ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2020, том 56, № 2, с. 1–8

УДК 541.136/.136.88

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$[1]

© 2020 г. Н. В. Лысков[a, *], А. И. Котова[b], С. Я. Истомин[b], Г. Н. Мазо[b], Е. В. Антипов[b]

[a] Центр компетенций НТИ при ИПХФ РАН
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[b] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119992 Россия

*e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.09.2018 г.
После доработки 14.02.2019 г.
Принята к публикации 13.06.2019 г.

Исследована электрохимическая активность электродного материала на основе $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (PMO), нанесенного на поверхность твердого электролита $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC), в интервале температур 873–1173 K в окислительных (на воздухе) и восстановительных (Ar/H_2) условиях. Показано, что величины поляризационного сопротивления (R_η) при 1073 K на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 Ом см^2 и 4.8 Ом см^2 соответственно. С целью определения возможности повышения электрохимической активности PMO в реакции восстановления кислорода изучены электрохимические свойства композитных электродов PMO–xGDC и PMO–$x Pr_6O_{11}$ на воздухе. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты PMO–$x Pr_6O_{11}$. При переходе от однофазного PMO к композиту PMO–$x Pr_6O_{11}$ наблюдается значимое снижение величины R_η (в случае x = 50 мас. % Pr_6O_{11} – на порядок величины до 0.6 Ом см^2 при 1073K на воздухе). На основании полученных данных PMO можно рассматривать в качестве основы для создания электродного материала симметричных твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: молибдат празеодима, композитный электрод, электрохимическая активность, симметричный твердооксидный топливный элемент

DOI: 10.1134/S0424857020020103

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита с общей формулой $ABO_{3-\delta}$, где A – редкоземельный и/или щелочноземельный катион, а B – один или несколько катионов *d*-металлов, находят применение в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов (**ТОТЭ**) [1, 2]. Этот факт не вызывает удивления, поскольку оксиды со структурой перовскита обладают высокой термодинамической устойчивостью в рабочих условиях ТОТЭ, имеют высокую электропроводность, а также могут обладать достаточно высокой кислород-ионной проводимостью, которая снижает активационные поляризационные потери на электродах. Кроме того, ряд перовскитов имеет величины коэффициентов термического расширения (**КТР**), близкие к КТР стандартных электролитов ТОТЭ на основе оксидов со структурой флюорита ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (**YSZ**), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (**GDC**)). Основным недостатком перовскитов как электродных материалов ТОТЭ является присутствие в их составе крупных, а значит, основных A-катионов, в частности катионов щелочноземельных металлов, в то время как материалы электролитов – это кислотные оксиды. В результате на границе электрод/электролит возможно образование дополнительных непроводящих электрический ток фаз. Поэтому проблема поиска новых электродных материалов ТОТЭ на основе оксидов, кристаллизующихся в отличных от перовскита структурных типах, представляется весьма актуальной. В литературе присутствуют весьма ограниченные сведения о таких электродных материалах. В частности, это относится и к электродным материалам симметричного ТОТЭ (**СТОТЭ**), в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. В этом случае круг потенциальных кандидатов еще более

[1] Публикуется по материалам V Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2018.

ограничен, так как электродный материал СТОТЭ должен одновременно обладать устойчивостью как в атмосфере катодных, так и анодных газов, а также иметь высокую электропроводность в этих условиях [3, 4]. В качестве достаточного редкого примера электродного материала СТОТЭ на основе оксидов с неперовскитоподобной структурой можно привести соединение $Fe_{0.5}Mg_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.9}Mo_{0.1}O_{4-\delta}$ (**FMTNM**), кристаллизующееся в структуре α-PbO_2 [5].

Альтернативными электродными материалами СТОТЭ могут служить оксиды $R_5Mo_3O_{16+\delta}$ (R = La–Tb, $\delta = 0–0.5$) [6], кристаллизующиеся в структуре, производной от структуры флюорита (пр. гр. $Pn\bar{3}n$, $a \approx 2 \times a_{\text{флюор}} \approx 11$ Å). Действительно, такие соединения имеют флюоритоподобную структуру и, следовательно, могут обладать значимой кислород-ионной проводимостью. Они также содержат в своем составе катионы молибдена, которые в восстановительной атмосфере могут существенно повышать электронную проводимость материала вследствие частичного восстановления при уменьшении кислородного содержания. Было показано, что фазы $R_5Mo_3O_{16+\delta}$ являются смешанными проводниками и обладают кислород-ионной проводимостью, которая в области высоких парциальных давлений кислорода немного превышает электронную, достигая 10^{-2} См/см при 973–1173 K [6–8]. Также они имеют КТР, близкие к КТР стандартных электролитов ТОТЭ GDC и YSZ [7]. Проведенное нами исследование высокотемпературной электропроводности $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (PMO) в восстановительной атмосфере [9] выявило существенный рост электропроводности, достигающей 1.2 См/см при 1173 K, а также продемонстрировало высокую химическую устойчивость оксида по отношению к Pr_6O_{11}, а также YSZ и GDC – стандартным электролитам ТОТЭ. Однако какие-либо сведения об электрохимических свойствах электродных материалов на основе PMO для СТОТЭ в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось изучение перспективности использования PMO в качестве электродного материала СТОТЭ. Для этого было проведено исследование электрохимического поведения пористого электрода на основе PMO, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (PMO) был осуществлен твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных веществ использовали оксиды Pr_6O_{11} (99.99%) и MoO_3 (99.99%), взятые в стехиометрических соотношениях. Оксид празеодима предварительно прокаливали на воздухе при температуре 623 K для удаления сорбированных на поверхности примесей диоксида углерода и воды. Смесь исходных веществ с добавкой *н*-гептана гомогенизировали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6, Германия) в течение 30 мин (скорость вращения 600 об/мин). Далее полученный порошок сушили на воздухе до полного удаления *н*-гептана, прессовали в таблетки и подвергали ступенчатому нагреву на воздухе: при температуре 873 K в течение 30 ч, затем при 1273 K в течение 58 ч. Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Huber G670 (излучение $CuK_{\alpha 1}$, Huber Diffraktiontechnik GmbH & Co. KG, Германия).

Смеси PMO–*x*GDC и PMO–*x*Pr_6O_{11} (*x* соответствует содержанию GDC или Pr_6O_{11} в композите и изменяется от 20 до 50 мас. %) готовили путем тщательного перетирания соответствующих количеств порошков в планетарной мельнице в течение 30 мин под слоем *н*-гептана. В качестве твердоэлектролитной добавки был использован порошок коммерческого реактива GDC (Aldrich®, размер частиц порошка 0.1–0.5 мкм).

Исследование высокотемпературного термического расширения композитных материалов проводили на керамических образцах цилиндрической формы (6–8 мм диаметром и длиной 4.8–5.2 мм) при помощи дилатометра Netzsch DIL 402C (Германия) на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (8% H_2) в температурном интервале 298–1273 K; скорость нагрева составляла 10 K/мин.

Для исследования электрохимических характеристик границы электрод/электролит были приготовлены симметричные ячейки типа “электрод/электролит/электрод”. В качестве твердого электролита были использованы таблетки GDC, приготовленные спеканием коммерческих порошков $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (Aldrich®) при 1673K в течение 4 ч на воздухе. Плотность полученных таблеток GDC составила ~95% от рентгенографической. Для нанесения электродных слоев были приготовлены пасты, состоящие из порошка композитного материала и органического связующего (Heraeus V006) в соотношении 1 : 1 по массе. Нанесение электродных паст на противоположные поверхности таблеток твердых электролитов для формирования рабочего и противоэлектрода осуществляли методом трафаретной печати с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH). После этого образцы сушили при 423 K в течение 1 ч и отжигали при температуре 1173 K в течение 4 ч на воздухе. Площадь поверхности единичного электрода составляла ~0.16 $см^2$.

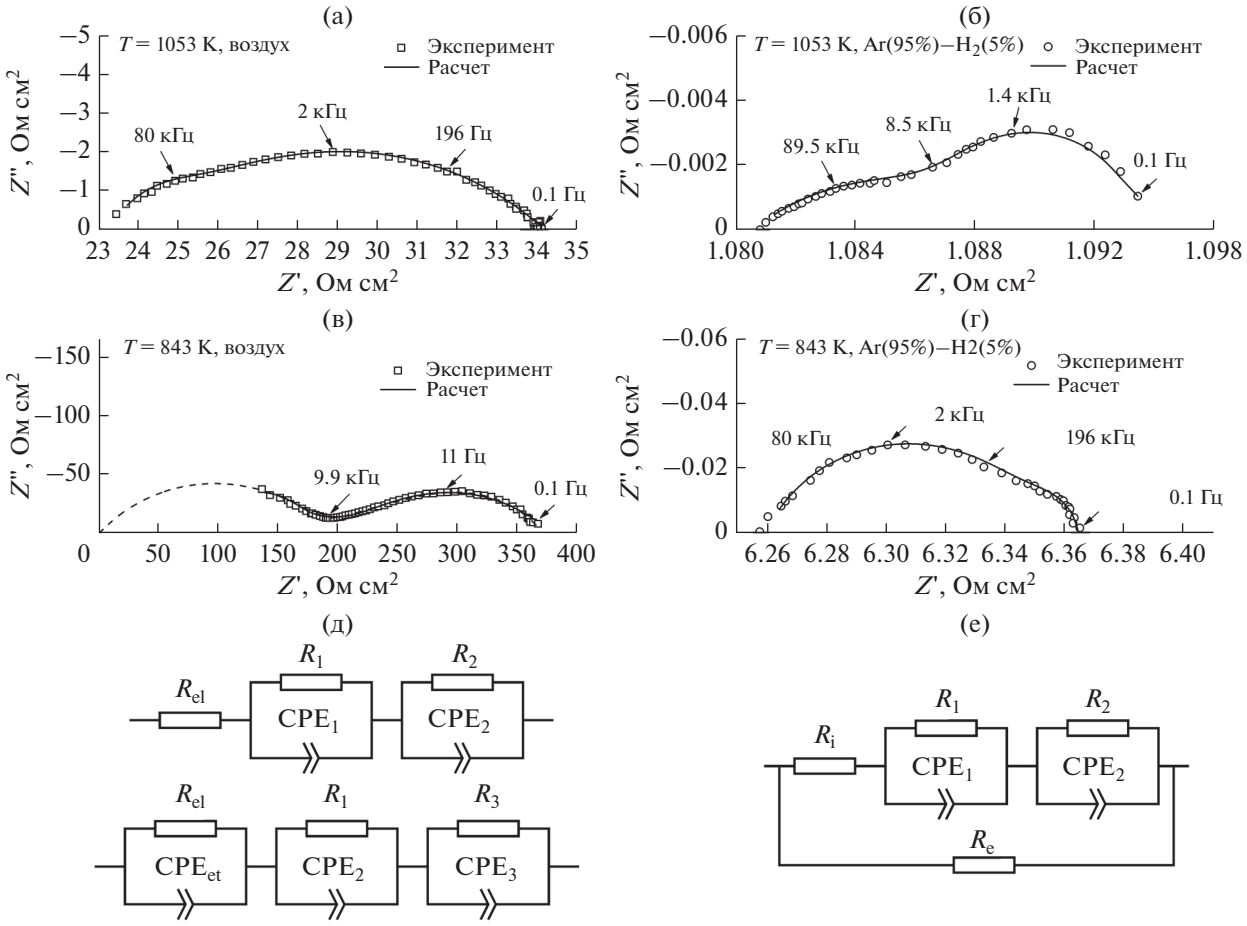

Рис. 1. Спектры электродного импеданса границы PMO/GDC: при 1053 K на воздухе (а) и в восстановительной атмосфере (б); при 843 K на воздухе (в) и в восстановительной атмосфере (г). Эквивалентные электрические схемы, использованные для аппроксимации импедансных спектров на воздухе (д) и в восстановительной атмосфере (е).

Измерение поляризационного сопротивления электрода (R_η) осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра P-5X (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне частот от 0.1 до 5×10^5 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 773–1173 K на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (5% H_2). Противоэлектрод и рабочий электрод, нанесенные методом трафаретной печати на поверхность таблетки твердого электролита, были идентичные. В качестве электрода сравнения был использован Pt-электрод, для создания которого на боковую поверхность таблетки твердого электролита наносили Pt-пасту. Токоподводами служила платиновая проволока, в качестве токосъемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противоэлектроду и рабочему электроду. Температуру образца измеряли с помощью Pt–Pt/Rh термопары, расположенной вблизи образца. Обработку импедансных спектров проводили с помощью программы ZView 2 (v.3.1, Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была проведена оценка электрохимической активности PMO в качестве электродного материала СТОТЭ. Для этого методом импедансной спектроскопии исследовали электрохимическое поведение симметричных ячеек PMO/GDC/PMO на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)–H_2(5%)). На рис. 1а–1г приведены типичные импедансные спектры электрода PMO, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC, в области повышенных (выше 973 K) и умеренных температур (845–973 K) на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 соответственно.

Импедансный отклик в области повышенных температур на воздухе (рис. 1а) представляет собой совокупность двух дуг окружности. Это свидетельствует о том, что электродный процесс

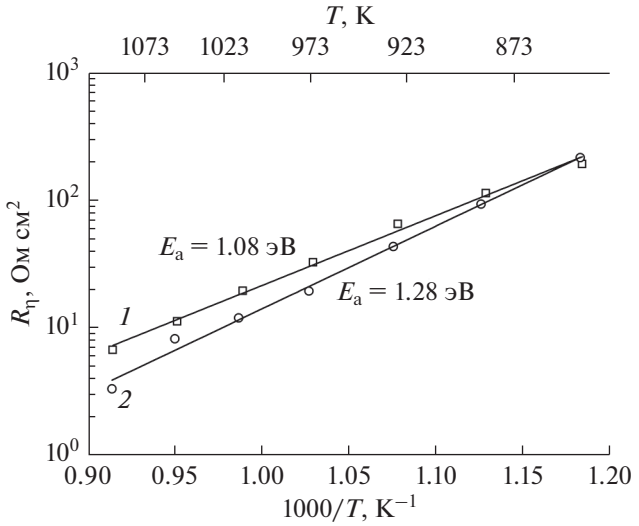

Рис. 2. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_η) для электродов на основе однофазного PMO: *1* – на воздухе; *2* – в восстановительной атмосфере.

включает, по крайней мере, две четко различимые стадии, определяющие скорость электродной реакции. Для описания полученных спектров была использована эквивалентная электрическая схема (**ЭЭС**), состоящая из резистора (R_{el}), отвечающего сопротивлению твердого электролита, и двух последовательных цепочек параллельно соединенных резистора и элемента постоянного сдвига фаз (R_1–CPE_1, R_2–CPE_2) (рис. 1д, сверху). Величину общего поляризационного сопротивления (R_η) электрода рассчитывали как сумму величин сопротивлений R_1 и R_2, соответствующих высокочастотной и низкочастотной дугам окружности, с учетом нормировки на площадь электрода. При переходе в область умеренных температур на воздухе форма спектра незначительно изменяется (рис. 1в). В области высоких частот проявляется дуга окружности, отвечающая вкладу импеданса твердого электролита. В связи с этим для описания спектров при умеренных температурах была использована модифицированная ЭЭС (рис. 1д, снизу). Расчетная величина R_η электрода в этом случае также представляла собой сумму величин сопротивлений R_1 и R_2, полученных из аппроксимации средне- и низкочастотных областей импедансного отклика.

На рис. 1б и 1г приведены типичные импедансные спектры электрода PMO в восстановительной атмосфере в области повышенных и умеренных температур, соответственно. Следует отметить, что при переходе из области повышенных температур в область умеренных наблюдается изменение соотношения между высоко- и низкочастотным вкладами в электродный импеданс. При этом с понижением температуры наблюдается увеличение доли высокочастотного вклада в общий электродный импеданс исследуемой системы. При изменении состава атмосферы и переходе от окислительной среды к восстановительной наблюдается резкое смещение импедансных спектров в область малых значений импеданса. При этом происходит значительное снижение величины омического сопротивления, вызванное появлением электронной составляющей проводимости GDC в восстановительных условиях [10]. Это эквивалентно появлению параллельной резистивной ветки (R_e) на ЭЭС, которая описывает электронную проводимость в исследуемой электрохимической системе. С учетом этого расчет величины R_η в восстановительной атмосфере был проведен с помощью ЭСС (рис. 1е), исходя из условия, что ионная проводимость GDC от pO_2 не зависит, и величина сопротивления, соответствующая вкладу ионной проводимости GDC (R_i) в общее сопротивление, определяется, преимущественно, исходя из R_{el} на воздухе (окислительные условия). При этом величина сопротивления, обусловленная электронной проводимостью (R_e), была рассчитана с помощью следующего уравнения

$$R_e = \frac{R_i R_{HF}(Ar{-}H_2)}{R_i - R_{HF}(Ar{-}H_2)}, \quad (1)$$

где $R_{HF}(Ar{-}H_2)$ – величина сопротивления, определяемая при аппроксимации импедансного спектра в восстановительной атмосфере в высокочастотном пределе. При рассмотрении данной модели расчета поляризационного сопротивления в восстановительных условиях, где ионная составляющая проводимости на порядок меньше электронной, может наблюдаться повышение систематической погрешности определения расчетных параметров ЭЭС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости величины поляризационного сопротивления электрода PMO на воздухе и в восстановительной атмосфере (Ar (95%)–H_2(5%)). Полученные зависимости демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. В случае воздушной атмосферы для реакции восстановления кислорода величина кажущейся энергии активации (E_a) составляет 1.08 эВ, а величина R_η – 8.8 Ом см^2 при 1073 K. При переходе от окислительной атмосферы к восстановительной среде наблюдается повышение электрохимической активности электрода PMO. Величина поляризационного сопротивления электрода для реакции окисления водорода в случае восстановительной атмосферы в области повышенных температур (выше 973 K) снижается в 1.5–2 раза по сравнению с величиной R_η в реакции восстановления кислорода в окислительных условиях и

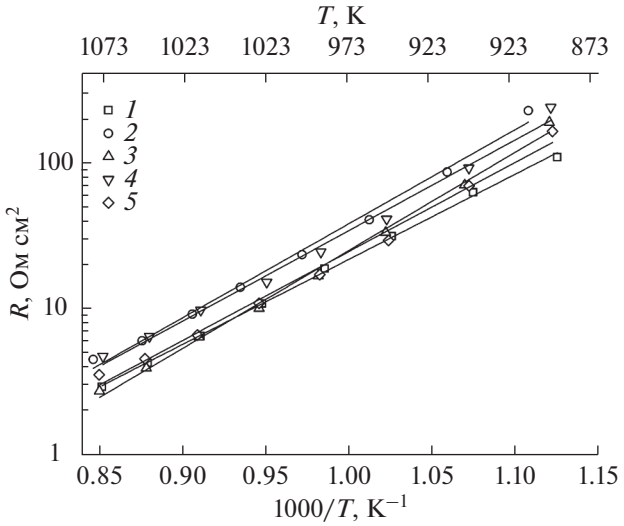

Рис. 3. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_η) для электродов на основе однофазного PMO (*1*) и композитов PMO–*x*GDC (*x* = мас. %) на воздухе: *x* = 20 (*2*), *x* = 30 (*3*), *x* = 40 (*4*), *x* = 50 (*5*).

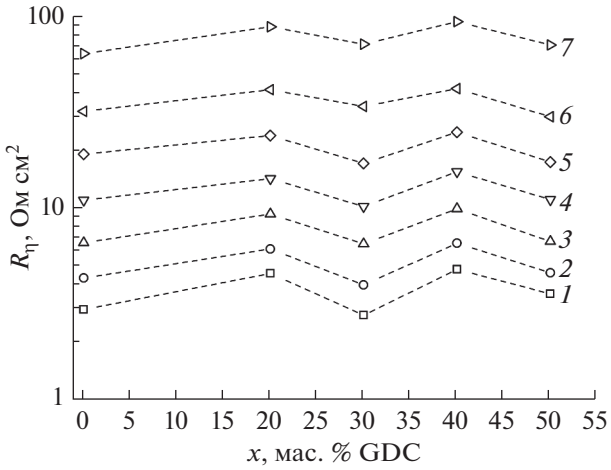

Рис. 4. Зависимость общего поляризационного сопротивления (R_η) композитных электродов PMO–*x*GDC от содержания GDC при различных температурах на воздухе, K: *1* – 1173; *2* – 1133; *3* – 1093; *4* – 1053; *5* – 1018; *6* – 973; *7* – 933.

составляет 4.8 Ом см^2 при 1073 K. Следует отметить, что при понижении температуры разница между величинами R_η на воздухе и в восстановительной атмосфере нивелируется и при температуре 843 K они становятся сравнимы. При этом величина E_a в восстановительной атмосфере незначительно повышается до 1.28 эВ. Таким образом, исследование электрохимической активности показало, что PMO может рассматриваться в качестве основы для создания электродного материала при его использовании в СТОТЭ. Однако электрохимическая активность PMO недостаточна для создания эффективного СТОТЭ. В связи с этим нами была предпринята попытка улучшения электрохимической производительности электрода PMO в реакции восстановления кислорода. Для этого было проведено изучение электрохимических свойств композитной системы PMO–GDC.

Известно, что создание композитных электродов представляет собой один из эффективных методов улучшения производительности работы электрода за счет увеличения протяженности зоны, на которой происходят электрохимические процессы [11–13]. В качестве кислородпроводящей фазы для создания композитного электрода нами был выбран твердый электролит GDC, что обусловлено его высокой ионной проводимостью и отсутствием химического взаимодействия с PMO до 1273 K, что было показано ранее [9].

На рис. 3 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов PMO–*x*GDC на воздухе. Зависимости имеют термоактивационный характер во всем исследованном интервале температур. В табл. 1 приведены величины кажущейся энергии активации (E_a), рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной R_η, при 873–1173 K на воздухе. Полученные величины E_a составляют 1.20–1.30 эВ. Локальный максимум величины активационного барьера (E_a = 1.33 эВ) наблюдается для композитного электрода, содержащего 30 мас. % GDC. Анализируя зависимость величины общего поляризационного сопротивления от состава композитного электрода при различных температурах (рис. 4), можно отметить немонотонное изменение величины R_η в зависимости от состава композитного электрода. При этом, как для чистого PMO, так и в случае составов, содержащих 30 и 50 мас. % GDC, достигаются сопоставимые величины локальных минимумов R_η (табл. 1). Таким образом, качественного улучшения электрохими-

Таблица 1. Кажущиеся энергии активации (E_a), рассчитанные в интервале температур 600–900°C, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ($1/R_\eta$) и величины R_η при 1073K электродных материалов на основе PMO–*x*GDC на воздухе

Состав электрода. *x*, мас. % GDC	E_a, эВ (±0.03 эВ)	R_η, Ом см^2
0	1.08	8.8
20	1.28	13.5
30	1.33	8.4
40	1.23	12.4
50	1.21	9.1

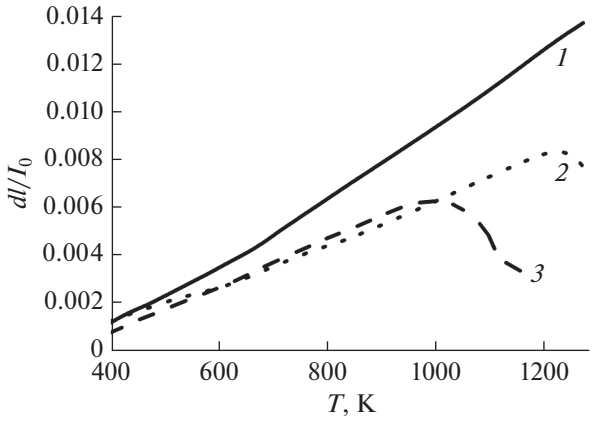

Рис. 5. Дилатометрические кривые композита PMO–$x$$Pr_6O_{11}$ (x = 50 мас. % Pr_6O_{11}) на воздухе (*1*), в атмосфере Ar/H_2 (8%) (*2*), а также образца PMO в атмосфере Ar/H_2 (8%) (*3*).

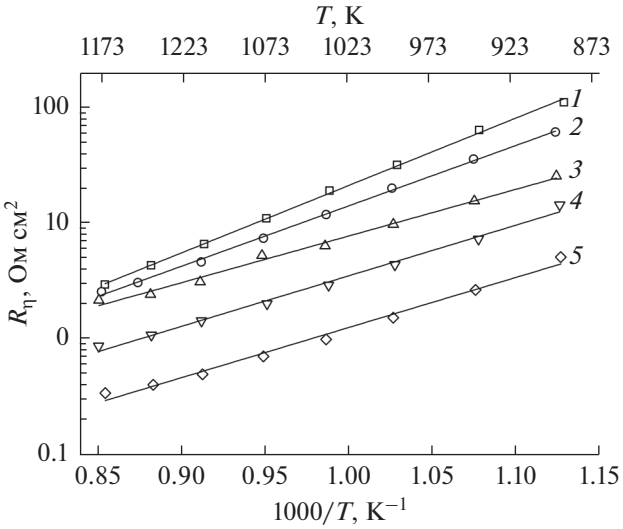

Рис. 6. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления (R_η) для электродов на основе однофазного PMO (*1*) и композитов PMO–$x$$Pr_6O_{11}$ (x = мас. %) на воздухе: x = 20 (*2*), x = 30 (*3*), x = 40 (*4*), x = 50 (*5*).

ческой активности границы электрод/электролит на воздухе в случае композитов PMO–xGDC достичь не удается.

Другим способом повышения электрохимической активности PMO в реакции восстановления кислорода может быть использование композитных электродов PMO–$x$$Pr_6O_{11}$. Выбор оксида празеодима Pr_6O_{11} в качестве электроактивной добавки [14–16] обусловлен возможностью его использования в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций благодаря наличию перехода между различными степенями окисления празеодима $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$. И хотя оксид обладает высоким значением КТР (18.9 ppm K^{-1} [17]), это не исключает возможности его применения в качестве электроактивного компонента композитного электрода.

Исследование высокотемпературного термического расширения композита PMO–$x$$Pr_6O_{11}$ (x = 50 мас. % Pr_6O_{11}) на воздухе (рис. 5) показало возрастание КТР до 14.8 ppm K^{-1} по сравнению с PMO, демонстрирующим КТР 12.4 ppm K^{-1} [9].

Таблица 2. Кажущиеся энергии активации (E_a), рассчитанные в интервале температур 873–1173 K, обратных величин удельного поляризационного сопротивления ($1/R_\eta$) и величины R_η при 1073 K электродных материалов на основе PMO–$x$$Pr_6O_{11}$ на воздухе

Состав электрода. x, мас. % Pr_6O_{11}	E_a, эВ (±0.03 эВ)	R_η, Ом см^2
20	1.04	6.2
30	0.80	4.1
40	0.87	1.8
50	0.86	0.6

Следует отметить, что эта величина является приемлемой при использовании данного материала с электролитом на основе GDC. В восстановительной атмосфере Ar/H_2 (8%) композит показывает КТР 8.8 ppm K^{-1} в температурном интервале 450–1273 K. При этом на дилатометрической кривой присутствует высокотемпературный участок (1200–1273 K), на котором наблюдается сжатие образца (рис. 5). Для сравнения на рис. 5 приведена дилатометрическая кривая PMO, снятая в атмосфере Ar/H_2 (8%). Следует отметить, что для композита линейный участок кривой сохраняется вплоть до 1200 K, тогда как для PMO лишь до 1000 K [9].

На рис. 6 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных электродов PMO–$x$$Pr_6O_{11}$ на воздухе. Зависимости также демонстрируют термоактивационное поведение во всем исследованном интервале температур. В табл. 2 приведены величины кажущейся энергии активации, рассчитанные из аррениусовской зависимости величины, обратной общему поляризационному сопротивлению в температурном интервале 873–1173 K на воздухе. Следует отметить, что введение Pr_6O_{11} в состав электродного материала способствует снижению величины E_a от ~1.20 эВ до ~0.90–1.00 эВ, что может быть связано с облегчением кислород-ионного транспорта через границу электрод/электролит. Рассматривая концентрационную зависимость R_η от состава композитного электрода (рис. 7), можно отметить, что

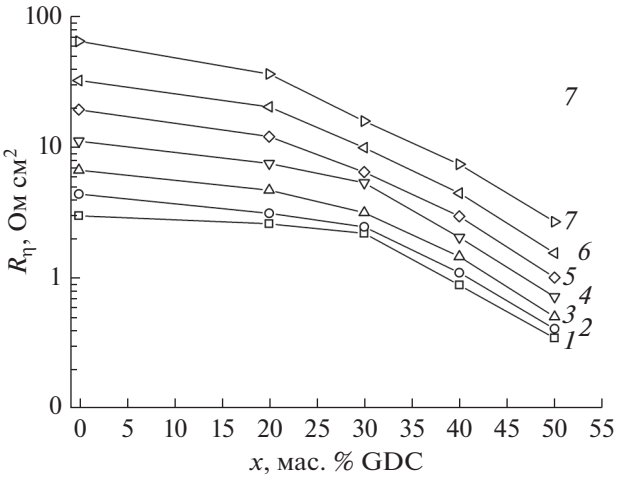

Рис. 7. Зависимость общего поляризационного сопротивления (R_η) композитных электродов РМО–$x$$Pr_6O_{11}$ от содержания Pr_6O_{11} при различных температурах на воздухе, К: *1* – 1173; *2* – 1133; *3* – 1093; *4* – 1053; *5* – 1013; *6* – 973; *7* – 928.

увеличение содержания Pr_6O_{11} способствует градиентному повышению электрохимической активности электрода в реакции восстановления кислорода. При переходе от однофазного РМО к композиту РМО–$x$$Pr_6O_{11}$ наблюдается значимое снижение величины R_η, например, в случае x = = 50 мас. % Pr_6O_{11} – на порядок величины до 0.6 Ом см^2 при 1073 К (табл. 2). Учитывая также отмеченную выше приемлемую величину КТР данного композита на воздухе, его можно рекомендовать в качестве электродного материала симметричного ТОТЭ.

Сравнение величин поляризационного сопротивления электродов на основе однофазного материала РМО при 1073К показывает, что в случае восстановительной среды полученная величина R_η в несколько раз выше по сравнению с данными для таких перспективных электродных материалов для СТОТЭ как $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ (0.21 Ом см^2 [18]) и $La_2CoTi_{0.7}Mg_{0.3}O_6$ (0.81 Ом см^2 [19]). В случае воздушной атмосферы величины R_η для РМО в 2 раза меньше, чем для $La_2CoTi_{0.7}Mg_{0.3}O_6$, но уступают характеристикам для $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$. Однако переход от чистого РМО к композитам РМО–$x$$Pr_6O_{11}$ обеспечивает достижение близких с $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ величин R_η на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка возможности использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Исследование электрохимической активности РМО, нанесенного на поверхность твердого электролита GDC методом трафаретной печати, в окислительной и восстановительных средах показало, что величины поляризационного сопротивления электрода РМО при 1073 К на воздухе и в восстановительной атмосфере составили 8.8 и 4.8 Ом см^2 соответственно. Это указывает на возможность использования РМО в качестве электродного материала СТОТЭ. Для повышения электрохимической активности РМО в реакции восстановления кислорода рассмотрены варианты использования композитных электродов РМО–xGDC и РМО–$x$$Pr_6O_{11}$. Было показано, что наиболее перспективными с точки зрения достижения высокой электрохимической производительности являются композиты РМО–$x$$Pr_6O_{11}$. Так, при переходе от однофазного РМО к композиту РМО–$x$$Pr_6O_{11}$ наблюдается значимое снижение величины R_η (в случае x = 50 мас. % Pr_6O_{11} – на порядок величины до 0.6 Ом см^2 при 1073 К на воздухе).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10327). Электрохимические измерения выполнялись в рамках темы государственного задания (№ темы 0089-2019-0007) и частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (Ed. T. Ishihara), New York: Springer, 2009, 302 p.
2. Бредихин, С.И., Голодницкий, А.Э., Дрожжин, О.А., Истомин, С.Я., Ковалевский, В.П., Филиппов, С.П. *Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки*. М.: НТФ “Энергопрогресс” Корпорации “ЕЭЭК”, 392 с.
3. Ruiz-Morales, C., Marrero-López, D., Canales-Vázquez, J., and Irvine, J.T.S., Symmetric and reversible solid oxide fuel cell, *RSC Adv.*, 2011, vol. 1, p. 1403.
4. Su, C., Wang, W., Liu, M., Tadé, M.O., and Shao, Z., Progress and Prospects in Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells with Two Identical Electrodes, *Adv. Energy Mater.,* 2015, vol. 5, p. 1.
5. Ni, C., Feng, J., Cui, J., Zhou, J., and Ni, J., An *n*-type oxide$Fe_{0.5}Mg_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.9}Mo_{0.1}O_{4-\delta}$ for both cathode and anode of a solid oxide fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. F283.
6. Tsai, M., Greenblatt, M., and McCarroll, W.H., Oxide ion conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; x = 0.5), *Chem. Mater.*, 1989. vol. 1, p. 253.

7. Voronkova, V.I., Leonidov, I.A., Kharitonova, E.P., Belov, D.A., Patrakeev, M.V., Leonidova, O.N., and Kozhevnikov, V.L., Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 615, p. 395.
8. Biendicho, J.J., Playford, H.Y., Rahman, S.M.H., Norberg, S.T., Eriksson, S.G., and Hull, S., The fluorite-like phase $Nd_5Mo_3O_{16 \pm \delta}$ in the MoO_3–Nd_2O_3 system: synthesis, crystal structure, and conducting properties, *Inorg. Chem.*, 2018, vol. 57, p. 7025.
9. Истомин, С.Я., Котова, А.И., Лысков, Н.В., Мазо, Г.Н., Антипов, Е.В. $Pr_5Mo_3O_{16 + \delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов, *Журн. неорган. химии*, 2018, Т. 63, С. 1274. [Istomin, S.Ya., Kotova, A.I., Lyskov, N.V., Mazo, G.N., and Antipov, E.V., $Pr_5Mo_3O_{16 + \delta}$: A new anode material for solid oxide fuel cells, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, p. 1291.]
10. *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications* (Ed. S.C. Singhal and K. Kendall), Amsterdam: Elsevier, 2003, 406 p.
11. Kenjo, T., Osawa, S., and Fujikawa, K. High-temperature air cathodes containing ion conductive oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 349
12. Kolchina, L.M., Lyskov, N.V., Petukhov, D.I., and Mazo, G.N., Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
13. Lyskov, N.V., Kolchina, L.M., Galin, M.Z., and Mazo, G.N., Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 2018, vol. 319, p. 156.
14. Taguchi, H., Chiba, R., Komatsu, T., Orui, H., Watanabe, K., and Hayashi, K., LNF SOFC cathodes with active layer using Pr_6O_{11} or Pr-doped CeO_2, *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 768.
15. Вшивкова, А.И., Горелов, В.П. Активация кислородной реакции пленкой оксида празеодима на платиновом электроде в контакте с электролитом YSZ, *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 549. [Vshivkova, A.I. and Gorelov, V.P., Activation of oxygen reaction by praseodymium oxide film on platinum electrode in contact with YSZ electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 488.]
16. Ding, X., Zhu, W., Hua, G., Li, J., and Wu, Z., Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite $La_{0.6}Ni_{0.4}FeO_3$ cathode for solid oxide fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, p. 204.
17. Chiba, R., Taguchi, H., Komatu, T., Orui, H., Nozawa, K., and Araiet, H. High temperature properties of $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ as an active layer material for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 42.
18. Liu, Q., Dong, X., Xiao, G., Zhao, F., and Chen, F., A novel electrode material for symmetrical SOFCs, *Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 5478.
19. Mazo, G.N., Lyskov, N.V., Istomin, S.Ya., and Antipov, E.V., Evaluation of $La_2CoTi_{0.7}Mg_{0.3}O_6$ as an electrode material for a symmetrical SOFC, *J. Electroceram.*, 2018, vol. 40, p. 162.