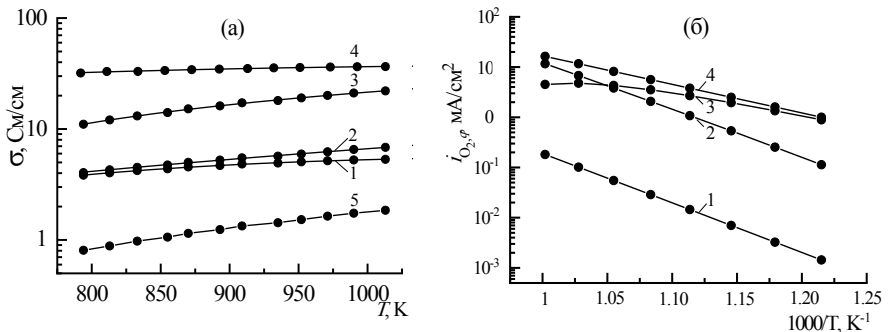


Рисунок 6 (а) удельная электропроводность оксидов и электролита: 1 – $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-d}$, 2 – $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$, 3 – $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_{3-d}$, 4 – $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$, 5 – $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$; (б) предельные диффузионные токи электроактивных частиц в пленке $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ толщиной $d = 1$ мкм: 1 – O_2^{2-} , 2 – O_2^- , 3 – O_2 , 4 –

сумма предельных токов всех электроактивных частиц

Для определения электрохимической активности пористых газодиффузионных электродов, изготовленных из исследуемых оксидных материалов, была проведена съемка вольтамперных характеристик трехэлектродных электрохимических ячеек стационарным гальваностатическим методом. Наибольшую поляризационную проводимость и, соответственно наибольшую электрохимическую активность во всем исследованном температурном интервале проявляет катод $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$ (рис. 7 (а)). Как и в случае температурных зависимостей токов обмена, измеренных на плотных оксидных электродах, на температурных зависимостях поляризационного сопротивления газодиффузионных электродов наблюдается перелом в интервале 870 – 900 К. Этот перелом может быть связан как с переходом от кинетического контроля в диапазоне низких температур к диффузионному контролю в диапазоне высоких температур, так и с изменением механизма электродной реакции, связанным с изменением доминирующей формы растворенного в электролите кислорода. Для прояснения природы этого перелома и сравнительной характеристики электрокаталитической активности электродных материалов был проведен анализ полученных вольтамперных характеристик в рамках тонкопленочной модели пористого электрода.

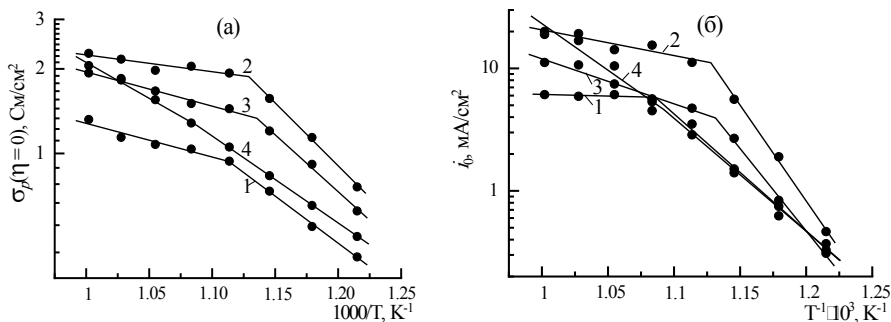


Рисунок 7 Температурные зависимости поляризационной проводимости (а) и плотностей токов обмена (б) оксидных катодов, измеренной при $\eta = 0$: 1 – $LaLi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$, 2 – $LaLi_{0.1}Co_{0.1}Fe_{0.8}O_3$, 3 – $LaLi_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{0.8}O_3$, 4 – $Li_{0.1}Ni_{0.9}O$

На рисунке 7 (б) представлены температурные зависимости плотностей токов обмена, рассчитанные в рамках тонкопленочной модели. Характер

зависимостей, в целом, совпадает с температурными зависимостями поляризационных сопротивлений (рис. 7 (а)), что свидетельствует в пользу объяснения перелома на температурных зависимостях поляризационных сопротивлений изменением механизма электродной реакции.

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 электровосста-

новлении 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/см², 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 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Вечерский С.И. LaCoO₃ как материал кислородного электрода топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом Часть 1. Электрофизические свойства легированного литием LaCoO₃ / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Звёздкин М.А., Звездкина И.В. // Расплавы. 2018. № 1. С. 29 – 37.
2. Вечерский С.И. LaCoO₃ как материал кислородного электрода топливного элемента с расплавленным карбонатным электролитом Часть 2. Каталитическая активность LaCoO₃ в реакции электровосстановления кислорода в расплаве $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Звёздкин М.А., И.В. 3. // Расплавы. 2018. № 1. P. 38 – 50.

3. Вечерский С.И. Электрические свойства оксидов $\text{LaLi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.10$) / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Антонов Б.Д., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В. // Расплавы. 2017. №. 4. P. 265 – 275.
4. **Конопелько М.А.** Электродные материалы на основе феррита-кобальтита лантана для топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом / **Конопелько М.А.**, Вечерский С.И., Звездкин М.А., Звездкина И.В., Баталов Н.Н. // Электрохимия. 2016. V. 52. №. 7. P. 783 – 789.
5. Вечерский С.И. Электропроводность и термоэдс оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{CoO}_3$ ($0 < x < 0.10$) / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Антонов Б.Д., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В. // Физика твердого тела. 2016. V. 58. №. 12. P. 2299 – 2306.
6. Nekrasov V.N. Oxygen reduction on gold electrode in $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ (62 / 38 mol %) molten electrolyte: experimental and simulation analysis / Nekrasov V.N., Lystsov A.A., Limanovskaya O.V., Batalov N.N., **Konopelko M.A.** // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 61 – 66.
7. Вечерский С.И. Каталитическая активность оксидов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в карбонатном топливном элементе Часть 1. Поляризационные характеристики пористых газодиффузионных оксидных катодов в контакте с расплавом $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ (эксперимент) / Вечерский С.И. **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. V. 14. №. 3. P. 133-140.
8. Вечерский С.И. Каталитическая активность оксидов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в карбонатном топливном элементе Часть 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидов в контакте с расплавом $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. V. 14. №. 4. P. 197-205.
9. Вечерский С.И. Каталитическая активность катода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. Часть 1. Экспериментальные результаты и эквивалентная электрическая схема контакта оксид – расплав / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. V. 14. №. 1. P. 11-18.
10. Вечерский С.И. Каталитическая активность катода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. Часть 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидного электрода / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. V. 14. №. 1. P. 19-25.
11. Вечерский С.И. 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 / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н. // Электрохимическая энергетика. 2011. V. 11. №. 3. P. 120-127.
12. Некрасов В.Н. Термодинамическое моделирование оксидных ионных равновесий в смесях карбонатов щелочных металлов / Некрасов В.Н., Терен-

тьев Д.И., Баталов Н.Н., Барбин Н.М., **Конопелько М.А.** // Электрохимическая энергетика. 2002. V. 2. №. 1. P. 3 - 11.

13. **Конопелько М.А.** Электрохимическая активность твердых растворов $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ в реакции электровосстановления кислорода в карбонатных расплавах / **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Есина Н.О. // Электрохимия. 2000. V. 36. №. 11. P. 1400-1405.

14. Малеванный С.И. Электровосстановление кислорода в расплавленной карбонатной эвтектике (Li_2CO_3 -62 моль % + K_2CO_3 -38 моль %) на полупогруженных электродах из литированной окиси никеля / Малеванный С.И., Баталов Н.Н., **Конопелько М.А.**, Малинов В.И. // Расплавы. 1999. №. 1. P. 27-35.

15. Бычин В.П. Изменение электрических и электрохимических свойств $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ при взаимодействии с расплавом карбонатов Li и K / Бычин В.П., **Конопелько М.А.**, Н.Г. М. // Электрохимия. 1997. V. 33. №. 12. P. 1423-1426.

16. Бычин В.П. Исследование электровосстановления кислорода в карбонатных расплавах методом реверсивной кулоностатики / Бычин В.П., Е.О. Ч., **Конопелько М.А.** // Электрохимия. 1996. V. 32. №. 7. P. 796-799.

Патент

1. Вечерский С.И. Патент РФ № 2003118150/09 Материал для кислородного электрода топливного элемента / Вечерский С.И., Баталов Н.Н., **Конопелько М.А.**, Есина Н.О., Александров К.А., Зырянов А.С. // Патент России № 2248649 Бюл. 2005. V. 33.

Тезисы докладов

1. **Конопелько М. А.** Технология карбонатного топливного элемента для захвата CO_2 в системах регенерации воздуха / **Конопелько М. А.**, Звёздкин М. А., Звёздкина И. В., Баталов Н.Н. // Первая международная конференция по интеллектуальным технологиям в энергетике. – Екатеринбург. – 18 – 22 сентября 2017 г. – С. 361–362.

2. **Конопелько М. А.** Электродные материалы для топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом / **Конопелько М. А.**, Вечерский С.И., Звёздкин М. А., Звёздкина И. В., Баталов Н. Н. Всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”. – Черногоровка. – 29 июня – 3 июля 2015 г. – С. 44 – 45.

3. Вечерский С.И. Зависимость параметров катодной реакции на золотом электроде от парциального давления O_2 и CO_2 над расплавом $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ / Вечерский С.И., **Конопелько М. А.**, Баталов Н.Н. VII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». – Саратов. – 2008. – С. 57–59.

4. **Конопелько М. А.** Восстановление кислорода LaCoO_3 электроде в $(\text{Li/K})\text{CO}_3$ (62/38) расплавленном электролите / **Конопелько М. А.**, Баталов Н.Н., Вечерский С.И., Сказкин А.Н. /III Всероссийский семинар «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Екатеринбург. – 2006. С. 52–53.
5. **Конопелько М.А.** Кинетика и механизм электровосстановления кислорода на оксидных полупроводниковых материалах в расплавленных карбонатах/ **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Сказкин А.Н., Вечерский С.И.12 // Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов».– Москва.– 2003. – С. 58.
6. Баталов Н.Н. Исследование альтернативных катодных материалов для карбонатного топливного элемента в ИВТЭ УрО РАН /Баталов Н.Н. **Конопелько М.А.**, Вечерский С.И., VI международная конференция «Литиевые источники тока».– Обнинск. – 2000. – С. 74–77.
7. **Конопелько М.А.** Электровосстановление кислорода на $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ и $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, в расплавах карбонатов щелочных металлов /**Конопелько М. А.**, Баталов Н.Н. Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики».– Саратов.– 1999. – С. 273 – 275.
8. **Konopelko M.A.** Kinetic and mechanism of oxygen electroreduction at oxide electrodes in carbonate melts / **Konopelko M.A.**, Batalov N.N.V International Symposium «Carbonate Fuel Cell Technology» – Honolulu.– 1999. – P. 263–264.