

УДК 621.762.5;544.652.076.324.4

## ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНОГО КАТОДА $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{3-\delta}$ , ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ НАНОПОРОШКОВ

© 2022 г. А. В. Никонов<sup>а</sup>, \*, Н. Б. Павздерин<sup>а</sup>, В. Р. Хрустов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: nikonov@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.

После доработки 12.08.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

В работе исследованы характеристики композитных катодов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF–GDC), сформированных из нанопорошков стандартным методом, состоящим из смешивания исходных материалов и последующего припекания. Определено, что оптимальной температурой припекания электродов является 1100°C. При этом образования вторичных фаз в смеси LSCF и GDC (1 : 1) не обнаружено даже при 1400°C. Найдено, что характеристики LSCF–GDC-катодов падают с увеличением доли GDC. Определено, что введение нанопорошка GDC в композит ускоряет процесс спекания, что приводит к формированию более плотной структуры катодов и, как следствие, увеличению поляризационного сопротивления.

**Ключевые слова:** композитный катод,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , нанопорошок GDC, химическое взаимодействие, кинетика спекания, поляризационное сопротивление

**DOI:** 10.31857/S0424857022040120

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), что связано со снижением скорости деградации элементов при рабочих температурах 800–600°C и расширением выбора материалов. Однако при снижении рабочей температуры ТОТЭ падает скорость протекания реакции на электродах, а следовательно, и удельная мощность элемента. Поэтому важной задачей остается разработка высокоактивного катода, материал которого должен удовлетворять ряду требований: высокая электронная проводимость, химическая совместимость с электролитом, коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР других компонентов ТОТЭ.

Одними из перспективнейших кандидатов на роль катода ТОТЭ считаются составы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  (LSCF) [1]. Эти материалы со структурой перовскита обладают высокими смешанной ион-электронной проводимостью и каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (см., например, [2–4]). Однако LSCF характеризуется высоким КТР, варьирующимся от 14 до  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в зависимости от химического состава [1]. Признанной стратегией

сближения КТР электрода и электролита, которая также улучшает электродные характеристики, за счет увеличения площади трехфазной границы, является создание композита [5]. Несмотря на то, что LSCF обладает смешанной проводимостью, и поэтому электродная реакция может протекать не только вблизи электролита, но и в объеме катода, формирование композитного катода с электролитами на основе  $\text{CeO}_2$ , допированного  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (GDC) или  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (SmDC), приводит к снижению поляризационного сопротивления [6–10]. В работе [6] поляризационное сопротивление чистого  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -катада при 686°C было в ~3.5 раз выше, чем композитного катода, содержащего 36 об. %  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ . Близкое отношение поляризационных сопротивлений (3.4 раза при 700°C) чистого  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  и композитного 60 вес. %  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ –40 вес. %  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  катодов было продемонстрировано в [8]. Тогда как в работах [7] и [9] формирование композита с 50 вес. % GDC приводило к 10- и 7-кратному уменьшению поляризационного сопротивления по сравнению с исходным катодом  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , соответственно. Расхождение литературных данных связано с различием в микроструктуре электродов, изготовленных разными методами, а также

может быть вызвано как разницей в соотношении размеров зерен LSCF и GDC, так и собственно их размерами [11]. Дополнительным подходом к расширению трехфазной границы и, тем самым, снижению поляризационного сопротивления является переход к наноструктурным электродам [12]. Наиболее распространенным подходом создания катодов с “тонкой” структурой является метод пропитки (см., например, [13–15]).

В данной работе исследуется возможность создания высокоактивного композитного катода LSCF–GDC традиционным методом (механическое смешивание компонентов, нанесение и припекание) с использованием в качестве исходных материалов наноразмерных порошков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноразмерный порошок электролита  $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{3-\delta}$  (GDC) был получен методом лазерного испарения [16]. В качестве исходного катодного материала использовали порошок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) производства Kceracell Co., Ltd. (Корея). Удельную поверхность порошков определяли методом BET с помощью TriStar 3000. Фазовый состав исследовали с помощью дифрактометра D8 DISCOVER на медном излучении ( $\text{CuK}_{\alpha_1,2}$ ,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче.

Из исходных порошков были приготовлены пять композитов с различным весовым соотношением LSCF и GDC: 2 : 8, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4 и 8 : 2. В дальнейшем будем их обозначать как LC/C\_X/Y, где X и Y – весовая доля LSCF и GDC соответственно. Для достижения гомогенности композитов порошки тщательно смешивали с использованием диспергатора УЗГ8-0.4/22 и гравитационного смесителя в течение 2 сут. Химическое взаимодействие между LSCF и GDC исследовали на составе LC/C\_5/5. Образцы, спрессованные из композита, были спечены при трех температурах (1200, 1300 и 1400°C) с выдержкой на максимальной температуре 10 ч. Фазовые составы спеченных образцов LC/C\_5/5, так же как исходных порошков, исследовали с помощью дифрактометра D8 DISCOVER.

Кинетику спекания материалов исследовали на образцах в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной ~3 мм, спрессованных до относительной плотности ~0.5–0.6 с помощью одноосного гидравлического пресса ПРГ-1-20. Измерения были выполнены на dilatометре Dil 402C в воздушной атмосфере в диапазоне температур 20–1400°C. Скорость нагрева составляла 5°C/мин.

Для измерения проводимости композитов были спрессованы бруски прямоугольного сечения с характерными размерами 3 × 2 × 30 мм, которые спекали при 1250°C в течение 7 ч. На подготов-

ленные образцы наносили зонды из платиновой проволоки. Для обеспечения хорошего электрического контакта зондов с образцом применяли платиновую пасту, которую припекали при 1000°C в течение 1 ч. Проводимость измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур 20–850°C с помощью потенциостата/гальваностата P-40X, совмещенного с модулем измерения импеданса (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия).

Поляризационное сопротивление композитных катодов определяли на симметричных образцах электрод–электролит–электрод методом импедансной спектроскопии. Дисковые образцы электролита GDC плотностью не ниже 7 г/см<sup>3</sup> были получены путем прессования и последующего спекания при температуре 1300°C (7 ч). Характерный диаметр и толщина дисковых образцов составляли 12 и 1 мм, соответственно. С двух сторон на образцы GDC методом окрашивания наносили исследуемые электроды диаметром 8 мм. Температуру припекания электродов к электролиту варьировали в диапазоне 1000–1200°C. Подготовленные симметричные образцы зажимали между платиновыми сетками с диаметром проволоки 0.03 мм (шаг плетения 0.25 мм). Спектры импеданса снимали при напряжении 15 мВ в диапазоне частот 0.3 МГц–0.1 Гц с помощью P-40X. Измерения проводили в застойном воздухе в диапазоне температур 850–650°C. Полученные спектры импеданса обрабатывали с помощью программы ZView.

Микроструктуру катодов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA. Для анализа использовали слом образцов симметричных электрохимических ячеек электрод–электролит–электрод.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

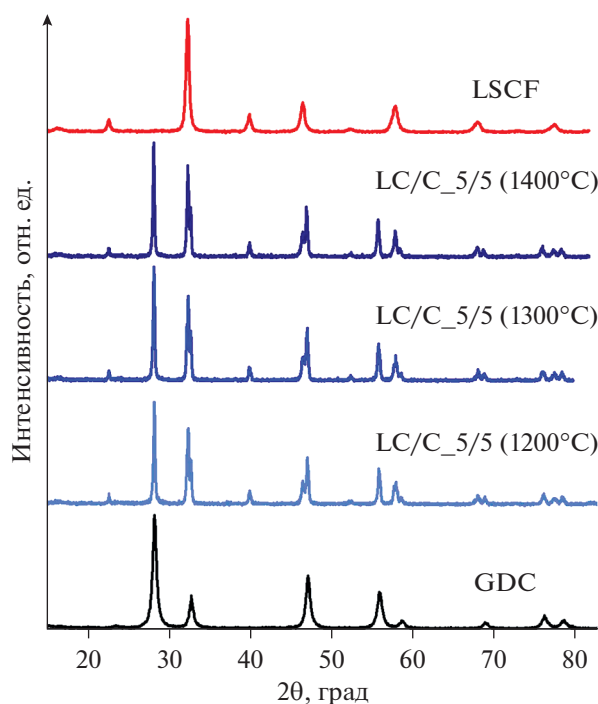
Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1. На рис. 1 представлены дифрактограммы исходных порошков LSCF, GDC и образцов LC/C\_5/5, спеченных при различных температурах. В работе [17] не было найдено взаимодействия между катодным материалом  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и электролитом  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  после термической обработки при 1150°C в течение 3 ч. Рентгенофазовый анализ композитов LC/C\_5/5, спеченных при температурах 1200, 1300 и 1400°C, показал наличие в их составе двух фаз со структурами типа флюорита и перовскита и не обнаружил образование каких-либо вторичных фаз. Однако следует обратить внимание, что параметры решетки составляющих композита (табл. 2) изменяются с ростом температуры спекания. Элементарная ячейка GDC увеличивается, тогда как для LSCF – уменьшается, что связывают с диффузией катио-

**Таблица 1.** Характеристики исходных порошков

Порошок	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$\langle d_{\text{ВЕТ}} \rangle$ , нм	Пространственная группа	Параметр решетки, Å	$\gamma_{\text{XRD}}$ , г/см <sup>3</sup>
GDC	34.2	25	<i>Fm-3m</i>	$a = 5.424$	7.25
LSCF	11.8	82	<i>R-3c</i>	$a = 5.493, c = 13.453$	6.23

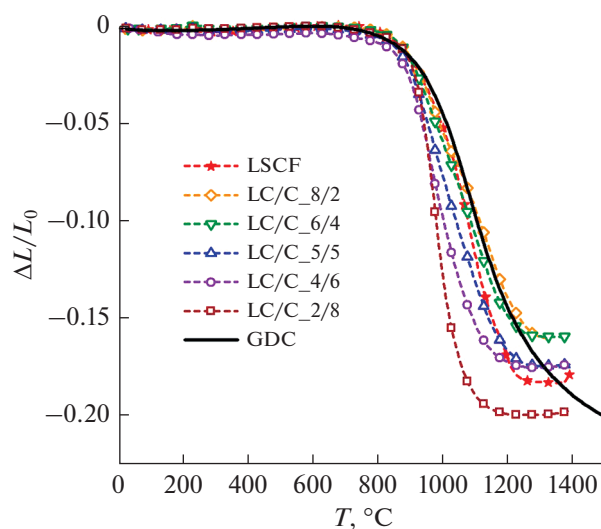
нов из катодного материала в электролит [18]. Увеличение параметра решетки GDC, по-видимому, объясняется встраиванием катионов лантана и/или стронция в решетку флюорита. Тогда как встраивание кобальта и/или железа должно было привести к уменьшению элементарной ячейки GDC из-за их малых ионных радиусов. Тем не менее диффузия переходных металлов в структуру электролита возможна по границам зерен. В частности, в работе [19], где взаимодействие на границе между плотными образцами  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0, 0.2, 0.8$  и  $1$ ) исследовалось методом масс-спектрометрии вторичных ионов, наблюдалась миграция большого количества стронция, кобальта и железа в электролит.

На рис. 2 представлены кривые усадки образцов из исходных порошков и композитов на их основе. В табл. 3 приведены параметры, позволяющие количественно охарактеризовать процесс спекания. Температура начала спекания ( $T_0$ ) опре-

**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков LSCF, GDC и композита LC/C\_5/5, спеченного при температурах 1200, 1300 и 1400°C в течение 10 ч.**Таблица 2.** Данные РФА для компонентов композита LC/C\_5/5 спеченного при различных температурах

Температура спекания	Параметр решетки, Å	
	GDC	LSCF
1200	$a = 5.432$	$a = 5.503, c = 13.400$
1300	$a = 5.435$	$a = 5.503, c = 13.405$
1400	$a = 5.441$	$a = 5.504, c = 13.437$

делена как температура, при которой усадка образца начинает преобладать над термическим расширением. Из табл. 3 видно, что  $T_0$  практически совпадают для GDC и композитов с содержанием GDC выше 50 вес. %. Дальнейшее уменьшение GDC в составе композита приводит к увеличению температуры начала спекания. Максимальная скорость усадки ( $V_{\text{max}}$ ) и температура ее реализации ( $T_{V_{\text{max}}}$ ) были определены при дифференцировании кривых усадки по времени  $d(\Delta L/L_0)/dt$ . Причем на кривых производных усадки для композитов LSCF–GDC с соотношением 5/5, 6/4 и 8/2 наблюдается два экстремума. Первый экстремум, при температуре около 980°C, совпадает с  $T_{V_{\text{max}}}$  для других композитов и определяется, по-видимому, спеканием частиц электролита, хотя для чистого GDC максималь-

**Рис. 2.** Кривые линейной усадки исследуемых материалов.

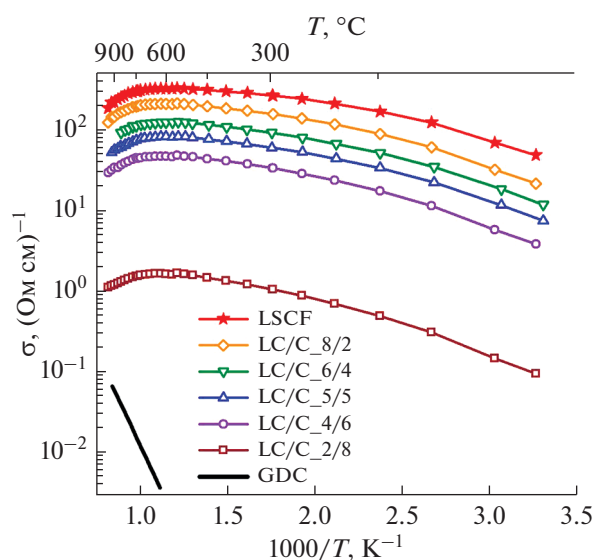
**Таблица 3.** Параметры спекания исследуемых материалов

Состав	$T_0$ , °C	$T_{V_{\max}}$ , °C	$V_{\max}$ ( $\times 10^{-3}$ ), мин $^{-1}$	$T_{\text{fin}}$ , °C
GDC	608	1078	2.9	выше 1500
LC/C_2/8	600	979	7.5	1261
LC/C_4/6	592	963	4.0	1287
LC/C_5/5	600	975	3.1	1314
LC/C_6/4	626	970	2.3	1343
LC/C_8/2	668	980	2.3	выше 1300
LSCF	697	1094	3.9	1352

ная скорость усадки реализуется на 100°C выше. Максимальной скоростью усадки, превосходящей  $V_{\max}$  исходных материалов характеризуются композиты LC/C\_2/8 и LC/C\_4/6. Тогда как  $V_{\max}$  композитов с высоким содержанием LSCF ниже, чем у исходных материалов. Температура окончания спекания ( $T_{\text{fin}}$ ) композитов постепенно увеличивается с увеличением содержания LSCF. Таким образом, кинетика спекания композитов LC/C\_8/2 и LC/C\_6/4 определяется главным образом кинетикой спекания их основного компонента – LSCF. Тогда как композиты с содержанием GDC более 50 вес. % характеризуются лучшей спекаемостью, чем чистые LSCF и GDC. Снижение энергии активации диффузионных процессов на стыках частиц разнородных материалов во время спекания является единственным объяснением наблюдаемого поведения. По-видимому, уменьшение содержания LSCF в композитах (в исследованном диапазоне) ведет к увеличению контактов мелких частиц GDC с более крупными частицами LSCF и, следовательно, влияет на кинетику спекания.

На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых материалов. Видно, что кривые проводимости как LSCF, так и композитов на его основе имеют экстремум в районе 600°C. Известно, что максимум проводимости материалов с перовскитной структурой связан с потерей кислорода при высоких температурах, что приводит к снижению концентрации и подвижности носителей электрического заряда [20]. Подобными температурными зависимостями проводимости характеризуются все составы ферро-кобальтитов лантана-стронция с различным соотношением компонентов [2, 20–26]. Однако, несмотря на одинаковую общую тенденцию, литературные данные значительно различаются как по значениям проводимости, так и по температуре, при которой достигается максимум проводимости для определенного состава. В работе [22]

проводимость состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , совпадающего с исследуемым в данной работе, слабо зависела от температуры в диапазоне 100–600°C с экстремумом вблизи 300°C, выше 600°C наблюдалось резкое падение проводимости. Уменьшение проводимости этого состава при увеличении температуры в высокотемпературной области (700–900°C) также подтверждается результатами работы [24]. Для более исследованного состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  были получены зависимости проводимости как с выраженными максимумом при температурах около 800°C [21], 650°C [23] и 500–600°C [2, 20], так и очень слабо зависящие от температуры с размытым экстремумом в диапазоне температур 400–600°C [25, 26]. При этом максимальное [25] и минимальное [26] литературные значения проводимости при 600°C отличаются в 2.3 раза.

**Рис. 3.** Температурная зависимость проводимости композитных материалов на основе LSCF.

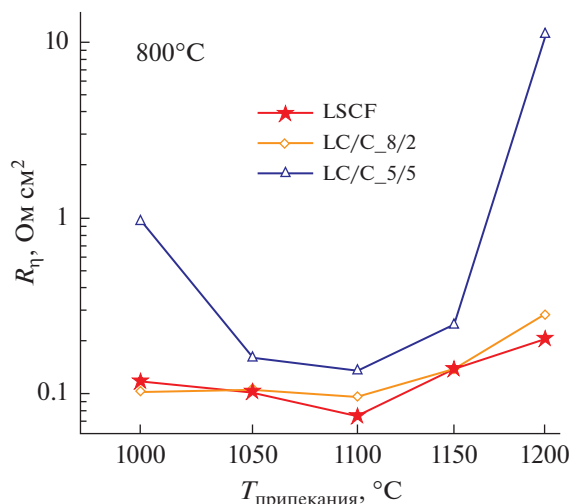


Рис. 4. Зависимость поляризационного сопротивления от температуры припекания.

Проводимость композитов уменьшается с увеличением содержания в их составе GDC, что связано со значительно меньшей проводимостью электролитного материала по отношению к LSCF. При 600°C проводимости LC/C\_8/2, LC/C\_6/4, LC/C\_5/5, LC/C\_4/6 и LC/C\_2/8 меньше проводимости LSCF приблизительно в 1.5, 2.6, 4, 7 и 200 раз, соответственно. В работе [26] также наблюдалось снижение проводимости в 4 раза по отношению к чистому катодному материалу при формировании композита с равным весовым соотношением  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ . Значительно более низкая проводимость LC/C\_2/8 по сравнению с другими композитами объясняется тем, что содержание высокопроводящего компонента в его составе менее 30 об. %. Согласно теории перколяции [27], при таком малом содержании частицы LSCF не должны образовывать проводящих каналов. Наглядным примером этого поведения является зависимость проводимости Ni-керметов от их состава [28, 29]. При содержании Ni менее 30 об. % проводимость керметов становится практически равна проводимости электролитной составляющей. Однако проводимость композита LC/C\_2/8 на два порядка превосходит проводимость электролитного материала GDC, что по-видимому, обусловлено смешанной ион-электронной проводимостью LSCF.

Оптимальная температура припекания катодов была определена на примере составов LSCF, LC/C\_8/2 и LC/C\_5/5. Для этого выбранные катодные материалы припекали при пяти различных температурах в диапазоне 1000–1200°C. Во всех случаях на температуре припекания образцы выдерживали в течение 1 ч. Было найдено, что оптимальная температура припекания катодов со-

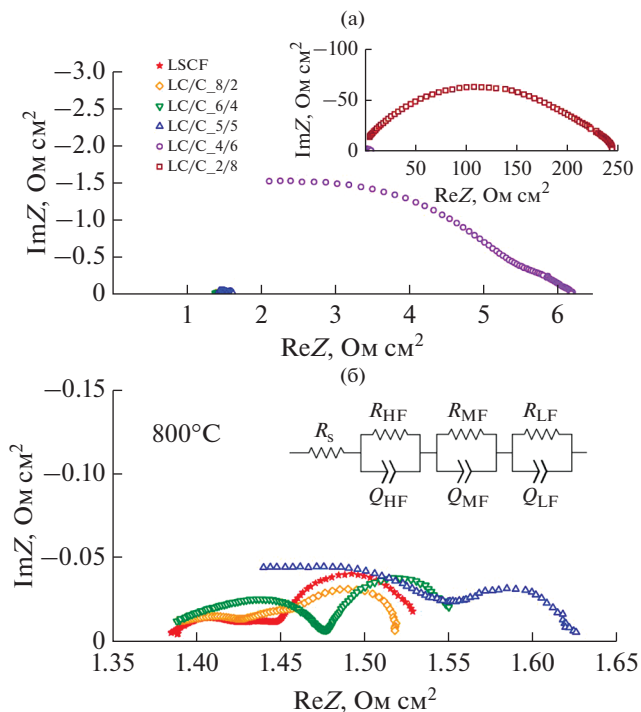


Рис. 5. Спектры импеданса катода LSCF и композитов на его основе на воздухе при 800°C.

ставляет 1100°C (рис. 4), поэтому все дальнейшие исследования были выполнены на электродах, припеченных при этой температуре. При более низких температурах припекания рост поляризационного сопротивления связан с ухудшением адгезии между катодным и электролитным материалами. Рост поляризационного сопротивления при температурах выше оптимальной обусловлен, по-видимому, формированием более плотной структуры. Как было показано выше, химического взаимодействия между LSCF и GDC, приводящего к формированию плохо проводящих фаз на границе раздела при температурах припекания и, следовательно, отрицательно влияющего на поляризационное сопротивление, не было обнаружено.

На рис. 5 представлены спектры импеданса композитных катодов, снятые при 800°C. Как видно из рис. 5а, композиты с содержанием GDC более 50 вес. % имеют большое поляризационное сопротивление, тогда как электроды с содержанием GDC 50 вес. % и менее имеют характеристики, близкие к LSCF (рис. 5б). Это явление можно объяснить с помощью модели амбиполярного сопротивления пористого композитного катода, предложенной в [6]. При высоком содержании GDC частицы LSCF не могут формировать протяженные электронпроводящие каналы. Пористая структура катода дополнительно “укорачивает” каналы проводимости. Это приводит к резкому увеличению поляризационного сопротивления

из-за, во-первых, высокого омического сопротивления пористого композитного катода и, во-вторых, высокого контактного сопротивления границы катод/электролит. Литературные данные о влиянии состава композита на поляризационное сопротивление имеют достаточный большой разброс. В работе [6] резкий рост поляризационного сопротивления композита  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  наблюдался при содержании электролита 40 об. %, в работе [7] для композита  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  – при 60 вес. %, а в работе [9] для композита  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  – при 70 вес. %. Несовпадение данных может быть следствием как различных соотношений размеров частиц LSCF и GDC, так и величин пористости исследуемых электродов. В дальнейшем электроды LC/C\_4/6 и LC/C\_2/8 рассматривать не будем.

Спектры импеданса электродов с содержанием GDC менее 50 вес. % состоят из трех полуокружностей (рис. 5б), каждая из которых является отражением определенного электрохимического процесса. Далее процессы в соответствии с их разделением по частотам будем обозначать: высокочастотный (HF), среднечастотный (MF) и низкочастотный (LF). Анализ спектров импеданса проводили по эквивалентной схеме (вставка на рис. 5б), состоящей из последовательно соединенных сопротивлений  $R_s$  и элементов (RQ). Сопротивление  $R_s$  соответствует омическим потерям и в основном определяется сопротивлением электролита. Каждый элемент (RQ), состоящий из параллельно соединенных сопротивлений  $R$  и элемента постоянной фазы  $Q$ , соответствует определенному электрохимическому процессу. Значения параметров эквивалентной цепи, полученные при обсчете спектров импеданса, были использованы для определения частот релаксаций  $f$  и емкости  $C$  каждого процесса в соответствии со следующими уравнениями:

$$f = (2\pi RC)^{-1}, \quad (1)$$

$$C = R^{(1-n)/n} Q^{1/n}. \quad (2)$$

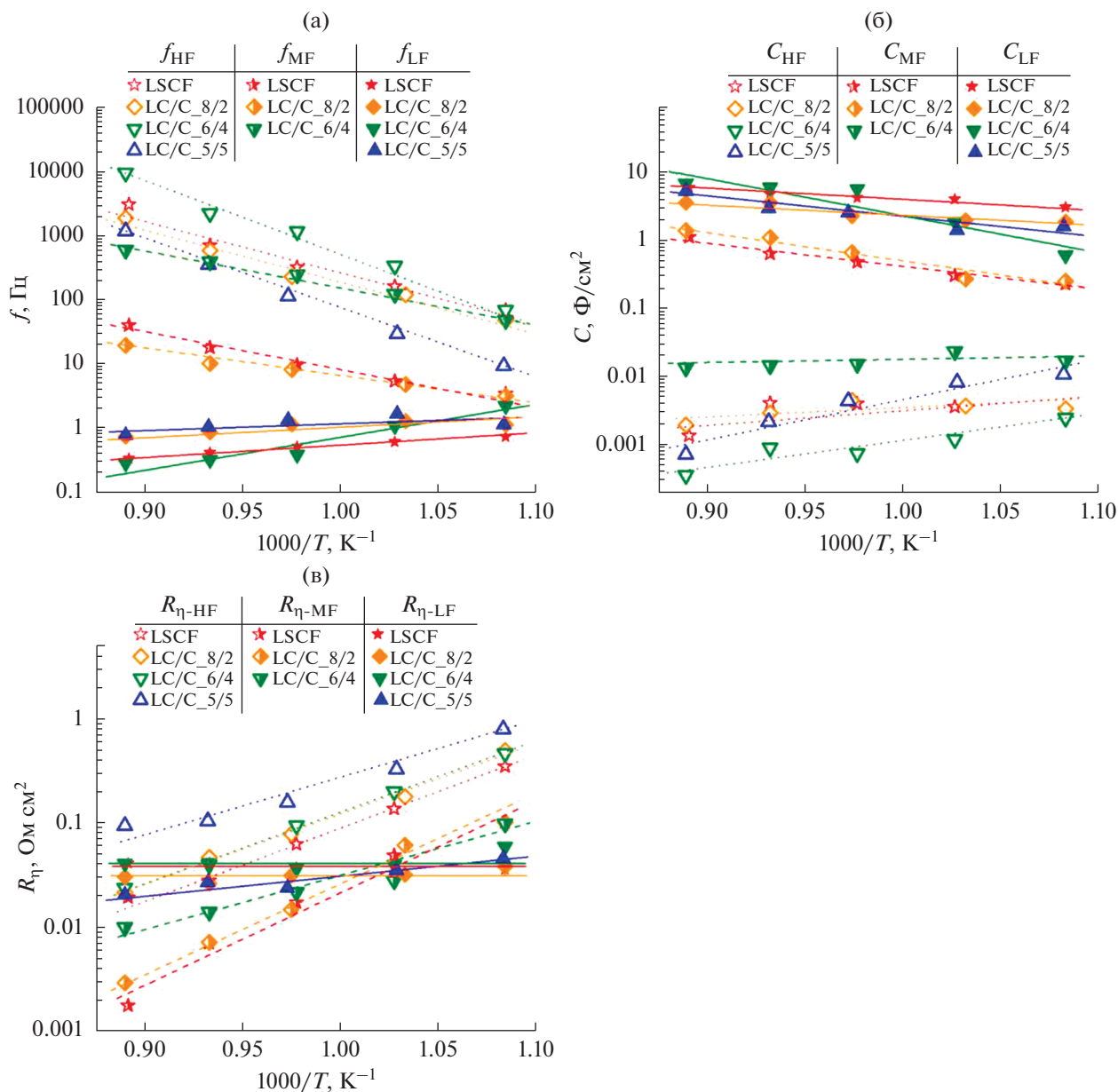
На рис. 6 представлены температурные зависимости  $f$ ,  $C$ , и составляющих поляризационного сопротивления ( $R_{\eta\text{-HF}}$ ,  $R_{\eta\text{-MF}}$ ,  $R_{\eta\text{-LF}}$ ). Величина удельного сопротивления каждого электрохимического процесса была рассчитана путем умножения значения соответствующего  $R$ , найденного из спектров импеданса, на площадь электрода и делением пополам, так как измерения проводили на симметричных ячейках. Частоты релаксации HF- и MF-процессов имеют стандартную аррениусовскую зависимость, тогда как частоты релаксации LF-процесса слабо зависят от температуры. При этом частоты  $f_{\text{HF}}$  и  $f_{\text{MF}}$  для катодов LSCF и LC/C\_8/2 значительно отличаются, по-

этому высоко- и среднечастотные процессы ясно разделяются на спектрах импеданса. Увеличение содержания GDC в составе композита ведет к сближению частот  $f_{\text{HF}}$  и  $f_{\text{MF}}$  и перекрытию высоко- и среднечастотных процессов. Так для катода LC/C\_6/4 HF- и MF-процессы разделяются, хотя и не столь однозначно как для LSCF и LC/C\_8/2, тогда как для LC/C\_5/5 разделить эти два процесса не представляется возможным. Поэтому в спектре LC/C\_5/5 выделены только две части (высокочастотная и низкочастотная), понимая, что высокочастотная часть должна состоять из двух процессов с близкими частотами релаксации. Наибольшей емкостью для всех исследованных катодов характеризуется низкочастотный процесс ( $0.6-6 \text{ Ф/см}^2$ ). Емкость среднечастотного процесса для LSCF и LC/C\_8/2 составляет  $0.25-1.4 \text{ Ф/см}^2$ , тогда как для LC/C\_6/4 – порядка  $15 \text{ мФ/см}^2$ . Емкости HF-процесса для всех составов варьировались в диапазоне  $0.35-10 \text{ мФ/см}^2$ . Хотя и здесь емкость для состава LC/C\_6/4 меньше, чем для LSCF и LC/C\_8/2.

Чаще всего в литературе в спектрах импеданса для катода со смешанной ион-электронной проводимостью выделяют две части: высокочастотная и среднечастотная (по терминологии, принятой в данной статье). Высокочастотная часть, характеризующаяся емкостями единицы  $\text{мФ/см}^2$  [30] и частотами  $0.4-10 \text{ кГц}$  [30, 31], соответствует процессу переноса заряда через границу электрод/электролит. Среднечастотная часть (емкости  $15-100 \text{ мФ/см}^2$ , частоты  $10-300 \text{ Гц}$  при  $750^\circ\text{C}$  [30, 31]) интерпретируется как процессы, происходящие на границе катодной материял/газ (адсорбция–десорбция кислорода, диссоциация кислорода, диффузия по поверхности и связь этих процессов). Низкочастотная часть спектров импеданса, представленных на рис. 5, наиболее вероятно связана с процессами массопереноса, такими как диффузия газа в порах электродов [32]. Это предположение подтверждается тем, что сопротивление низкочастотной части ( $R_{\eta\text{-LF}}$ ), варьирующееся в диапазоне  $0.02-0.06 \text{ Ом см}^2$  для всех электродов, практически не зависит от температуры (рис. 6в).

Микрофотографии слома электродов, припеченных при оптимальной температуре, представлены на рис. 7. Видно, что исследованные электроды имеют хороший контакт с электролитом. В структуре электродов наблюдается две фракции пор: мелкие регулярные поры и отдельные крупные каверны. Оценка размеров пор и величины пористости электродов по микрофотографиям была проведена с помощью программы ImageJ. Величина пористости, сформированной мелкими порами, для электродов LSCF, LC/C\_8/2 и LC/C\_5/5 составляет около 26, 17 и 15% соответственно. При этом размер регулярных пор для





**Рис. 6.** Температурные зависимости: (а) частот релаксации, (б) емкостей и (в) сопротивлений поляризации для высоко- (HF), средне- (MF) и низкочастотных (LF) вкладов в общую поляризацию исследуемых катодов.

LSCF варьировался в диапазоне 0.3–0.6 мкм, для LC/C\_8/2 – 0.3–0.4 мкм, а для LC/C\_5/5 – 0.2–0.4 мкм. Наличие крупных каверн (размером десятки мкм) оказывает большее влияние на пористость более плотных электродов. Полная пористость электродов LSCF, LC/C\_8/2 и LC/C\_5/5 составляет около 28, 23 и 22% соответственно. Таким образом, наноразмерный порошок GDC в составе композитного катода приводит к формированию более плотной микроструктуры электрода, характеризующейся порами меньшего размера. Однако, как показал анализ спектров импеданса, наблюдаемые различия микроструктуры

электродов не влияют на газовую диффузию в условиях проведенных измерений.

Из рис. 6в видно, что наибольший вклад в поляризационное сопротивление исследуемых электродов вносит высокочастотный процесс ( $R_{\eta-HF}$ ), тогда как среднечастотный процесс ( $R_{\eta-MF}$ ) вносит небольшой вклад, особенно при высоких температурах. Частоты релаксации высоко- и среднечастотного процессов для LSCF ниже, чем частоты для композита LC/C\_6/4 (рис. 6а). Это указывает на то, что введение GDC в состав катода приводит к уменьшению времени релаксации процессов, происходящих как на границе катод/электролит, так и

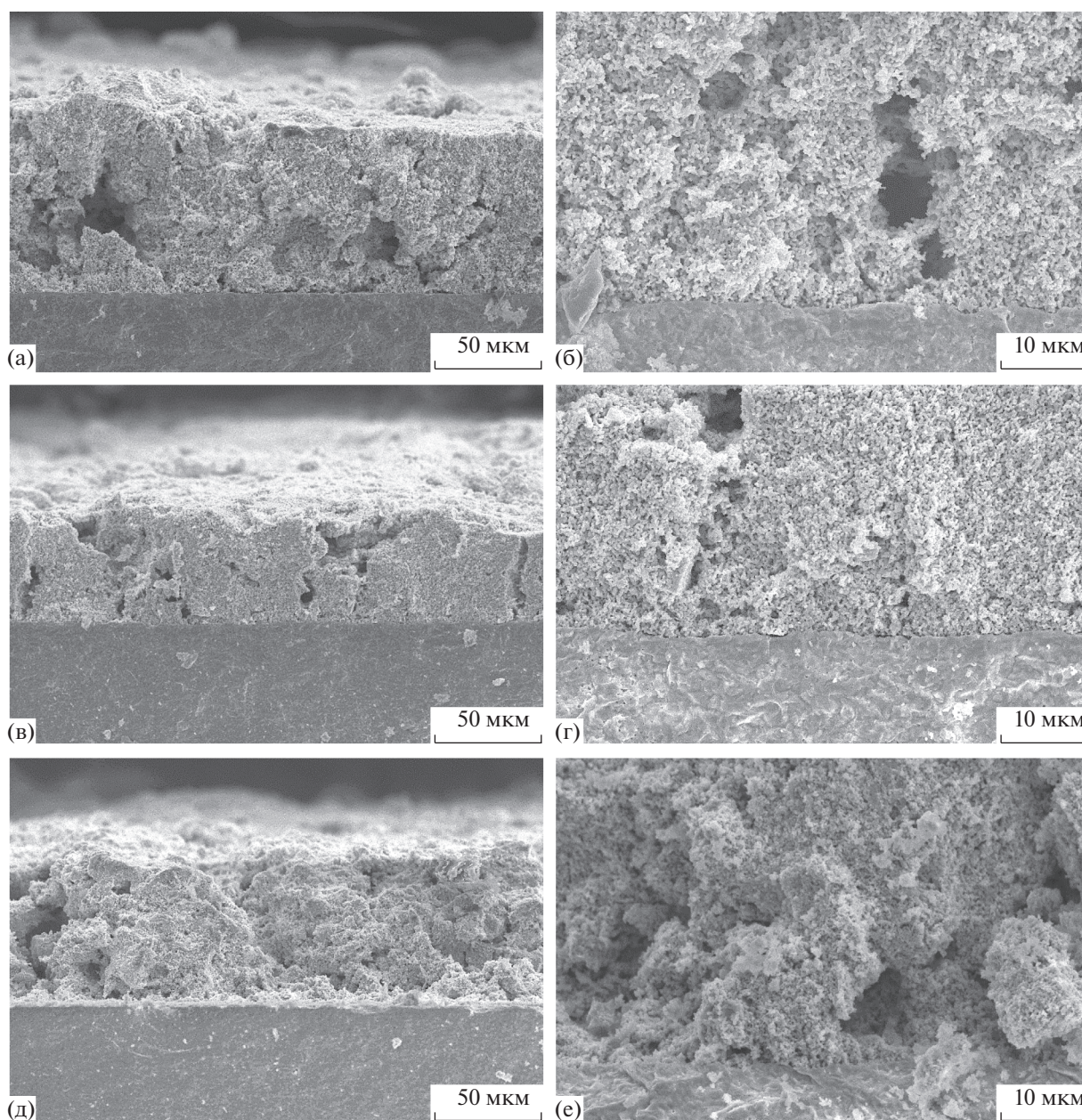


Рис. 7. СЭМ-изображения изломов границы катод/электролит с электродами: LSCF (а, б), LC/C\_8/2 (в, г) и LC/C\_5/5 (д, е).

катод/газ. Однако сопротивления  $R_{\eta\text{-HF}}$  и  $R_{\eta\text{-MF}}$  растут с увеличением содержания GDC. По-видимому, этот эффект объясняется уменьшением области протекания соответствующих реакций из-за формирования более плотной структуры композитных электродов. Косвенно данный вывод подтверждается меньшими значениями емкости HF- и MF-процессов для LC/C\_6/4 по сравнению с LSCF (рис. 6б), так как в работах [33, 34] было показано, что емкость выше для катодов с более протяженной трехфазной границей.

На рис. 8 представлены температурные зависимости полного поляризационного сопротивления исследуемых катодов. Видно, что хотя композитные электроды с содержанием GDC 20 и 40 вес. % при температурах 750–850°C имеют поляризационные сопротивления, близкие к LSCF, наблюдается тенденция к ухудшению характеристик электродов с увеличением доли GDC в их составе. В табл. 4 представлены данные по поляризационному сопротивлению исследованных катодов при 700°C в сравнении с литературными данными [35–39]. Видно, что характеристики ка-



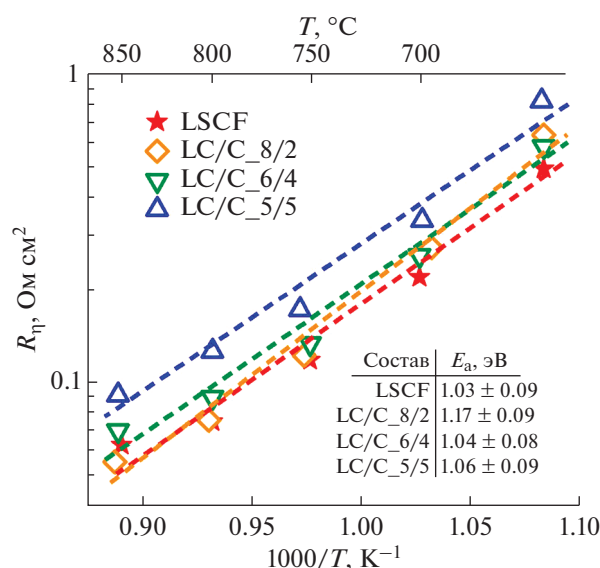


Рис. 8. Температурная зависимость поляризационного сопротивления композитных катодов.

тодов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , изготовленных разными методами, существенно различаются. Связано это с формированием различной микроструктуры электродов. В частности, в работе [39] путем варьирования параметров электрораспылительного осаждения (electrospray deposition) были получены электроды как с кораллоподобной пористой структурой, так и плотной структурой с макротрещинами, поляризационное сопротивление которых отличалось в 2 раза (см. табл. 4). Как упоминалось выше [6–9], композитные электроды, сформированные из микронных порошков, имеют лучшие характеристики, чем чистый

LSCF. Изготовление катодов из агломератов, состоящих из наночастиц электродного и электролитного материалов, полученных методами золь–гель [40] или спрейпириролиза [41], также приводит к низким поляризационным сопротивлениям. Однако, как показано в данной работе, стандартная методика изготовления композитных электродов, состоящая из смешивания исходных материалов и последующего припекания, при использовании нанопорошков не позволяет расширить трехфазную границу за счет формирования тонкой микроструктуры. Интенсивное спекание нанопорошков приводит к формированию более плотной структуры электродов и, следовательно, ухудшению их характеристик.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование влияния состава композитного катода  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF–GDC), изготовленного с использованием наноразмерного порошка GDC, на его характеристики. Не обнаружено формирования вторичных фаз в композите при термической обработке до  $1400^\circ\text{C}$  включительно. Проводимость композитов закономерно падала с увеличением содержания GDC в их составе, что связано со значительно меньшей проводимостью электролитного материала по отношению к LSCF. Вопреки ожиданиям, чистый LSCF-катод обладает лучшими характеристиками, чем композитные катоды на его основе, поляризационное сопротивление которых росло с увеличением содержания GDC. Причина полученной зависимости кроется в интенсификации процесса спекания катода при введении в его состав нанопо-

Таблица 4. Поляризационное сопротивление катодов на основе  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  при  $700^\circ\text{C}$

Электрод	Электролит	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>	Ссылка
LSCF	GDC	0.22	Данная работа
LC/C_8/2	GDC	0.27	Данная работа
LC/C_6/4	GDC	0.27	Данная работа
LC/C_5/5	GDC	0.37	Данная работа
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	GDC	0.15	[35]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	SmDC	2.1	[36]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	LaSDC	0.14	[37]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	GDC	0.1	[38]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	GDC	0.82	[39]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	GDC	1.63	[39]

рошка GDC, что приводит к формированию более плотной структуры электрода и уменьшению зоны протекания электродной реакции.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.А. Бокову за проведение микроскопических исследований.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660018.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jiang, S.P., Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells – A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 7448.
- Stevenson, J.W., Armstrong, I.R., Carneim, R.D., et al., Electrochemical properties of mixed conducting perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M = Sr, Ba, Ca), *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 2722.
- Ананьев, М.В., Курумчин, Э.Х., Поротникова, Н.М. Влияние кислородной нестехиометрии на кинетику обмена и диффузию кислорода в кобальтатах лантана–стронция. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 840. [Ananyev, M.V., Kurumchin, E.Kh., and Porotnikova, N.M., Effect of oxygen nonstoichiometry on kinetics of oxygen exchange and diffusion in lanthanum–strontium cobaltites, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 789.]
- Wang, Z., Peng, R., Zhang, W., et al., Oxygen reduction and transport on the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  cathode in solid oxide fuel cells: a first-principles study, *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1(41), p. 12932.
- Aziz, A.J.A., Baharuddin, N.A., Somalu, M.R., and Muchtar, A., Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, p. 23314.
- Dusastre, V. and Kilner, J.A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 126, p. 163.
- Murray, E.P., Sever, M.J., and Barnett, S.A., Electrochemical performance of  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3-(\text{Ce,Gd})\text{O}_2$  composite cathodes, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, p. 27.
- Qiang, F., Sun, K.N., Zhang, N.Q., Zhu, X.D., et al., Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy, *J. Power Source*, 2007, vol. 168, p. 338.
- Leng, Y., Chan, S.H., and Liu, Q., Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 3808.
- Baharuddin, N.A., Rahman, H.A., Muchtar, A., et al., Development of lanthanum strontium cobalt ferrite composite cathodes for intermediate- to low-temperature solid oxide fuel cells, *J. Zhejiang Univ.-Sci. A (Appl. Phys. & Eng.)*, 2013, vol. 14, p. 11.
- 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.
- Sun, C., Hui, R., and Roller, J., Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, p. 1125.
- Zhao, E., Jia, Z., Zhao, L., Xiong, Y., et al., One dimensional  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  nanocomposite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2012, vol. 219, p. 133.
- Burye, T.E. and Nicholas, J.D., Improving  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  infiltrated solid oxide fuel cell cathode performance through precursor solution desiccation, *J. Power Sources*, 2015, vol. 276, p. 54.
- Sindirac, C., Buyukaksoy, A., and Akkurt, S., Electrochemical performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  composite SOFC cathodes fabricated by electrocatalyst and/or electrocatalyst-ionic conductor infiltration, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 2019, vol. 92, p. 45.
- Ivanov, M., Osipov, V., Kotov, Yu., et al., Laser synthesis of oxide nanopowders, *Advances in Science and Technology*, 2006, vol. 45, p. 291.
- Wang, S., Kato, T., Nagata, S., et al., Performance of a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}-\text{Ag}$  cathode for ceria electrolyte SOFCs, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 146, p. 203.
- Khan, M.Z., Song, R.-H., Mehran, M.T., Lee, S.-B., and Lim, T.-H., Controlling cation migration and inter-diffusion across cathode/interlayer/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells: A review, *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, p. 5839.
- Sakai, N., Kishimoto, H., Yamaji, K., et al., Degradation behavior at interface of LSCF cathodes and rare earth doped ceria, *ECS Trans*, 2007, vol. 7, p. 389.
- Tai, L.-W., Nasrallah, M.M., Anderson, H.U., et al., Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*, 1995, vol. 76, p. 273.
- Mineshige, A., Izutsu, J., Nakamura, M., Nigaki, K., et al., Electrical property, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , *Electrochemistry*, 2000, vol.68, p. 515.
- Wang, S., Katsuki, M., Dokiya, M., and Hashimoto, T., High temperature properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  phase structure and electrical conductivity, *Solid State Ionics*, 2003, vol. 159, p. 71.
- Xu, Q., Huang, D., Chen, W., Zhang, F., and Wang, B., Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm) perovskite-type complex oxides, *J. Alloy Compd.*, 2007, vol. 429, p. 34.
- Orikasa, Y., Ina, T., Nakao, T., Mineshige, A., et al., An X-ray absorption spectroscopic study on mixed

- conductive  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes. I. Electrical conductivity and electronic structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, p. 16637.
25. Araki, W., Arai, Y., and Malzbender, J., Transitions of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , *Mater. Lett.*, 2014, vol. 132, p. 295.
  26. Ali, S.A.M., Anwar, M., Ashikin, N., et al., Influence of oxygen ion enrichment on optical, mechanical, and electrical properties of LSCF perovskite nanocomposite, *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, p. 10433.
  27. Strauffer, D. and Aharony, A., *Introduction to percolation theory*, London: Taylor & Francis Ltd., 1994, 181 p.
  28. Dees, D.W., Claar, T.D., Easier, T.E., Fee, D.C., and Vrazek, F.C., Conductivity of porous Ni/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, p. 2141.
  29. Спири́н, А.В., Никонов, А.В., Липилин, А.С., и др. Влияние структурных параметров компонентов кермета Ni-ScSZ на характеристики анода твердооксидного топливного элемента на его основе. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 688. [Spirin, A.V., Nikonov, A.V., Lipilin, A.S., et al., Effect of structural parameters of Ni-ScSZ cermet components on the SOFC anodes characteristics, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 613.]
  30. Santos-Gómez, L., Porras-Vázquez, J.M., Losilla, E.R., et al., LSCF-CGO nanocomposite cathodes deposited in a single step by spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, vol. 38, p. 1647.
  31. Chen, Y., Bu, Y., Zhang, Y., Yan, R., Ding, D., et al., A highly efficient and robust nanofiber cathode for solid oxide fuel cells, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7(6), p. 1601890.
  32. Kim, J.-D., Kim, G.-D., Moon, J.-W., Park, Y., et al., Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 379.
  33. Wu, L., Jiang, Z., Wang, S., and Xia, C., (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-(Y,Bi)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 2398.
  34. Santos-Gómez, L., Losilla, E.R., Martin, F., et al., Novel microstructural strategies to enhance the electrochemical performance of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  cathodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 7197.
  35. Dumaisnil, K., Fasquelle, D., Mascot, M., Rolle, A., et al., Synthesis and characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  films for solid oxide fuel cell cathodes, *Thin Solid Films*, 2014, vol. 553, p. 89.
  36. Mosialek, M., Kędra, A., Krzan, M., et al.,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for solid oxide fuel cell, *Arch. Metall. Mater.*, 2016, vol. 61(3), p. 1483.
  37. Matera, A., Fasquelle, D., Kahlaoui, M., et al., Synthesis, characterization, and electrochemical properties of bilayered cathode films deposited on co-doped ceria, *Chin. J. Phys.*, 2017, vol. 55, p. 2577.
  38. Wang, H., Zhang, X., Zhang, W., Wei, Z., et al., Enhancing catalysis activity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode for solid oxide fuel cell by a facile and efficient impregnation process, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, vol. 44, p. 13757.
  39. Sindirac, C. and Akkurt, S., Microstructural investigation of the effect of electrospraying parameters on LSCF films, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, vol. 45, p. 35139.
  40. Joh, D.W., Cha, A., Park, J.H., Kim, K.J., et al., In situ synthesized  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  nanocomposite cathodes via a modified sol-gel process for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, vol. 1(6), p. 2934.
  41. Shimada, H., Sumi, H., Yamaguchi, Y., and Fujishiro, Y., High-performance  $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  nanocomposite cathode for achieving high power density in solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 368, p. 137679.