

УДК 544.6.076.324.4:536.421.5:536.413.2:537.311.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ С x = 0.3, 0.4 И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. А. В. Никонов^{1, *}, Н. Б. Павздерин¹, В. Р. Хрустов¹,
И. В. Семенова¹, К. А. Кутербеков², К. Ж. Бекмырза²

¹Институт электрофизики УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, 010008 Казахстан

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

Поступила в редакцию 22.07.2020 г.

После доработки 14.10.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Материалы Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ с x = 0.3, 0.4 (PSFC) и композиты на их основе считаются перспективными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов. Микронные порошки PSFC были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве второго компонента композитов использовались наноразмерные порошки Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-δ} (YSZ) и Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-δ} (GDC). Найдено, что при 1000°C PSFC взаимодействует с электролитом YSZ с образованием SrZrO₃, тогда как химического взаимодействия с GDC не наблюдается и при 1200°C. Показано, что проводимость PSFC с x = 0.4 более чем в 2 раза превосходит проводимость образца с x = 0.3. При этом увеличение концентрации Sr в составе PSFC ведет к росту КТР, который превосходит КТР GDC. Формирование композита PSFC/GDC позволяет улучшить согласование как по КТР, так и по кинетике спекания катодного и электролитного материалов. Однако проводимость исследованных композитов в 2–5 раз ниже, чем исходных материалов PSFC.

Ключевые слова: ферро-кобальтит празеодима-стронция, композитный катод ТОТЭ, взаимодействие с YSZ и GDC, спекание, термическое расширение, проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X21030118

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особое внимание уделяется разработке среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – перспективных электрохимических источников тока. Снижение рабочих температур ниже 800°C позволяет использовать материалы, не доступные для высокотемпературных ТОТЭ (например, металлические токовые коллекторы), увеличивает термодинамическую эффективность конверсии синтез-газа, упрощает герметизацию и замедляет процессы деградации, что положительно сказывается на ресурсе работы ТОТЭ [1]. Однако снижение рабочей температуры ведет к увеличению поляризационного сопротивления электродов, особенно катода, из-за высокой энергии активации восстановления кислорода [2]. Поэтому значительные усилия направлены на поиск катодного материала, удовлетворяющего следующим требованиям: высокая проводимость, химическая совместимость с электролитом, близкий к другим компонентам ТОТЭ коэффициент термического расширения (КТР), стабильность в окислитель-

ной атмосфере и высокая каталитическая активность [3].

Многообещающими кандидатами на роль катодных материалов являются перовскиты на основе ферро-кобальтита [4]. Одним из наиболее популярных материалов этого семейства является La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ} (LSFC) [5, 6], демонстрирующий высокие смешанную ион-электронную проводимость и электрохимическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. При этом LSFC характеризуется высоким КТР [7] и химическим взаимодействием с электролитом Zr_{1-x}Y_xO₂ (YSZ) при 1000°C с образованием плохопроводящих фаз, таких как SrZrO₃, CoFe₂O₄ и La₂Zr₂O₇ [8, 9]. В работе [10] на примере Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, и Gd; 0 ≤ x ≤ 0.5) показано, что формирование пирохлора La₂Zr₂O₇ при взаимодействии с YSZ подавляется, когда А-катион имеет меньший ионный радиус, чем La. Таким образом, можно ожидать, что материалы Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃ (PSFC) будут более совместимы с YSZ, чем LSFC. Это предположение подтверждается результатами работы [11]. Кроме того, в ряде работ (см., например, [12–

15]) показано, что катоды на основе PSFC характеризуются высокой каталитической активностью. Так, поляризационное сопротивление $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ составило 0.11 Ом см² при 700°C [12].

Широко распространенным подходом для улучшения характеристик электродов ТОТЭ является использование композитного электрода – сочетания электродного и ион-проводящего материалов. Это позволяет значительно расширить зону электрохимической реакции, регулировать КТР, повышать микроструктурную стабильность электрода и адгезию к электролиту, а также уменьшить деформации, вызванные химическим расширением электрода [4]. Успешность данного подхода была продемонстрирована для многих катодных материалов (например, LSM, LSFC, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ [16–19]). Однако данных по композитам на основе PSFC крайне мало [20–22]. При этом основное внимание в этих работах уделялось исследованию электрохимических характеристик композитных катодов. В [20], где исследовались композиты $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с протонной проводимостью, было показано, что наименьшим поляризационным сопротивлением характеризовался состав с соотношением компонентов 50 : 50 (об. %). Близкий результат был получен для композита $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ с соотношением компонентов 50 : 50 (мас. %) [21]. В работе [22] показано, что поляризационное сопротивление композита $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ может быть снижено за счет формирования заданной микроструктуры с помощью матрицы из вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Цель данной работы – исследование свойств катодных материалов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ с $x = 0.3, 0.4$ и композитов на их основе, а также их взаимодействия с электролитами $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$, кинетика спекания, КТР и проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$), которые далее будем обозначать PSFC-30 и PSFC-40 соответственно, были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве реактивов были использованы $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (“ч. д. а.”), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (“ч. д. а.”), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (“х. ч.”), и SrCO_3 (“ч. д. а.”). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0.1 N растворе HNO_3 до получения гомогенного раствора, который упаривался до влажных солей. В качестве горючего вещества использовали двукратный объем этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(“х. ч.”). Реакционную смесь нагревали до начала развития СВС-процесса. Продукты реакции перешихтовывали и постадийно отжигали для удаления остатков органической фазы при 400, 700, 900°C с выдержкой 6 ч для каждой температуры. Заключительным этапом обработки являлся отжиг при 1100°C в течение 30 мин.

Порошки электролитных материалов $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) были получены методом лазерного испарения [23].

Фазовый состав порошков PSFC во время синтеза контролировали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 S. Удельную поверхность синтезированных порошков определяли методом БЭТ (TriStar 3000). Морфологию порошков исследовали с помощью просвечивающего и растрового электронных микроскопов – JEOL JEM 2100 и LEO 982 соответственно.

Смеси из исходных порошков катодных и электролитных материалов изготавливали с объемным соотношением компонентов 1 : 1. Для достижения гомогенности композита смесь порошков заливали изопропиловым спиртом и подвергали ультразвуковой обработке с помощью диспергатора УЗГ8-0.4/22 в течение 15 мин с последующим перемешиванием в гравитационном смесителе в течение 2 суток. Сушка полученных смесей выполнялась при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки RH B S000.

Химическое взаимодействие между PSFC и электролитными материалами YSZ и GDC исследовали на образцах, спеченных при 1000 и 1200°C соответственно. Выдержка в обоих случаях составляла 5 ч. Фазовый состав композитов, а также исходных материалов, спеченных при 1400°C, определяли с помощью дифрактометра D8 DISCOVER ($\text{CuK}_{\alpha 1.2}$ -излучение, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров.

Кинетику спекания материалов исследовали на образцах в виде дисков диаметром 8 и толщиной ~3 мм, спрессованных до относительной плотности 0.5–0.6. Термическое расширение материалов изучали на образцах в виде брусков с характерными размерами 4 × 4 × 9.5 мм. Образцы PSFC и GDC спекали при 1400°C в течение 10 ч, а композиты PSFC/GDC – при 1250°C в течение 7 ч. Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Относительные плотности образцов PSFC и композитов PSFC/GDC составляли 0.96–0.97, тогда как плотность GDC – 0.93. Измерения были выполнены на dilatометре Netzsch Dil 402C на воздухе. Кинетику спекания и термическое расширение материалов исследовали в диапазоне температур

20–1300 и 20–1100°C соответственно. Скорость нагрева составляла 5°C/мин.

Проводимость измеряли на образцах в виде брусков прямоугольного сечения с характерными размерами $3 \times 2 \times 30$ мм. Спекание образцов выполняли в тех же режимах, что и в случае измерения термического расширения. На подготовленные образцы наносили платиновые зонды. Проводимость измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур 300–850°C с помощью Solartron SI-1287.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные микрофотографии порошков электролитного и катодного материалов. Частицы электролитных материалов YSZ и GDC, полученные методом лазерного испарения, имеют форму, близкую к сферической. При этом микроскопия подтверждает оценку среднего размера частиц порошков, сделанную на основе $S_{БЭТ}$: порядка 15 нм для YSZ (48 м²/г) и 25 нм для GDC (34.2 м²/г). Порошки электролитных материалов YSZ и GDC однофазны и представляют собой твердые растворы с пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Параметры кубических решеток a были равны 5.143 ± 0.004 и 5.424 ± 0.004 Å для YSZ и GDC соответственно. Порошки PSFC, полученные методом СВС, состоят из двух фракций частиц: крупных агломератов неправильной формы размером 1–3 мкм и мелких округлых частиц размером меньше 0.4 мкм. Удельные поверхности порошков PSFC-30 и PSFC-40 составляли 0.7 и 2.1 м²/г соответственно. Рентгенофазовый анализ порошков катодных материалов показал, что они имеют перовскитную структуру с орторомбической симметрией. Причем наряду с основной фазой наблюдаются следы вторичных фаз, не поддающихся идентификации.

На рис. 2 представлены дифрактограммы керамических образцов как исходных материалов, так и композитов PSFC с YSZ и GDC. Отжиг при 1400°C катодных материалов PSFC приводит к исчезновению следов вторичных фаз. PSFC-30 и PSFC-40 характеризуются пр. гр. $Pbnm$ с параметрами кристаллической решетки $a = 5.524 \pm 0.006$, $b = 5.485 \pm 0.006$, $c = 7.761 \pm 0.007$ Å и $a = 5.493 \pm 0.006$, $b = 5.556 \pm 0.006$, $c = 7.775 \pm 0.007$ Å соответственно. Видно, что при температуре 1200°C GDC не взаимодействует с PSFC-30 с образованием дополнительных фаз. Тогда как в смесях YSZ с PSFC-30, PSFC-40, выдержанных при 1000°C в течение 5 ч, наблюдается образование 4 и 17% вторичной фазы соответственно. Полученные результаты подтверждаются данными [20], где было показано, что в смеси $Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta} + YSZ$ после 3 ч выдержки при 1100°C образуются

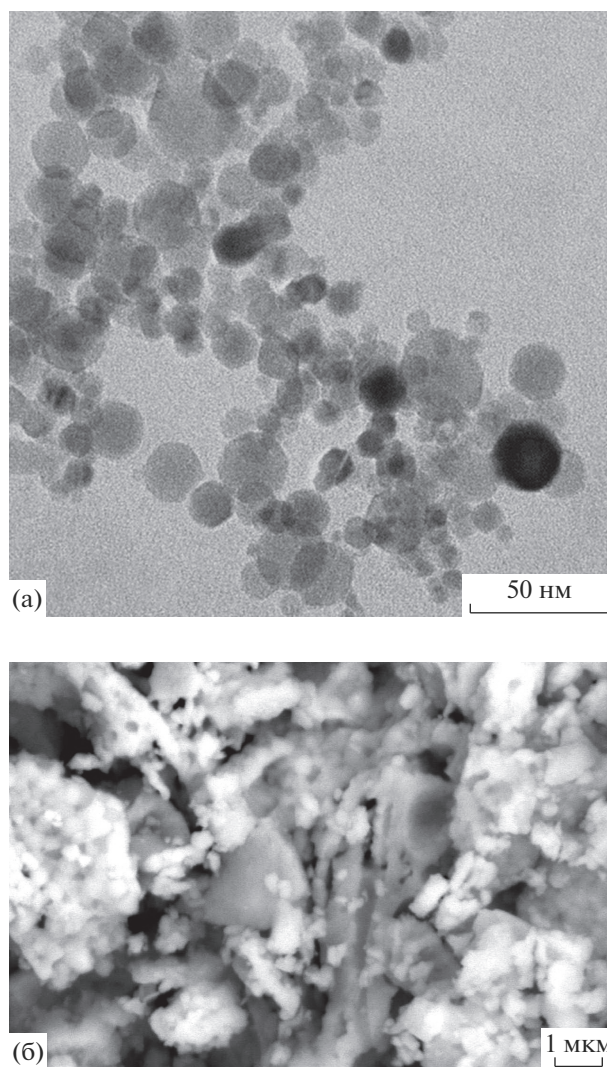


Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков: YSZ (а), PSFC-30 (б).

ся вторичные фазы: $SrZrO_3$ (основная), $PrZr_2O_7$, $SrCo_2Fe_{16}O_{27}$ и $SrFe_{12}O_{19}$.

На рис. 3 представлены кривые усадки образцов из исходных порошков и композитов на их основе. В табл. 1 приведены параметры, позволяющие количественно охарактеризовать процесс спекания. Температура начала спекания (t_0) определена как температура, при которой усадка образца начинает преобладать над термическим расширением (максимум на кривой усадки). Максимальная скорость усадки (v_{max}) и температура ее реализации ($t_{v_{max}}$) были определены при дифференцировании кривых усадки по времени $d(\Delta L/L_0)/dt$. Видно, что GDC характеризуется наименьшей температурой начала спекания, но и наименьшей скоростью спекания. Усадка YSZ начинается при температуре, близкой к t_0 PSFC, но при этом YSZ обладает наибольшей скоростью

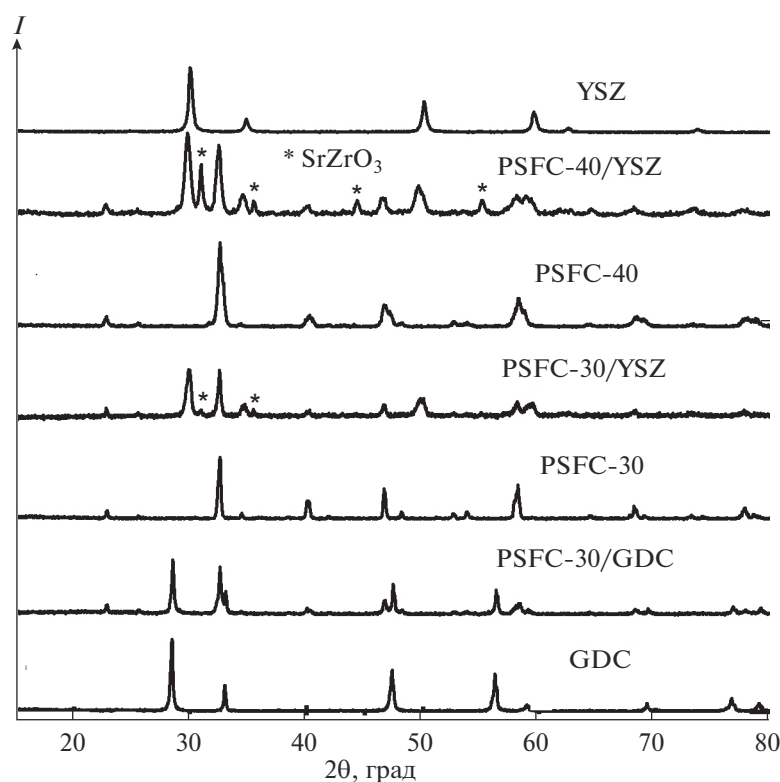


Рис. 2. Дифрактограммы исходных материалов и композитов PSFC/YSZ и PSFC/GDC.

усадки, что приводит к завершению спекания при 1350°C. Тогда как процесс спекания GDC не завершается и при 1500°C. Температура начала спекания PSFC-40 на 50°C больше, чем PSFC-30, что, по-видимому, связано с различием КТР этих материалов, данные по которым представлены ниже. Скорости спекания исследуемых катодных материалов отличаются в ~1.5 раза. С учетом того, что размеры частиц порошков PSFC-30 и PSFC-40 близки, можно утверждать, что увеличение содержания Sr в составе ферро-кобальтита празеодима ускоряет процесс спекания.

Таблица 1. Параметры спекания

Материал	t_0 , °C	$v_{\max} \times 10^{-3}$, мин ⁻¹	$t_{v_{\max}}$, °C
PSFC-30	862	4.0	1296
PSFC-30/GDC	782	3.1	1045
GDC	606	2.9	1081
PSFC-40/GDC	745	3.9	917
PSFC-40	915	6.2*	—
PSFC-40/YSZ	883	4.5	1248
YSZ	895	6.8	1220

* Получено при 1300°C.

Кинетика спекания композитов значительно отличается от кинетики спекания исходных PSFC. Температура начала спекания композита PSFC-40/YSZ практически совпадает с t_0 YSZ, однако максимальная скорость усадки композита в ~1.5 раза меньше скорости усадки исходных компонентов, которые по этому параметру близки. Уменьшение максимальной скорости усадки композита PSFC-40/YSZ объясняется химическим взаимодействием между его компонентами. В композитах, содержащих GDC, в которых химическое взаимодействие не обнаружено, наблюдается другая ситуация: температуры начала спекания и максимальные скорости усадки имеют промежуточные значения между соответствующими параметрами спекания электролита GDC и катодных материалов PSFC. При этом температура начала спекания композита на основе PSFC-30 уменьшилась на 80°C по сравнению с катодным материалом, тогда как у композита на основе PSFC-40 — на 170°C, что, скорее всего, связано не только с улучшением спекаемости за счет введения наноразмерных частиц GDC, но и со значительным различием КТР композитов и исходных материалов PSFC (табл. 2).

Кривые термического расширения исследованных материалов представлены на рис. 4. Значения КТР, вычисленные по соответствующим температурным областям, приведены в табл. 2. Видно, что

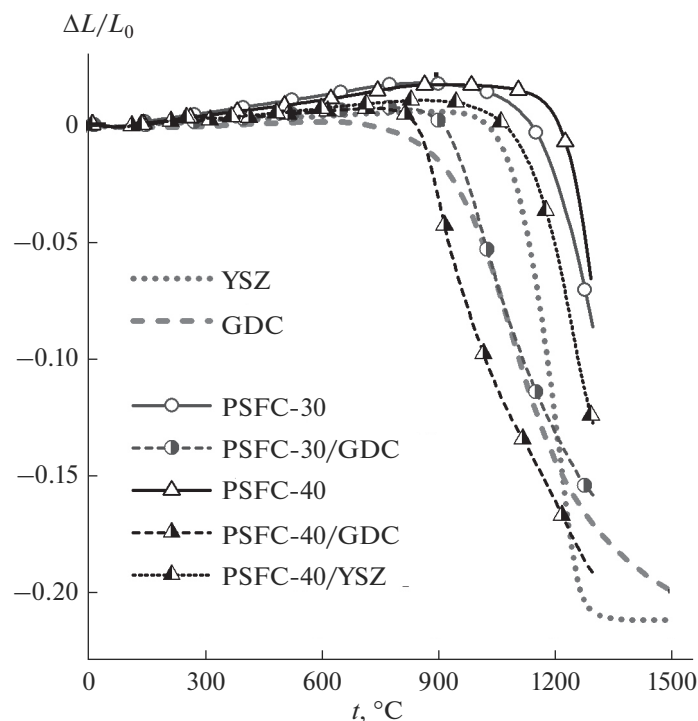


Рис. 3. Кривые линейной усадки компактных образцов из исходных материалов и композитов на их основе.

материал PSFC-40 характеризуется большим значением КТР, чем PSFC-30. Это наблюдение согласуется с данными работы [24], в которой исследовались составы $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Частичное замещение катиона-хозяина Pr^{3+} ($r_{\text{Pr}} = 1.179 \text{ \AA}$ при к. ч. = 9) на Sr^{2+} ($r_{\text{Sr}} = 1.44 \text{ \AA}$ при к. ч. = 12) ведет, во-первых, к увеличению ионного радиуса А-катиона, во-вторых, к образованию кислородных вакансий. Оба этих структурных изменения увеличивают расшире-

ние материала при нагреве. Следовательно, увеличение КТР PSFC при увеличении концентрации Sr закономерно. КТР образцов PSFC-30/GDC и PSFC-40/GDC, как и ожидалось, ближе к КТР GDC, чем КТР исходных PSFC-30 и PSFC-40. При этом значения КТР композитов очень близки.

Кривые термического расширения всех исследованных материалов на основе PSFC при определенных температурах меняют наклон (рис. 4), что соответствует изменению КТР. Для исходных

Таблица 2. Параметры термического расширения и проводимости исходных материалов и композитов на их основе

Материал	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	КТР $\times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{max}}, \text{Cm/cm}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
	термическое расширение				
PSFC-30	200–770	14.40 ± 0.07	—	96.6*	12.7 ± 0.1
	770–1200	23.84 ± 0.09			
PSFC-30/GDC	200–650	13.93 ± 0.05	650	55.4	11.2 ± 0.3
	650–1200	19.39 ± 0.04			
GDC	200–1200	12.90 ± 0.02	—	0.045*	98.5 ± 0.1
PSFC-40/GDC	200–650	14.22 ± 0.05	625	39.0	12.8 ± 0.4
	650–1200	19.19 ± 0.05			
PSFC-40	200–670	15.46 ± 0.07	600	215.4	8.9 ± 0.1
	670–1200	24.86 ± 0.07			

* Получено при 850°C .

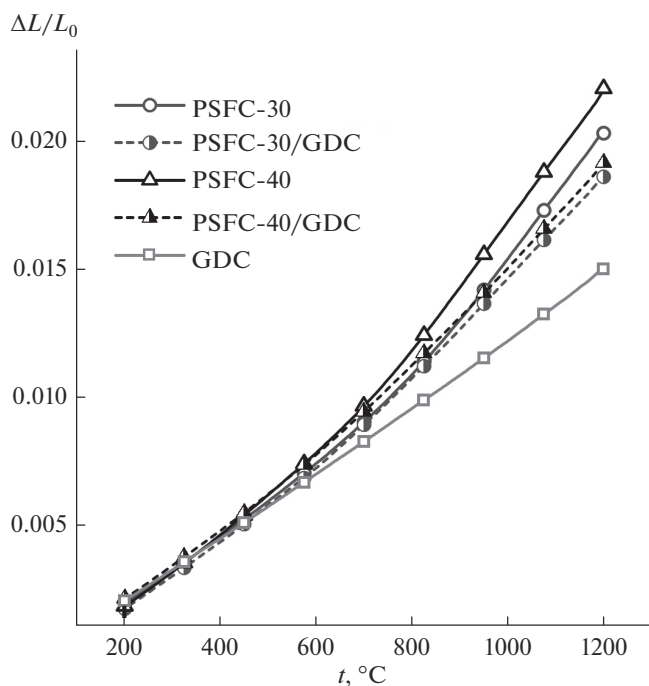


Рис. 4. Кривые термического расширения исходных материалов и композитов на их основе.

составов PSFC-30 и PSFC-40 температуры изменения КТР отличаются и составляют 770 и 670°C соответственно. Тогда как перегиб кривых расширения композитов наблюдается в области 650°C. Такое поведение характерно для многих перов-

скитных материалов и является следствием химически индуцированного расширения кристаллической решетки из-за потери кислорода и образования кислородных вакансий [11, 25–27].

На рис. 5 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых материалов. Видно, что проводимость PSFC-30 монотонно растет в температурном диапазоне 300–850°C, тогда как на кривых проводимости образцов PSFC-30/GDC, PSFC-40/GDC и PSFC-40 наблюдается размытый экстремум. В табл. 2 приведены температуры и значения максимальной проводимости (t_{\max} и σ_{\max} соответственно), а также энергия активации (E_a). Значения энергии активации рассчитывали из данных проводимости в аррениусовских координатах. Верхняя граница температурного диапазона при вычислении E_a для составов, имеющих экстремум, определялась как ($t_{\max} - 25^\circ\text{C}$). Наиболее проводящим среди исследованных материалов является PSFC-40. Его проводимость более чем в 2 раза выше проводимости PSFC-30. В композитах с объемным соотношением компонентов 1 : 1 порог перколяции (составляющий ~30 об. %) преодолен для каждого из компонентов. Поэтому закономерно, что проводимость исследуемых композитов определяется в основном более проводящими материалами: PSFC-30 и PSFC-40. Однако введение GDC сильнее повлияло на проводимость композита на основе PSFC-40, чем на основе PSFC-30. Проводимость PSFC-40/GDC меньше проводимости исходного материала в 5 раз (при 800°C), тогда как

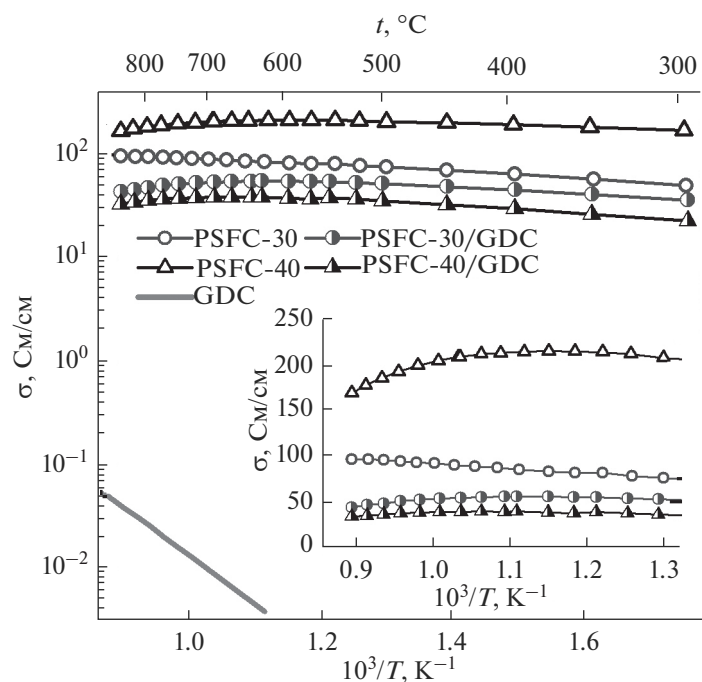


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости исходных материалов и композитов на их основе.

проводимость PSFC-30/GDC — только в 2 раза. Скорее всего, это различие связано с распределением компонентов по объему композита.

Максимумы на температурных зависимостях проводимости наблюдались для многих перовскитных материалов [11, 26, 28] и связаны с потерей кислорода при высоких температурах, а следовательно, со снижением концентрации и подвижности носителей электрического заряда. Это подтверждается тем фактом, что температура максимума проводимости PSFC-40 близка к температуре изменения КТР (табл. 2). Следовательно, можно ожидать, что выше 850°C проводимость PSFC-30 будет снижаться. Кроме того, размытый максимум проводимости наблюдается для композитов PSFC-30/GDC и PSFC-40/GDC в районе 650°C (для PSFC-40/GDC в диапазоне 525–775°C проводимость изменяется на 5%), что также близко к температуре изменения КТР. Поскольку проводимость композитов определяется в основном проводимостью материалов PSFC, уменьшение проводимости композитов выше t_{\max} также должно быть обусловлено потерей кислорода. По-видимому, ионы кислорода PSFC взаимодействуют с кислородными вакансиями GDC, что приводит к ослаблению связи аниона и катионов в PSFC и, тем самым, облегчает выход кислорода из кристаллической решетки. Возможно, при температурах около 650°C взаимодействие O^{2-} PSFC и вакансии GDC становится таким сильным, что кислород переходит в кристаллическую решетку GDC. Это предположение объясняет “сдвиг” точек перегиба на температурных зависимостях КТР и проводимости материалов PSFC при формировании композитов с GDC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы характеристики материалов $Pt_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ($x = 0.3, 0.4$) и композитов на их основе, которые считаются перспективными катодными материалами для ТОТЭ. Исходные порошки PSFC были изготовлены методом СВС. Наноразмерные порошки электролитов $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$ (GDC) были получены методом лазерного испарения. Композиты получали смешиванием порошков PSFC и электролитных материалов в объемном отношении 1 : 1.

Показано, что при 1000°C PSFC взаимодействует с электролитом YSZ с образованием плохопроводящей фазы $SrZrO_3$, тогда как химического взаимодействия с GDC не наблюдается и при 1200°C. Причем химическое взаимодействие между компонентами композита PSFC-40/YSZ значительно замедляет процесс его спекания. Параметры спекания композитов, содержащих GDC, который не взаимодействует с PSFC, имели про-

межуточные значения между параметрами их компонентов. Обнаружено, что PSFC-40 характеризуется более высоким КТР, чем PSFC-30. Кроме того, КТР PSFC-30 и PSFC-40 значительно увеличивается при 770 и 670°C соответственно из-за потери кислорода. КТР композитных материалов закономерно ближе к КТР GDC, особенно в высокотемпературной области. Однако проводимость исследованных композитов была 2–5 раз ниже, чем исходных материалов PSFC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания РАН, а также при поддержке МОН РК в рамках программно целевого финансирования научно-технической программы “Развитие водородной энергетики и технологии в Республике Казахстан” (договор № 307 от 30.03.2018 г.)

Авторы благодарят О.И. Гырдакову за синтез катодных материалов и А.И. Медведева за выполнение рентгенофазового анализа исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wachsman E.D., Lee K.T.* Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells // *Science*. 2011. V. 334. № 6058. P. 935–939. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>
2. *Adler S.B.* Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 10. P. 4791–4843. <https://doi.org/10.1021/cr020724o>
3. *Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al.* Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 72. P. 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
4. *Tsipis E.V., Kharton V.V.* Electrode Materials and Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells: A Brief Review // *J. Solid State Electron.* 2008. V. 12. P. 1367–1391. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0468-0>
5. *Esquirol A., Brandon N.P., Kilner J.A., Mogensen M.* Electrochemical Characterization of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 11. P. A1847–1855. <https://doi.org/10.1149/1.1799391>
6. *Jiang S.P.* Development of Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Perovskite Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells – A Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 14. P. 7448–7493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212>
7. *Nikonov A.V., Kuterbekov K.A., Bekmyrza K.Zh., Pavzderin N.B.* A Brief Review of Conductivity and Thermal Expansion of Perovskite-Related Oxides for SOFC Cathode // *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* 2018. V. 2. № 3. P. 274–292. <https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309>
8. *Kostogloudis G.Ch., Tsiniarakis G. et al.* Chemical Reactivity of Perovskite Oxide SOFC Cathodes and Ytria Stabilized Zirconia // *Solid State Ionics.* 2000. V. 135.

- № 1–4. P. 529–535.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00433-1)
9. *Kindermann L., Das D. et al.* Chemical Compatibility of the LaFeO₃ Base Perovskites (La_{0.6}Sr_{0.4})_zFe_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (z = 1, 0.9; M = Cr, Mn, Co, Ni) with Yttria Stabilized Zirconia // *Solid State Ionics*. 1996. V. 89. № 3–4. P. 215–220.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00366-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00366-9)
 10. *Sakaki Y., Takeda Y., Kato A. et al.* Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 1999. V. 118. № 3–4. P. 187–194.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00440-8)
 11. *Qiu L., Ichikawa T., Hirano A. et al.* Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d} (Ln = Pr, Nd, Gd; x = 0.2, 0.3) for the Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 2003. V. 158. № 1–2. P. 55–65.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00757-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00757-9)
 12. *Park K., Lee C., Bae J., Yoo Y.* Structural and Electrochemical Properties of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} Cathode for IT-SOFC // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 16. P. 6852–6860.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.138>
 13. *Serra J.M., Vert V.B. et al.* Screening of A-Substitution in the System A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} for SOFC Cathodes // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 2. P. B207–B214.
<https://doi.org/10.1149/1.2818766>
 14. *Guo Y.-Q., Yin Y.-M., Tong Z. et al.* Impact of Synthesis Technique on the Structure and Electrochemical Characteristics of Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (PSCF) Cathode Material // *Solid State Ionics*. 2011. V. 193. № 1. P. 18–22.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.002>
 15. *Pinedo R., De Larramendi I.R., Khavrus V.O. et al.* Mo Doped Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Cathode Material with High Catalytic Activity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 146. № 10. P. 591–597.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.154>
 16. *Murray E.P., Barnett S.A.* (La,Sr)MnO₃–(Ce,Gd)O_{2-δ} Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 2001. V. 143. № 3–4. P. 265–273.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.154>
 17. *Murray E.P., Sever M.J., Barnett S.A.* Electrochemical Performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃–(Ce,Gd)O₃ Composite Cathodes // *Solid State Ionics*. 2002. V. 148. № 1–2. P. 27–34.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00102-9)
 18. *Budiman R.A., Hashimoto S., Fujimaki Y. et al.* Evaluation of Electrochemical Properties of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Composite as Air Electrode for SOFC // *Solid State Ionics*. 2019. V. 332. P. 70–76.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.023>
 19. *Лысков Н.В., Галин М.З., Кострецова Н.Б., Елисева Г.М. и др.* Электрохимические свойства композитных катодных материалов Pr_{1.95}La_{0.05}CuO₄–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 6. С. 608–614.
<https://doi.org/10.7868/S0424857018060117>
 20. *Vert V.B., Solis C., Serra J.M.* Electrochemical Properties of PSFC–BCYb Composites as Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells // *Fuel Cells*. 2011. V. 11. № 1. P. 81–90.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201000090>
 21. *Patro P.K., Delahaye T., Bouyer E.* Development of Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}–GDC Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Application // *Solid State Ionics*. 2010. V. 181. № 29–30. P. 1378–1386.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.004>
 22. *Pinedo R., De Larramendi I.R., Khavrus V.O. et al.* Microstructural Improvements of the Gradient Composite Material Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} by Employing Vertically Aligned Carbon Nanotubes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 8. P. 4074–4080.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.085>
 23. *Ivanov M., Osipov V., Kotov Yu. et al.* Laser Synthesis of Oxide Nanopowders // *Adv. Sci. Technol.* 2006. V. 45. P. 291–296. doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.45.291
 24. *Pinedo R., De Larramendi I.R., De Aberasturi D.J. et al.* Effect of the Strontium Content on the Electrochemical Performance of the Perovskite-Type Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ Oxides // *ECS Trans.* 2011. V. 35. № 1. P. 2183–2190.
<https://doi.org/10.1149/1.3570211>
 25. *Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O.* Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 1999. V. 117. № 3–4. P. 277–281.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00428-7)
 26. *Xu Q., Huang D., Chen W., Zhang F., Wang B.* Structure, Electrical Conducting and Thermal Expansion Properties of Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) Perovskite-Type Complex Oxides // *J. Alloys. Compd.* 2007. V. 429. № 1–2. P. 34–39.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.005>
 27. *Oygarden V., Lein H.L., Grande T.* Structure, Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Nb-Substituted LaCoO₃ // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 192. P. 246–254.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.026>
 28. *Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al.* Structure and Electrical Properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The System La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ // *Solid State Ionics*. 1995. V. 76. № 3–4. P. 273–283.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00245-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00245-N)