

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ КАТОДА НА ОСНОВЕ Pr_2CuO_4 НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАНАРНОГО ТОТЭ ЭЛЕКТРОЛИТ-НЕСУЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ

© 2023 г. Ю. О. Добровольский^a, Н. В. Лысков^{b, c, d}, Г. Н. Мазо^{a, *}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^bФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^cНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

*e-mail: mazo@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

Изучено влияние способа организации микроструктуры катода на основе Pr_2CuO_4 (PCO) на электрохимические характеристики модельного электролит-несущего твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Показано, что увеличение толщины катодного слоя PCO и введение порообразователя способствуют повышению удельной мощности тестовой ячейки ТОТЭ по сравнению с образцом с исходной немодифицированной структурой катода, удельная мощность которого составляла 34 мВт/см² при 850°C. Установлено, что оптимальной толщиной катодного слоя, позволяющей достичь максимум электрохимической производительности, является диапазон 40–50 мкм, достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Вместе с тем переход от однофазного катода PCO к композитному составу PCO– $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (60/40 мас. %) обеспечивает увеличение удельной мощности до 130 мВт/см² при 850°C, при этом динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется по сравнению с однофазным катодом. Анализ изменения величин общего электродного поляризационного сопротивления модельного ТОТЭ, определенных методом импедансной спектроскопии, в зависимости от способа формирования катода показал, что при переходе от исходного образца к образцам с увеличенной толщиной катодного слоя и композитному составу катода наблюдается двукратное (в первом случае) и трехкратное (во втором случае) снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с повышением удельной мощности. Предложенные методы модификации исходной микроструктуры катода на основе PCO демонстрируют положительную динамику повышения электрохимической активности границы катод/электролит и удельных мощностных характеристик топливного элемента в целом.

Ключевые слова: купрат празеодима, катод, композитный электрод, электрохимическая активность, твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.31857/S0424857023120046, EDN: VDZETU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вследствие постоянного роста потребления электрической энергии наблюдается значительный интерес к альтернативным источникам энергии. Одним из высокоэффективных и экологически чистых источников энергии, способных преобразовывать энергию химической реакции в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия, считается твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), но серьезным недостатком таких коммерчески доступных устройств является их высокая рабочая температура (800–1000°C). В связи с этим актуальной задачей в области развития ТОТЭ является

снижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала 600–800°C, что позволит решить проблемы с герметизацией, снизит скорость деградации материалов и даст возможность использовать более дешевые коммутационные материалы [1]. Однако при понижении температуры ухудшается кинетика окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах таких устройств, и, как следствие этого, мощностные характеристики ТОТЭ падают. Для решения этой проблемы требуется, в первую очередь, использование эффективных катодных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью в интервале средних темпера-

тур, а также оптимизация способа организации границы катод/электролит [2–4].

В высокотемпературных ТОТЭ в качестве традиционного катодного материала используется $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM). Этот материал, обладающий структурой перовскита, устойчив в области высоких температур (800–1000°C), имеет достаточно высокое значение электропроводности, величина коэффициента термического расширения (КТР) $11.2\text{--}12.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5] близка к КТР стандартных твердых электролитов $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) (КТР = $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) (КТР = $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Однако основным недостатком LSM является его низкая электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода в интервале средних температур [6–8]. В качестве альтернативного катодного материала для средних температур рассматриваются кобальтсодержащие соединения с перовскитной структурой, например, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). LSCF обладает высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода, но его основным недостатком является высокий коэффициент термического расширения ($15.2\text{--}19.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9]. Также к перспективным катодным материалам можно отнести и слоистые перовскитоподобные соединения на основе никелатов [10–14] и купратов [15–21] редкоземельных элементов (РЗЭ). Среди купратов РЗЭ наибольший интерес представляют соединения состава Ln_2CuO_4 (Ln = La, Pr, Nd), наиболее перспективным из которых является Pr_2CuO_4 (PCO) [15–18]. Он обладает высокой электропроводностью ($\sim 100 \text{ См/см}$ при 900°C) [15, 18], термохимической стабильностью и термомеханической совместимостью (КТР = $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]) со стандартными твердыми электролитами, а также проявляет высокую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода [16, 17], что обуславливает возможность его использования в качестве альтернативного катодного материала средне-температурных ТОТЭ.

В ряде работ изучены мощностные характеристики электролит-несущих ТОТЭ с катодным материалом на основе PCO [18–20]. Так, в работе [18], используя в качестве электролита GDC, был приготовлен модельный образец ТОТЭ состава Ni-YSZ/GDC/PCO, при этом катод был нанесен методом трафаретной печати. Максимальная удельная мощность такого образца составила 125 мВт/см^2 при 800°C. В работе [19] был исследован модельный ТОТЭ, где в качестве катодного материала был использован купрат празеодима, допированный церием, состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PCCO), электролитом служил $\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.10}\text{Y}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ (10Sc1YSZ), а анодом являлся кермет Ni–

$\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.10}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ (Ni–10Sc1CeSZ). Удельная мощность такого элемента достигала 150 мВт/см^2 при 800°C. В работе [20] авторам удалось создать волокнистую структуру катода методом электро-спиннинга, и удельная мощность ячейки с электролитом GDC состава Ni–GDC/GDC/PCO составила 149 мВт/см^2 при 800°C. Согласно имеющимся литературным данным по мощностным характеристикам ТОТЭ с катодом на основе PCO, наблюдается разброс значений удельной мощности, который, по-видимому, связан как с различием в составе модельных ТОТЭ, так и с различиями в условиях измерения электрохимических характеристик. В этой связи для объективной оценки потенциала практического использования катодных материалов на основе PCO в составе ТОТЭ в рамках настоящей работы было проведено изучение влияния способа формирования катода на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез однофазного Pr_2CuO_4 был осуществлен твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использовали Pr_6O_{11} (“ч. д. а.”) и CuO (“ч. д. а.”), взятые в стехиометрических количествах. Предварительно оксиды были отожжены при 400°C в течение 6 ч на воздухе для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. После этого смесь их эквимолярных количеств гомогенизировали в среде гептана в течение 30 мин. Гомогенизацию осуществляли в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия) в размольном стакане из диоксида циркония объемом 80 мл с использованием в качестве мелющих тел шаров диаметром 5 мм, изготовленных также из диоксида циркония. Задаваемая скорость вращения составляла 600 об./мин. Далее полученный порошок сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч для удаления следов гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому отжигу на воздухе: при 600°C в течение 6 ч, при 1000°C в течение 20 ч. Для получения порошка, использованного для приготовления катодных паст, отожженные образцы PCO были предварительно перетерты в агатовой ступке, после чего полученный порошок был помолот в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 (Германия) в среде гептана в течение 30 мин аналогично процедуре гомогенизации, описание которой приведено выше. После помола полученный порошок сушили в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 ч для удаления следов гептана. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Huber G670 с детекто-

ром Image Plate (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, интервал 2θ 3° – 100° , время съемки 30 мин). Обработку рентгенографических данных осуществляли с помощью программы STOE WinXpaw (Ver. 1.2).

Изучение распределения частиц по размерам было выполнено с помощью лазерного дифракционного микроанализатора Analysette 22 Micro-Tec plus (Fritsch, Германия). Измерения проводили в диапазоне размеров частиц 0.1–200 мкм с предварительным суспендированием образца ультразвуком малой интенсивности в течение 30 с.

Для исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодным материалом на основе PCO были приготовлены модельные электролит-несущие топливные ячейки состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод (рис. 1).

На первом этапе изготовления образцов модельных ТОТЭ были получены газоплотные керамические мембраны YSZ диаметром 26 мм. В качестве исходного реактива для их приготовления был использован коммерческий порошок YSZ (размер частиц – 0.5 ± 0.2 мкм, Ningbo SOFC-MAN Energy Technology Co., Ltd. (Китай)). Из порошка методом прессования под давлением 150 бар были приготовлены таблетки, которые затем спекали при температуре 1400°C в течение 10 ч на воздухе. Согласно результатам гидростатического взвешивания, их относительная плотность составила $\sim 95\%$ от рентгенографической (5.97 г/см^3). Механическую обработку мембран проводили на программируемом шлифовально-полировальном станке LectroPol-5. Толщина полученных электролитных мембран составила 450 ± 20 мкм.

Для создания анода (Ni–YSZ) тестовых топливных ячеек формировали бифункциональный слой, состоящий из функционального (смесь, состоящая из порошков NiO (“ч. д. а.”) и YSZ, взятых в соотношении 40 и 60 мас. %) и токосъемного (смесь, состоящая из порошков NiO и YSZ, взятых в соотношении 60 и 40 мас. %) подслоев. Для улучшения газовой доступности в состав анодного токосъемного подслоя вводили порообразователь в количестве 10 мас. %, в качестве которого выступал рисовый крахмал (размер частиц 3–5 мкм, Deffner & Johann GmbH, Германия). Порошки предварительно отжигали на воздухе при температуре 400°C в течение 6 ч для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Для нанесения анодного слоя были приготовлены пасты с органическим связующим Heraeus V006 (Германия). Массовое соотношение смеси порошков и органического связующего составляло 1 : 1 [22]. Нанесение пасты осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT TW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). После каждого нанесения образец сушили при 130°C в те-

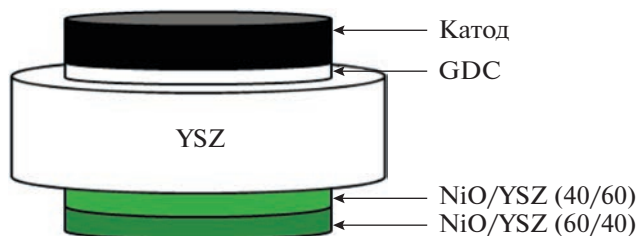


Рис. 1. Общая схема электролит-несущих топливных ячеек состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод.

ние 1 ч. Нанесение каждого слоя повторяли дважды. Припекание нанесенных анодных слоев осуществляли при температуре 1400°C в течение 6 ч на воздухе.

Далее на поверхности полученных полуячеек состава NiO–YSZ/YSZ с катодной стороны формировали буферный электролитный слой GDC. Для нанесения этого слоя была приготовлена суспензия, состоящая из порошка GDC (размер частиц – 0.5–3 мкм, Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co., Ltd, Китай) и органического связующего Heraeus V006. Массовое соотношение компонентов в смеси составляло также 1 : 1. Нанесение суспензии осуществляли методом трафаретной печати. Процедуру нанесения буферного слоя на мембрану YSZ повторяли 2 раза. После каждого нанесения образец сушили при 130°C в течение 1 ч. Припекание нанесенного буферного слоя GDC осуществляли при температуре 1300°C в течение 8 ч на воздухе. Далее на буферный слой наносилась катодная паста, состоящая из катодного материала на основе PCO с органическим связующим Heraeus V006, взятых в массовом соотношении 1 : 1. Получение композитного катода состава PCO/GDC (60/40 мас. %) осуществляли согласно методике, описанной в работе [23]. Пасту наносили методом трафаретной печати по методике, аналогичной описанной выше. После этого образцы сушили при 130°C в течение 1 ч и отжигали при температуре 900°C в течение 10 ч на воздухе. В табл. 1 представлен состав катодных паст, наносимых на электролит. Площадь электрода составляла около 2 см^2 .

Для анализа микроструктуры полученных образцов был использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование скола образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа TM4000Plus (Hitachi, Япония). Катионный состав границы электрод/электролит исследовали с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для этого был использован многоканальный энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

Исследование электрохимических характеристик модельных топливных ячеек проводили в

Таблица 1. Состав буферного слоя и катодной пасты в модельных электролит-несущих топливных ячейках

Маркировка ячейки	Обозначение состава катодного слоя	Примечание
(1)	$2 \times \text{PCO}$	Двукратное нанесение катодного слоя PCO
(2)	$2 \times \text{PCO} (+10 \text{ мас. \% рисового крахмала})$	Двукратное нанесение катодного слоя PCO с добавкой порообразователя – 10 мас. \% рисового крахмала*
(3)	$4 \times \text{PCO}$	Четырехкратное нанесение катодного слоя PCO
(4)	$4 \times \text{PCO/GDC}$ (60/40 мас. \%)	Четырехкратное нанесение композитного катодного слоя PCO/GDC (60/40 мас. \%)

* Производитель Deffner & Johann GmbH (Германия).

керамической измерительной ячейке Probostat™ (NorECs AS, Норвегия) в диапазоне температур 650–900°C. В качестве токоподводов использовали платиновую проволоку, токосъемными контактами служила платиновая сетка, плотно прижатая к электродам. Для улучшения токосъемной функции со стороны анода и катода на поверхность электродов наносили платиновую пасту Heraeus CL11-5349 (Германия) в виде сетки с шагом ~2 мм и толщиной линии ~1 мм. После нанесения пасты проводили отжиг образцов при 800°C в течение 1 ч на воздухе для формирования металлизированного платинового слоя на поверхности электродов, контактирующего с внешними токосъемными элементами измерительной ячейки. Топливом являлась увлажненная (3 об. \% H_2O) азотно-водородная смесь (50 : 50 об. \%), окислителем – азотно-кислородная смесь (80 : 20 об. \%). Использование такого состава топливной смеси обусловлено следующими причинами. Прежде всего, введение буферного газа, в качестве которого выступает азот, обеспечивает более эффективное отведение водяного пара, генерация которого происходит в результате электрохимической реакции окисления водорода на аноде топливной ячейки. Тем самым повышается эффективность “пароводяного менеджмента”, не наблюдаются ограничения массопереноса на аноде и не происходит блокировка реакционных центров продуктами реакции. Еще одной причиной введения буферного газа в топливную смесь также может являться возможность имитации работы топливной ячейки при использовании синтез-газа в качестве топлива. В случае окислительной конверсии метана в синтез-газ, например при его парциальном окислении кислородом воздуха, азот, содержащийся в воздухе, будет являться сопутствующим компонентом топливной газовой смеси [24]. Таким образом, использование в составе топливной смеси буферного инертного газа обеспечивает также и имитационный эффект с точки зрения работы ТОТЭ на метане. Скорость подачи реагентов контролировалась с помощью регуляторов расхода газов Bronkhorst (Нидерланды) и составляла 180 мл/мин. Измерение вольт-амперных ха-

рактеристик (**ВАХ**) осуществляли по двухэлектродной четырехпроводной схеме подключения с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N, оснащенного модулем измерения импеданса FRA 32M (Нидерланды), в режиме развертки напряжения в диапазоне от 1000 до 100 мВ со скоростью сканирования 20 мВ/с. Импедансные измерения тестовых ячеек также проводили по двухэлектродной четырехпроводной схеме подключения в режиме ЭДС разомкнутой цепи в диапазоне частот от 1×10^6 до 0.1 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в диапазоне температур 650–900°C. Для обработки спектров и расчета параметров импеданса использовали программу ZView (Scribner Associates, Inc.). Температуру образца контролировали с помощью Pt–Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена экспериментальная рентгенограмма порошка Pr_2CuO_4 , полученного твердофазным синтезом на воздухе. Согласно данным РФА, полученный образец Pr_2CuO_4 является однофазным, все рефлексы на рентгенограмме относятся к синтезированной фазе (ICDD PDF-2 № 79-957). Рентгенограмма была проиндексирована в тетрагональной сингонии (пространственная группа $I4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 3.9541(1) \text{ \AA}$, $c = 12.204(4) \text{ \AA}$, что соответствует ранее опубликованным литературным данным: $a = 3.959(1) \text{ \AA}$, $c = 12.230(1) \text{ \AA}$ [25]. Разброс значений параметров элементарной ячейки, по-видимому, обусловлен отличающимся содержанием кислорода в образцах $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$, полученных в различных экспериментальных условиях.

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективную работу ТОТЭ, является способ организации микроструктуры границы электрод/электролит. Пористая микроструктура электрода позволяет увеличить количество реакционных центров на границе электрод/электролит и обеспечивает газовую доступность реагентов к ним,

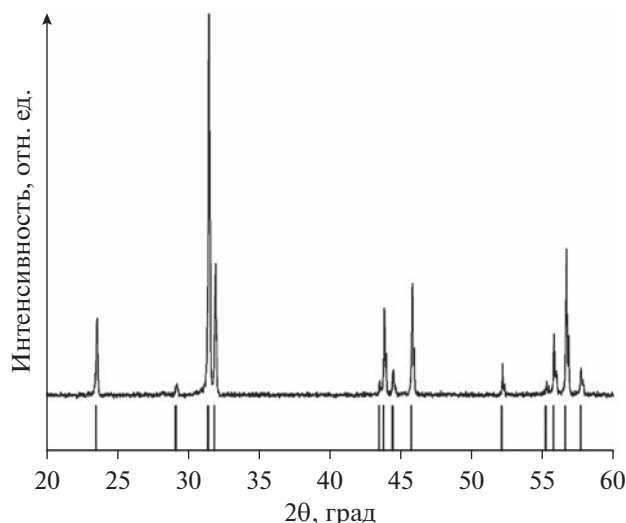


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма синтезированного порошка Pr_2CuO_4 (вертикальными штрихами внизу рентгенограммы показано референсное положение рефлексов фазы PCO (ICDD PDF-2 № 79-957)).

что способствует повышению скорости протекания окислительно-восстановительных реакций.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам синтезированного порошка PCO. Гистограмму распределения частиц по размеру можно охарактеризовать как бимодальное гауссово распределение, в котором можно выделить две области: субмикронная область (размер частиц менее 1 мкм) и область с размерами частиц

1–10 мкм. Следует отметить, что большая интегральная площадь распределения приходится на область 1–10 мкм. Средний размер частиц порошка PCO составляет ~3 мкм.

На рис. 4 представлено типичное изображение границы анод/электролит, которая для всех исследованных образцов была идентична по составу и микроструктуре, поскольку нанесение анодного слоя осуществлялось в одних и тех же экспериментальных условиях. Анодный керметный слой Ni–YSZ был хорошо припечен к поверхности твердоэлектролитной мембраны YSZ, однороден по толщине и имел пористую структуру. Толщина анодного слоя составляла 25 ± 2 мкм. Для обеспечения наиболее эффективного токосъема с анодной стороны TOTЭ на ее внешней поверхности методом окрашивания наносили платиновую пасту в виде сетки с шагом 2 мм и шириной линии около 1 мм.

Распространенным методом увеличения мощностных характеристик TOTЭ является оптимизация пористой структуры катода для создания развитой поверхности электрода, включающей связанную сеть пор, которая обеспечивает хорошую газовую доступность к реакционным центрам [26, 27]. Поэтому для сравнительного анализа влияния пористости катодного слоя PCO на электрохимические характеристики TOTЭ были приготовлены ячейки (1) и (2). Варьирование пористости катодного слоя осуществляли путем введения порообразователя, в качестве которого использовался рисовый крахмал, в составе катодной пасты.

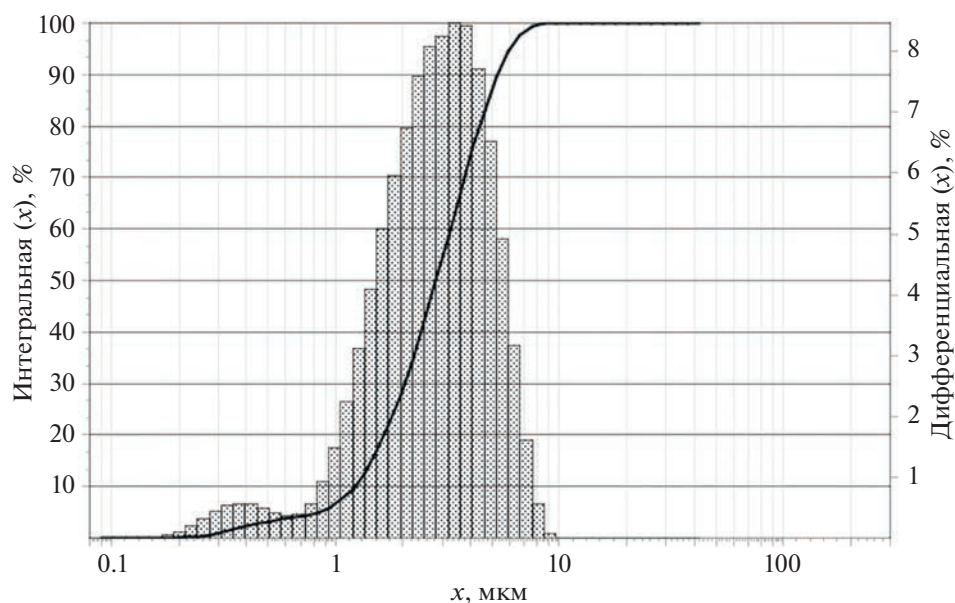


Рис. 3. Интегральная кривая распределения частиц по размерам для синтезированного твердофазным методом порошка Pr_2CuO_4 .

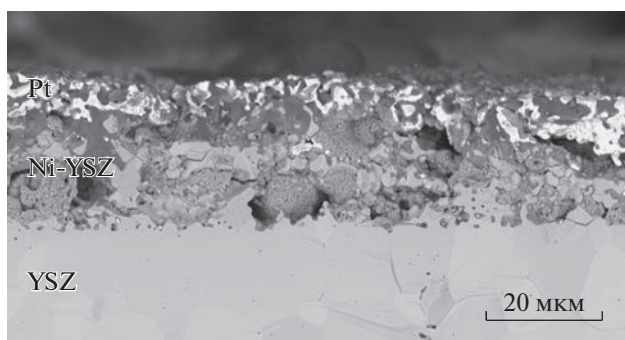


Рис. 4. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы Pt/анод Ni-YSZ/электролит YSZ модельных электролит-несущих топливных ячеек.

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ исследованных тестовых ячеек ТОТЭ. Ввиду отсутствия четкого контраста между слоем GDC и слоем катода PCO, для оценки толщины буферного слоя GDC были использованы РЭМ-изображения поперечного сечения границы электрод/электролит, совмещенные с данными РСМА. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельной электролит-несущей топливной ячейки (образец (3)) и карты распределения празеодима, церия и циркония по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит приведены на рис. 6. Согласно полученным данным, буферный слой GDC представляет собой отдельную контрастную область, расположенную между слоем твердого электролита и катода. Исходя из полученных изображений, была проведена оценка его толщины для исследованных образцов модельных топливных ячеек.

РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ тестовых ячеек (1) — без добавления и (2) — с добавкой порообразователя в катодный слой при его двукратном нанесении представлены на рис. 5а, 5б. На всех приведенных изображениях следует отметить хорошую адгезию как буферного слоя GDC к поверхности твердоэлектролитной мембраны YSZ, так и катодного слоя PCO к буферному GDC. Толщина буферного слоя GDC во всех случаях составила около 8 мкм. Следует отметить, что толщина катодного слоя PCO при введении порообразователя увеличилась в 2 раза от ~20 мкм для ячейки (1) до ~42 мкм для ячейки (2). По-видимому, присутствие порообразователя в составе катодной пасты при ее нанесении способствует формированию каркаса, который сохраняется после термической обработки, что обеспечивает формирование слоя большей толщины. При этом в катодном слое ячейки (2)

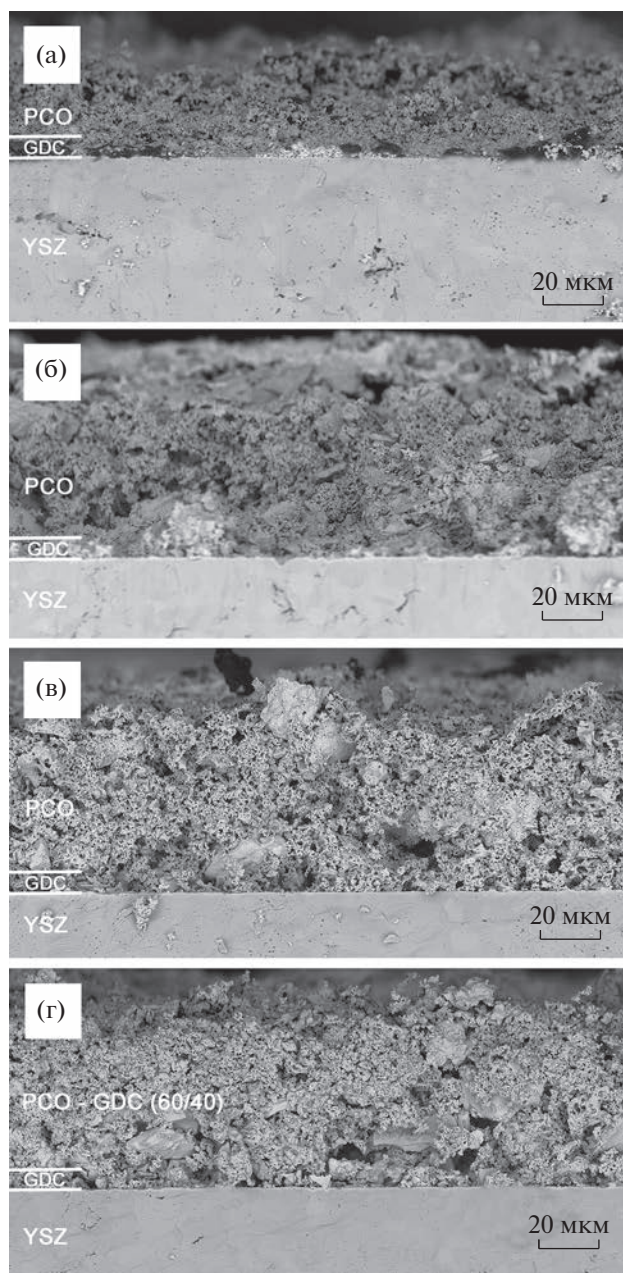


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечного сечения границы катод PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельных электролит-несущих топливных ячеек: а — (1), б — (2), в — (3), г — (4).

можно отметить присутствие достаточно крупных по размеру пор, размер которых соответствует размеру частиц порообразователя (около 3–5 мкм).

Повышение удельных мощностных характеристик ТОТЭ также может быть достигнуто за счет оптимизации толщины катодного слоя [23, 28–33]. При увеличении толщины пористого катода до некоторой оптимальной величины происходит увеличение протяженности ТФГ и коли-

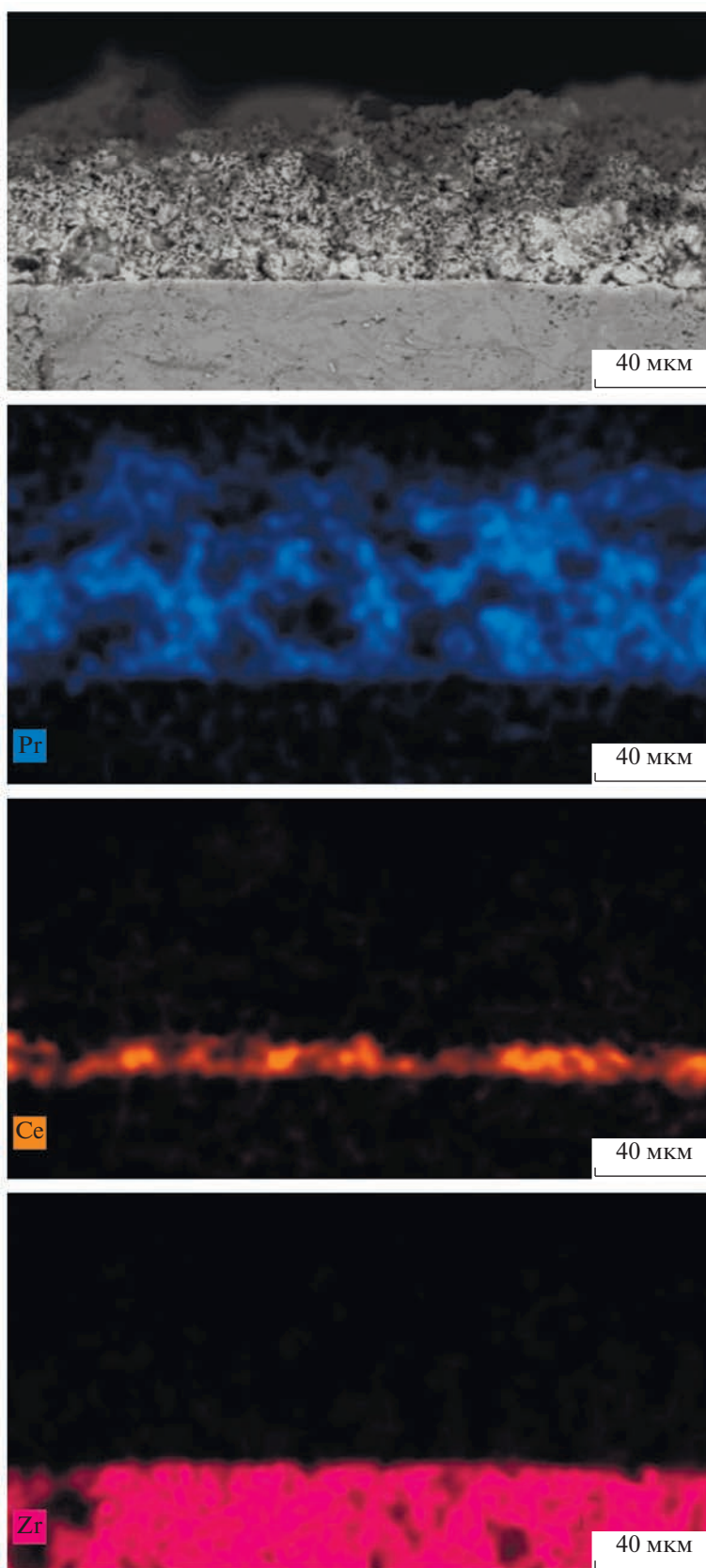


Рис. 6. Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/буферный слой GDC/электролит YSZ модельной электролит-несущей топливной ячейки (образец (3)) и карты распределения празеодима, церия и циркония по поверхности поперечного сечения границы электрод/электролит.

Таблица 2. Величины максимума удельной мощности ($P_{\max}$) исследованных топливных ячеек Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод на основе PCO при различных температурах

Тип тестовой ячейки*	$P_{\max} (\pm 1)$, мВт/см ²		
	750°C	800°C	850°C
(1)	5	12	34
(2)	44	65	86
(3)	47	77	116
(4)	63	95	130

* Толщина электролитной мембраны составляла 450 ± 20 мкм.

чества адсорбционных центров для кислорода, что способствует повышению его электрохимической производительности. В связи с этим была приготовлена еще одна тестовая ячейка (образец (3)), у которой толщина катодного слоя была увеличена в 2 раза за счет четырехкратного нанесения катодной пасты. На рис. 5в представлено РЭМ-изображение поперечного сечения границы PCO/GDC/YSZ для модельного образца (3). Полученный катодный слой характеризуется хорошей адгезией к буферному слою GDC и однородностью микроструктуры по всей толщине. Толщина катодного слоя PCO составила ~ 48 мкм, а буферного слоя GDC — ~ 8 мкм.

Традиционно используемым методом улучшения характеристик катода является также применение композитных материалов, сочетающих в себе свойства смешанных электронно-ионных проводников. В этом случае существенно увеличивается электроактивная поверхность электрода, на которой осуществляется электрохимическая реакция восстановления кислорода. В качестве композитного катода был использован состав PCO–GDC, содержащий 40 мас. % GDC (60/40), который, согласно ранее проведенным исследованиям [23, 34, 35], продемонстрировал наибольшую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода среди композитных материалов в системе PCO–GDC. На рис. 5г представлено РЭМ-изображение границы композитный катод PCO–GDC (60/40)/буферный слой GDC/электролит YSZ для модельного образца (4). Композитный катод в этом случае представляет собой двухкомпонентную пористую керамическую структуру, состоящую из мелких частиц PCO (~ 1 – 3 мкм) и более крупных агломерированных частиц GDC (~ 5 – 6 мкм). Наличие агломератов частиц обеспечивает присутствие крупной пористости в катодном слое. Толщина композитного слоя PCO–GDC (60/40) сопоставима с таковой для катода PCO при четырехкратном нанесении (образец (3)) и составляет ~ 46 мкм, что указывает на хорошую корреляцию

количества нанесений электродной пасты и толщины формируемого слоя. Толщина буферного слоя GDC, как и в образцах (1)–(3), составляла около 8 мкм.

Для изучения влияния способа организации микроструктуры катода на электрохимические характеристики ТОТЭ были измерены вольт-амперные характеристики тестовых ячеек (1)–(4) электролит-несущей конструкции состава NiO–YSZ/YSZ/GDC/катод при различных температурах. На рис. 7 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики исследованных модельных образцов (1)–(4). Все образцы демонстрируют величину ЭДС разомкнутой цепи в районе 1.05–1.10 В, что свидетельствует о требуемой газоплотности твердоэлектролитной мембраны и хорошем разделении анодного и катодного газовых пространств. Если рассмотреть зависимость максимума удельной мощности ($P_{\max}$) от температуры, то для каждого образца наблюдается одинаковая тенденция — повышение $P_{\max}$ с ростом температуры. Плавное уменьшение напряжения с увеличением плотности тока на вольт-амперных кривых и симметричный параболический вид зависимостей удельной мощности от плотности тока свидетельствуют в пользу отсутствия диффузионных затруднений по доставке реагентов на межфазную границу и последующего отвода продуктов электрохимических реакций.

В табл. 2 обобщены данные по величинам $P_{\max}$ в зависимости от температуры для исследованных образцов ТОТЭ. Можно видеть, что исходный реперный образец (1) с катодом на основе PCO обладает относительно невысокой выходной удельной мощностью, величина которой при 850°C не превышает 34 мВт/см². Однако введение порообразователя в катодный слой (образец (2)) способствует ее увеличению до 86 мВт/см² при 850°C, при этом повышающий коэффициент с понижением температуры от 850 до 750°C изменяется от ~ 3 до ~ 9 . Как отмечалось ранее, при введении порообразователя наблюдается увеличение толщины катодного слоя (рис. 5а, 5б), вследствие чего повышается газовая доступность реагентов в объем пористой структуры катода и, по-видимому, увеличивается протяженность электроактивной поверхности электрода, что обеспечивает повышение удельных мощностных характеристик топливной ячейки. Вместе с тем в пользу того факта, что толщина катодного слоя является в данном случае главным фактором, способствующим повышению производительности ТОТЭ, говорят данные, полученные для образца (3), где толщина катодного слоя PCO увеличивается практически в 2.5 раза по сравнению с исходным образцом (1). Достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Таким образом, наблюдаемый эффект

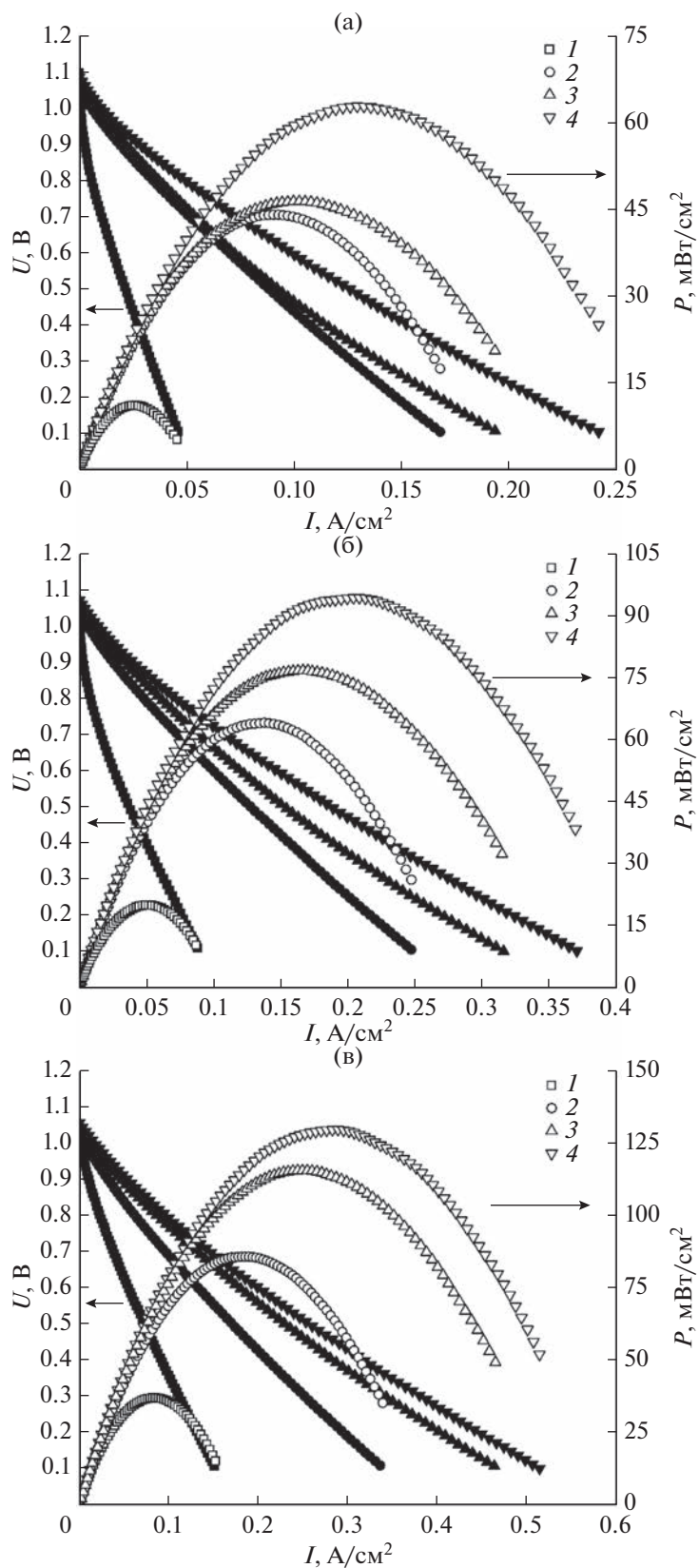


Рис. 7. Вольт-амперные (закрытые символы) и мощностные (открытые символы) характеристики тестовых ячеек ТОТЭ состава $\text{Ni-YSZ/YSZ/GDC/катод}$ при различных температурах, °C: а – 750, б – 800, в – 850 (номер на рисунке соответствует типу тестовой ячейки, описание которого приведено в табл. 1).

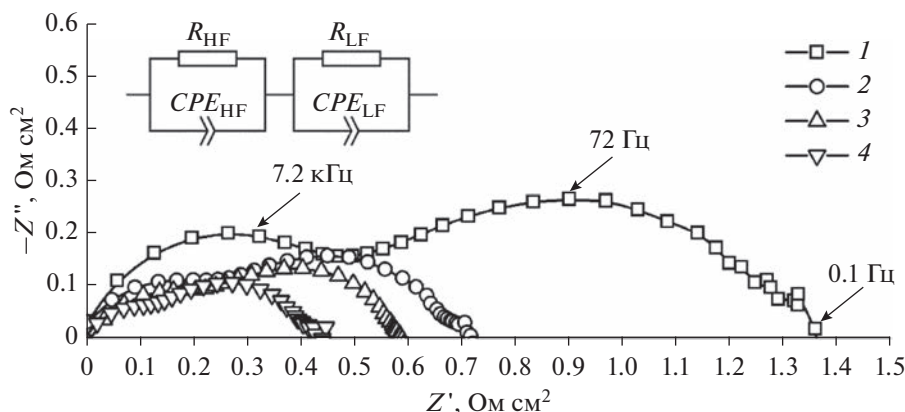


Рис. 8. Импедансные спектры тестовых ячеек ТОТЭ состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод, измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи при 800°C: номер на рисунке соответствует типу тестовой ячейки, описание которого приведено в табл. 1 (вставка: изображение эквивалентной электрической схемы, использованной для аппроксимации импедансных спектров).

значимого повышения величин $P_{\max}$ в случае образцов (2) и (3) и достижение для них сопоставимых величин $P_{\max}$, особенно при понижении рабочей температуры образца, свидетельствуют об оптимальности толщины катодного слоя, находящейся в диапазоне 40–50 мкм и позволяющей достичь максимум электрохимической производительности ТОТЭ. Достаточно заметный эффект дальнейшего повышения мощностных характеристик (особенно при понижении рабочей температуры топливной ячейки) наблюдается при переходе от однофазного катода PCO к композиту PCO–GDC (60/40) (образец (4)), при этом удельная мощность возрастает до ~130 мВт/см² при 850°C, кроме того, динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется. Такое поведение обусловлено увеличением протяженности ТФГ и появлением дополнительных путей для миграции ионов кислорода, вследствие чего облегчается процесс переноса заряда через границу электрод/электролит. По сравнению с реперным образцом (1), использование композитного состава PCO–GDC (60/40 мас. %) в качестве катодного материала (образец (4)) позволило заметно увеличить удельную мощность топливной ячейки с повышающим коэффициентом, величина которого увеличилась от ~4 до ~13 при снижении температуры от 850 до 750°C. Следует отметить, что во многих работах используются, как правило, электроды с толщиной слоя около 20–25 мкм [23, 34–36]. Однако оптимальная толщина электрода, позволяющая достигнуть максимума электрохимической производительности электрода, зависит от многих факторов, начиная от морфологии (среднего размера) частиц электродного материала, соотношения размеров частиц электрон- и ионопроводящих фаз в составе композитного электрода и заканчивая условиями

термической обработки (температура и продолжительность отжига электродного слоя). Согласно результатам теоретического моделирования, оптимальная толщина композитного электродного слоя, при которой наблюдается его оптимальная производительность, может изменяться от 25 мкм для радиусов ион- (r_{io}) и электронпроводящих (r_{el}) частиц $r_{io} = r_{el} = 0.1$ мкм до 60 мкм при увеличении радиуса до $r_{io} = r_{el} = 0.2$ мкм [29]. Помимо этого, в ряде работ указывается, что в случае композитных электродов минимизация величины переноса заряда через границу электрод/электролит и выход ее на стационарное значение согласно данным теоретического расчета реализуется при толщинах свыше 40 мкм [30, 31, 33], что соотносится с полученными в нашей работе результатами.

Для исследования влияния способа организации катода на основе PCO на общее электродное поляризационное сопротивление образцы топливных ячеек (1)–(4) были исследованы методом импедансной спектроскопии. На рис. 8 представлены типичные импедансные спектры топливных ячеек, измеренные в режиме ЭДС разомкнутой цепи при температуре 800°C. Для удобства сравнения электродного отклика спектры были отнормированы на величину высокочастотной отсечки, определяемой при аппроксимации импедансного спектра на действительную ось сопротивлений в высокочастотном пределе и соответствующей величине омического сопротивления (R_{om}) образца. Спектры электродного импеданса представляют собой совокупность двух дуг окружности. Для их описания была использована эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из двух последовательных цепочек из параллельно соединенных резистора и элемента постоянного сдвига фаз ($R_{HF}-CPE_{HF}$, $R_{LF}-CPE_{LF}$),

Таблица 3. Расчетные величины омического ($R_{\text{Ом}}$) и поляризационного (R_{η}) сопротивлений тестовых ячеек (1)–(4) состава Ni–YSZ/YSZ/GDC/катод при 800°C

Тип ячейки	Состав катода	$R_{\text{Ом}}$, Ом см ²	R_{η} , Ом см ²
(1)	2 × PCO	2.75 ± 0.03	1.35 ± 0.05
(2)	2 × PCO (+10 мас. % рисового крахмала)	2.45 ± 0.02	0.69 ± 0.03
(3)	4 × PCO	1.70 ± 0.01	0.55 ± 0.02
(4)	4 × PCO/GDC (60/40 мас. %)	1.69 ± 0.01	0.41 ± 0.02

описывающих составляющие импедансного отклика в области высоких и низких частот соответственно (рис. 7, вставка). Величина общего поляризационного сопротивления (R_{η}) рассчитывалась как сумма величин сопротивлений R_{HF} и R_{LF} , соответствующих высокочастотной и низкочастотной дугам окружности соответственно.

В табл. 3 представлены величины омического и поляризационного сопротивлений тестовых ячеек (1)–(4), рассчитанные из импедансных измерений, проведенных в режиме ЭДС разомкнутой цепи при 800°C. Из приведенных данных видно, что омическое сопротивление образца, определяемое преимущественно сопротивлением материала твердого электролита, вносит основной вклад в мощностные потери топливной ячейки. Полученные величины омических потерь образцов сопоставимы между собой, присутствующий при этом некоторый разброс величин $R_{\text{Ом}}$ связан с незначительным отличием толщин твердоелектролитных мембран, использованных для приготовления электролит-несущих топливных ячеек. Если же проанализировать изменение величины R_{η} в зависимости от состава катода, видно, что при переходе от образца (1) к образцу (4) наблюдается примерно трехкратное снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с динамикой повышения удельной мощности (табл. 2). Вместе с тем происходит увеличение отношения омического сопротивления к поляризационному, которое при переходе от образца (1) к образцу (4) изменяется от 2 : 1 до 4 : 1. Тем не менее, несмотря на позитивную динамику снижения поляризационных потерь, омическое сопротивление является определяющим с точки зрения доминирующего вклада в мощностные потери топливной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния способа формирования катодного материала на основе PCO на электрохимические характеристики планарного электролит-несущего ТОТЭ показало, что увеличение толщины катодного слоя PCO и введение порообразователя способствуют повышению удельной мощности тестовой ячейки ТОТЭ по сравнению с образцом с исходной немодифицирован-

ной структурой катода, удельная мощность которого составляла 34 мВт/см² при 850°C. Согласно результатам по измерению мощностных характеристик топливных ячеек с однофазными катодами на основе PCO установлено, что оптимальной толщиной катодного слоя, позволяющей достичь максимума электрохимической производительности, является диапазон 40–50 мкм. Достигнутая при этом удельная мощность составила 116 мВт/см² при 850°C. Вместе с тем переход от однофазного катода PCO к композитному составу PCO–GDC (60/40 мас. %) обеспечивает увеличение удельной мощности до 130 мВт/см² при 850°C, при этом динамика ее снижения с уменьшением температуры замедляется по сравнению с однофазным катодом. Анализ изменения величин общего электродного поляризационного сопротивления модельного ТОТЭ, определенных методом импедансной спектроскопии в режиме ЭДС разомкнутой цепи, в зависимости от способа формирования катода показал, что при переходе от исходного образца к образцам с увеличенной толщиной катодного слоя и композитному составу катода наблюдается двукратное (в первом случае) и трехкратное (во втором случае) снижение уровня поляризационных потерь, коррелирующее с динамикой повышения удельной мощности. Вместе с тем для образцов с модифицированным катодом PCO наблюдается также положительная динамика увеличения отношения омического сопротивления к поляризационному. Таким образом, предложенные методы модификации исходной микроструктуры катода на основе PCO демонстрируют положительную динамику повышения как электрохимической активности границы катод/электролит, так и удельных мощностных характеристик топливного элемента в целом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Н.В. Лысков выражает благодарность проекту научно-образовательной группы НИУ ВШЭ No. 23-00-001 за финансовую поддержку. Синтез материалов выполнен в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации AAAA-A19-119061890019-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silva, F.S. and Souza, T.M., Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 42, p. 26020.
2. Vostakola, M.F. and Horri, B.A., Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: a review, *Energies*, 2021, vol. 14, no. 5, p. 1280.
3. Истомин, С.Я., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов *d*-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 644. [Istomin, S.Ya., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetrical solid oxide fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 644.]
4. Gao, Z., Mogni, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S.A., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.
5. Jiang, S.P., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, p. 6799.
6. Jacobson, A.J., Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 2009, vol. 22, p. 660.
7. Molenda, J., Świerczek, K., and Zajac, W., Functional materials for the IT-SOFC, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 657.
8. Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P., and Skinner, S.J., Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, p. 1568.
9. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D., and Ahmad-Khanlou, A., Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 138, p. 79.
10. Садыков, В.А., Садовская, Е.М., Еремеев, Н.Ф., Скрябин, П.И., Краснов, А.В., Беспалко, Ю.Н., Павлова, С.Н., Федорова, Ю.Е., Пикалова, Е.Ю., Шляхтина, А.В. Подвижность кислорода материалов твердооксидных топливных элементов и каталитических мембран (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 899. [Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Ere-meev, N.F., Skriabin, P.I., Krasnov, A.V., Bepalko, Y.N., Pavlova, S.N., Fedorova, Yu.E., Pikalova, E.Yu., and Shlyakhtina, A.V., Oxygen mobility in the materials for solid oxide fuel cells and catalytic membranes (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 701.]
11. Tsvinkinberg, V.A., Tolkacheva, A.S., Filonova, E.A., Gyrdasova, O.I., Pikalov, S.M., Vorotnikov, V.A., Vylkov, A.I., Moskalenko, N.I., and Pikalova, E.Yu., Structure, thermal expansion and electrical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) cathode materials for SOFC applications, *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 853, p. 156728.
12. Pikalova, E.Yu., Kolchugin, A.A., Sadykov, V.A., Sadovskaya, E.M., Filonova, E.A., Ere-meev, N.F., and Bogdanovich, N.M., Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, iss. 36, p. 17373.
13. Ковальчук, А.Н., Кузьмин, А.В., Осинкин, Д.А., Фарленков, А.С., Соловьев, А.А., Шипилова, А.В., Ионов, И.В., Богданович, Н.М., Береснев, С.М. Единичный ТОТЭ с несущим Ni-YSZ-анодом, двухслойным пленочным YSZ/GDC-электролитом и $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -катодом. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 623. [Koval'chuk, A.N., Kuz'min, A.V., Osinkin, D.A., Farlenkov, A.S., Solov'ev, A.A., Shipilova, A.V., Ionov, I.V., Bogdanovich, N.M., and Beresnev, S.M., Single SOFC with supporting Ni-YSZ anode, bilayer YSZ/GDC film electrolyte, and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 541.]
14. Philippeau, B., Mauvy, F., Mazataud, C., Fourcade, S., and Grenier, J.C., Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr and Nd}$) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_0.9\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ electrolytes, *Solid State Ionics*, 2013, vol. 249, p. 17.
15. Kaluzhskikh, M.S., Kazakov, S.M., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., Antipov, E.V., Gippius, A.A., Fedotov, Yu., Bredikhin, S.I., Liu, Y., Svensson, G., and Shen, Z., High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{Pr, Nd and Sm}$, *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 184, p. 698.
16. Lyskov, N.V., Kaluzhskikh, M.S., Leonova, L.S., Mazo, G.N., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 29, p. 18357.
17. Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Леонова, Л.С., Колчина, Л.М., Истомин, С.Я., Антипов, Е.В. Влияние температуры и парциального давления кислорода на механизм его восстановления в системе $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 834. [Lyskov, N.V., Mazo, G.N., Leonova, L.S., Kolchina, L.M., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ system, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 747.]
18. Zheng, K., Gorzkowska-Sobaś, A., and Świerczek, K., Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFC, *Mater. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, p. 4089.
19. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Kuznetsov, A.N., Kazakov, S.M., Galin, M.Z., Meledin, A., Abakumov, A.M., Bredikhin, S.I., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., Evaluation of Ce-doped Pr_2CuO_4 for potential application as a cathode material for solid oxide fuel cells, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 101029.
20. Zhao, T., Sun, L.-P., Li, Q., Huo, L.-H., Zhao, H., Bassat, J.-M., Rougier, A., Fourcade, S., and Grenier, J.-C., Electrochemical property assessment of Pr_2CuO_4 sub-microfiber cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 2016, vol. 13, p. 01106-1.

21. Khandale, A.P., Pahune, B.S., Bhoga, S.S., Kumar, R.V., and Tomov, R., Development of $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ mixed ion-electron conducting system as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, № 29, p. 15417.
22. Bredikhin, S.I., Agarkov, D.A., Aronin, A.S., Burmistrov, I.N., Matveev, D.V., and Kharton, V.V., Ion transfer in Ni-containing composite anodes of solid oxide fuel cells: A microstructural study, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 216, p. 193.
23. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{--Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
24. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. *Росс. хим. журн.* 2000. Т. 44. №. 1. С. 19.
25. Kharton, V.V., Viskup, A.P., Kovalevsky, A.V., Naumovich, E.N., and Marques, F.M.B., Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K_2NiF_4 -type structure, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 337.
26. Nica, L., Liua, J., Zhang, Y., and Liu, M., Effects of pore formers on microstructure and performance of cathode membranes for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 9975.
27. Бурмистров, И.Н., Агарков, Д.А., Цыбров, Ф.М., Бредихин, С.И. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 749. [Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Tsybrov, F.M., and Bredikhin, S.I., Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 669.]
28. Шипилова, А.В., Соловьева, А.А., Смолянский, Е.А., Работкина, С.В., Ионов И.В. Влияние тонких функциональных слоев электродов на характеристики среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 67. [Shipilova, A.V., Solov'ev, A.A., Smolyanskii, E.A., Rabotkin, S.V., and Ionov, I.V., The effect of thin functional electrode layers on characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 97.]
29. Chen, X.J., Chan, S.H., and Khor, K.A., Simulation of a composite cathode in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 1851.
30. Tanner, C.W., Fung, K.-Z., and Virkar, A.V., The effect of porous composite electrode structure on solid oxide fuel cell performance, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 1, p. 21.
31. Kenjo, T., Osawa, S., and Fujikawa, K., High temperature air cathodes containing ion conductive oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 2, p. 349.
32. Sasaki, K., Wurth, J.P., Gschwend, R., Gödickemeier, M., and Gauckler, L.J., Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 2, p. 530.
33. Murray, E.P., Tsai, T., and Barnett, S.A., Oxygen transfer processes in $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study, *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, p. 235.
34. Li, H., Cai, Z., Li, Q., Sun, C., and Zhao, H., Electrochemical investigation of Pr_2CuO_4 -based composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 688, p. 972.
35. Лысков, Н.В., Колчина, Л.М., Галин, М.З., Мазо, Г.Н. Оптимизация состава композитных катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 520. [Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Optimization of composite cathode based on praseodymium cuprate for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 450.]
36. Murray, E.P. and Barnett, S.A., $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3\text{--}(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_{2-x}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 265.