

УДК 541.136/.136.88

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>1)</sup>

© 2018 г. Н. В. Лыков<sup>1,\*</sup>, М. З. Галин<sup>1</sup>, Н. Б. Кострецова<sup>1, 2</sup>,  
Г. М. Елисеева<sup>1, 2</sup>, Л. М. Колчина<sup>3</sup>, Г. Н. Мазо<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

142432, Московская обл., Черноголовка, просп. академика Семенова, 1, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 51, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

119992, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

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

Поступила в редакцию 29.08.2017 г.

Подписана в печать 12.01.2018 г.

Проведено изучение электрохимических свойств композитных электродов  $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$ (PLCO)– $x\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC), где  $x = 20, 30, 40$  и  $50$  мас. % GDC с целью поиска состава, обладающего наилучшей электрохимической производительностью в реакции восстановления кислорода. Варьирование температуры припекания электродного слоя PLCO–xGDC к поверхности твердого электролита GDC показало, что минимум величины поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) достигается при температуре  $850$  °C. Установлено, что в области температур  $600\ldots750$  °C для состава PLCO–xGDC, содержащего  $40$  мас. % GDC, достигается максимум электрохимической активности в реакции восстановления кислорода, что демонстрирует снижение величины  $R_{\eta}$  в  $10$  раз по сравнению с однофазным PLCO (от  $0.87$  ( $x = 0$ ) до  $0.08$  Ом · см<sup>2</sup> ( $x = 40$ ) при  $700$  °C на воздухе). На основании полученных данных композит PLCO-40GDC можно рассматривать в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

**Ключевые слова:** купрат празеодима, композитный катод, граница электрод/электролит, импедансная спектроскопия, ТОТЭ.

DOI: 10.7868/S0424857018060117

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди основных типов топливных элементов твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) сочетают в себе такие качества как высокая энергоэффективность и толерантность к использованию различных видов топлива [1, 2]. В то же время высокая стоимость технологии ТОТЭ ограничивает ее выход на рынок альтернативных источников энергии, что связано прежде всего с высокой рабочей температурой

таких устройств (800…1000 °C). Для того чтобы ТОТЭ стали более экономически привлекательными по сравнению с традиционными технологиями преобразования энергии, требуется их дальнейшее технологическое усовершенствование. В первую очередь, технологическое развитие ТОТЭ связано со снижением области рабочих температур до 500°…800 °C, что приведет к уменьшению скорости деградации материалов, решению проблем, связанных с герметизацией, а также обеспечит возможность применения более дешевых коммутиционных материалов. Эти факторы позволят увеличить срок службы устройства и повысить его экономическую привлекательность на рынке альтернативных источников энергии. Однако с уменьшением температуры будет увеличиваться

<sup>1)</sup> Публикуется по материалам IV Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Сузdalь, 2017.

электрохимическое сопротивление основных компонент топливной ячейки, в особенности материала катода за счет относительно высокой энергии активации, необходимой для реакции восстановления кислорода. Таким образом, обязательным условием для развития коммерчески привлекательных ТОТЭ является создание катодных материалов с высокой электрокатализической активностью в реакции восстановления кислорода в области средних температур ( $500^{\circ}\dots800^{\circ}\text{C}$ ).

Среди купратов редкоземельных элементов (**PЗЭ**)  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ , купрат празеодима  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (**PCO**) вызывает наибольший интерес исследователей с точки зрения его применения в качестве катода ТОТЭ [3–5]. Одним из путей улучшения функциональных характеристик данного материала является частичное замещение празеодима на лантан. Проведенное исследование термомеханических и электропроводящих свойств группы купратов состава  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  показало, что наибольший практический интерес представляет состав  $\text{Pr}_{1.95}\text{La}_{0.05}\text{CuO}_4$  (**PLCO**) благодаря наиболее высоким электропроводящим характеристикам по сравнению с PCO при схожем термомеханическом поведении [6]. Данный материал обладает высокой электропроводностью ( $\sim 120 \text{ См}/\text{см}$  при  $800^{\circ}\text{C}$  [6]) и имеет величину коэффициента термического расширения (**KTP**)  $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6], что обеспечивает его хорошую термомеханическую совместимость (расхождение — менее 5%) с материалом твердого электролита  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (**GDC**) ( $\text{KTP} = 12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [7]). В связи с чем дальнейшее изучение электрохимических свойств данного материала в составе композита с твердым электролитом GDC представляет интерес с точки зрения создания эффективного катода для среднетемпературных ТОТЭ. Таким образом, целью данной работы являлось исследование влияния состава композитных электродов PLCO—GDC на их электрокатализическую активность в реакции восстановления кислорода для оценки перспективности их использования в качестве катодных материалов ТОТЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования электродных характеристик композитных катодных материалов  $\text{PLCO}-x\text{GDC}$  были приготовлены симметричные электрохимические ячейки конфигурации “электрод/электролит/электрод”. В качестве твердого электролита были использованы таблетки GDC, полученные из коммерческого реактива  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (Aldrich<sup>®</sup>), размер частиц порошка  $0.1\dots0.5 \text{ мкм}$ , спекание которого проводили при  $1400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. Относительная плотность полученных таблеток GDC составила  $\sim 94\%$ . Исходными реагентами для приготовления композитных электродов  $\text{PLCO}-x\text{GDC}$  ( $x = 20, 30, 40$  и  $50 \text{ мас. \% GDC}$ ) являлись порошки PLCO и GDC (Aldrich<sup>®</sup>). Порошок PLCO был

получен керамическим методом, согласно методике, описанной ранее в работе [6]. Фазовый состав образца идентифицировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) с помощью дифрактометра Huber G670 (излучение  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , интервал  $20\dots20^{\circ}\dots65^{\circ}$ , Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Германия). Для идентификации полученного соединения использовали рентгенографическую базу данных ICDD PDF-2. Перед использованием синтезированный порошок PLCO был подвергнут помолу в шаровой мельнице в течение 15 мин в этиловом спирте. Анализ распределения частиц порошка по размерам, проведенный методом динамического светорассеяния на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette 22 “Fritsch” (Германия), показал, что размер частиц порошка составлял около  $1\dots3 \text{ мкм}$ . Приготовление композитных электродных материалов  $\text{PLCO}-x\text{GDC}$ , где  $x$  — варьировался от 20 до 50 мас.% GDC, осуществляли смешением порошков PLCO и GDC в заданных соотношениях с последующей их гомогенизацией в шаровой мельнице (использовали агатовые барабаны и агатовые шары) под слоем гептана в течение 30 мин. После этого полученные смеси сушили на воздухе до полного удаления гептана. Затем готовили суспензию на основе полученных смесей  $\text{PLCO}-x\text{GDC}$  и органического связующего (Heraeus V006, Германия), которое добавляли в соотношении 1:1 по массе. Далее приготовленные суспензии наносили методом трафаретной печати на отшлифованные поверхности спеченных таблеток GDC с использованием тканевых сеток VS-Monoprint PES HT PW 77/55 (Verseidag-Techfab GmbH, Германия). После нанесения электродных слоев образцы сушили при  $130^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Процедуру нанесения повторяли 3 раза с каждой стороны электрохимической ячейки. Площадь поверхности единичного электрода составила  $\sim 0.25 \text{ см}^2$ .

Анализ микроструктуры границы электрод/электролит проводили методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) (LEO Supra 50VP, Германия). Анализировали поперечное сечение (скол) образцов.

Измерение поляризационного сопротивления границы электрод/электролит осуществляли методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра Р-5Х (ООО “Элинс”, Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 500 кГц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур  $600^{\circ}\dots750^{\circ}\text{C}$  на воздухе. 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 токо-съемных контактов выступали платиновые сетки, плотно прижатые к противоэлектроду и рабочему электроду. Температуру образца измеряли с помощью Pt-Pt/Rh-термопары, расположенной вблизи образца. Поляризационное сопротивление ( $R_{\eta}$ ) электрода рассчитывали исходя из разницы между низко- и высокочастотной отсечками импедансного спектра на действительную ось сопротивлений и с учетом нормирования на площадь электрода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из ключевых параметров, определяющих электрохимическую эффективность работы катодного материала ТОТЭ при прочих равных условиях, является температура припекания электродного слоя к поверхности твердого электролита. Она оказывает влияние как на микроструктуру электрода и границы электрод/электролит, так и на реакционную способность между материалами электрода и электролита, воздействуя на электрокаталитически активные центры, на которых происходит процесс восстановления кислорода. Следует отметить, что выбор температуры припекания определяется из условия отсутствия химического взаимодействия между материалами электрода и твердого электролита. Для этого была подготовлена смесь порошков PLCO и GDC в массовом соотношении 1:1, которая затем была отожжена при 900 и 1000 °C в течение 25 ч на воздухе.

На рис. 1 приведены рентгенограммы смесей порошков PLCO и GDC после термической обработки при 900 и 1000 °C в течение 25 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализ показал, что на рентгенограмме смеси порошков после отжига при 900 °C наблюдаются только рефлексы, относящиеся к исходным фазам. Однако повышение температуры отжига смеси оксидов до 1000 °C приводит к появлению на рентгенограммах дополнительных рефлексов, соответствующих положению наиболее интенсивных рефлексов оксида меди CuO (относительная интенсивность не превышала 2%). Причина их появления может быть связана с возможностью образования твердых растворов со структурой флюорита на основе оксидов церия и празеодима [8]. Вместе с тем можно предположить, что отжиг смеси порошков PLCO и GDC при 1000 °C ведет к незначительному распаду фазы купрата PLCO за счет встраивания катионов РЗЭ в флюоритную структуру твердого электролита, в результате чего образуется новый твердый раствор на основе диоксида церия [8, 9]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что электродный материал PLCO может быть совместно использован с электролитом GDC при температурах ниже 900 °C.

Для определения оптимальной температуры припекания электродного слоя PLCO к поверхности GDC была приготовлена серия симметричных электрохимических ячеек с композитным электродом на основе состава со средним содержанием GDC в композите – 30 мас. % (PLCO–30GDC). Отжиг полученных образцов проводили при температурах 800°, 850° и 900 °C в течение 4 ч на воздухе.

На рис. 2 приведены температурные зависимости величины поляризационного сопротивления симметричных электрохимических ячеек

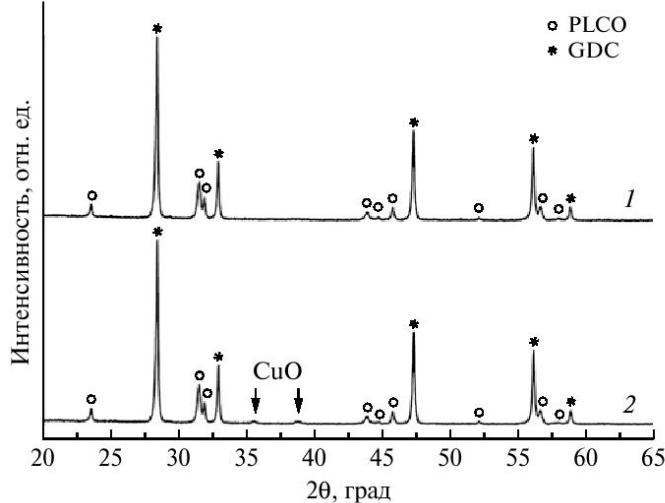


Рис. 1. Рентгенограммы смесей порошков PLCO и GDC после термической обработки при 900 °C (1) и 1000 °C (2) в течение 25 ч на воздухе.

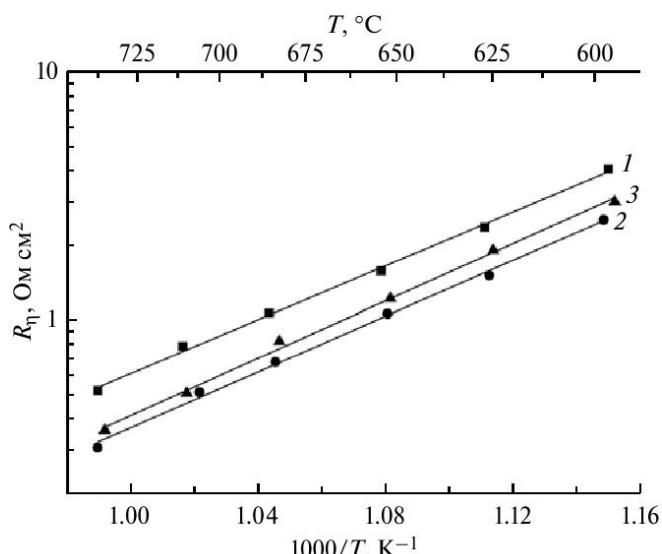
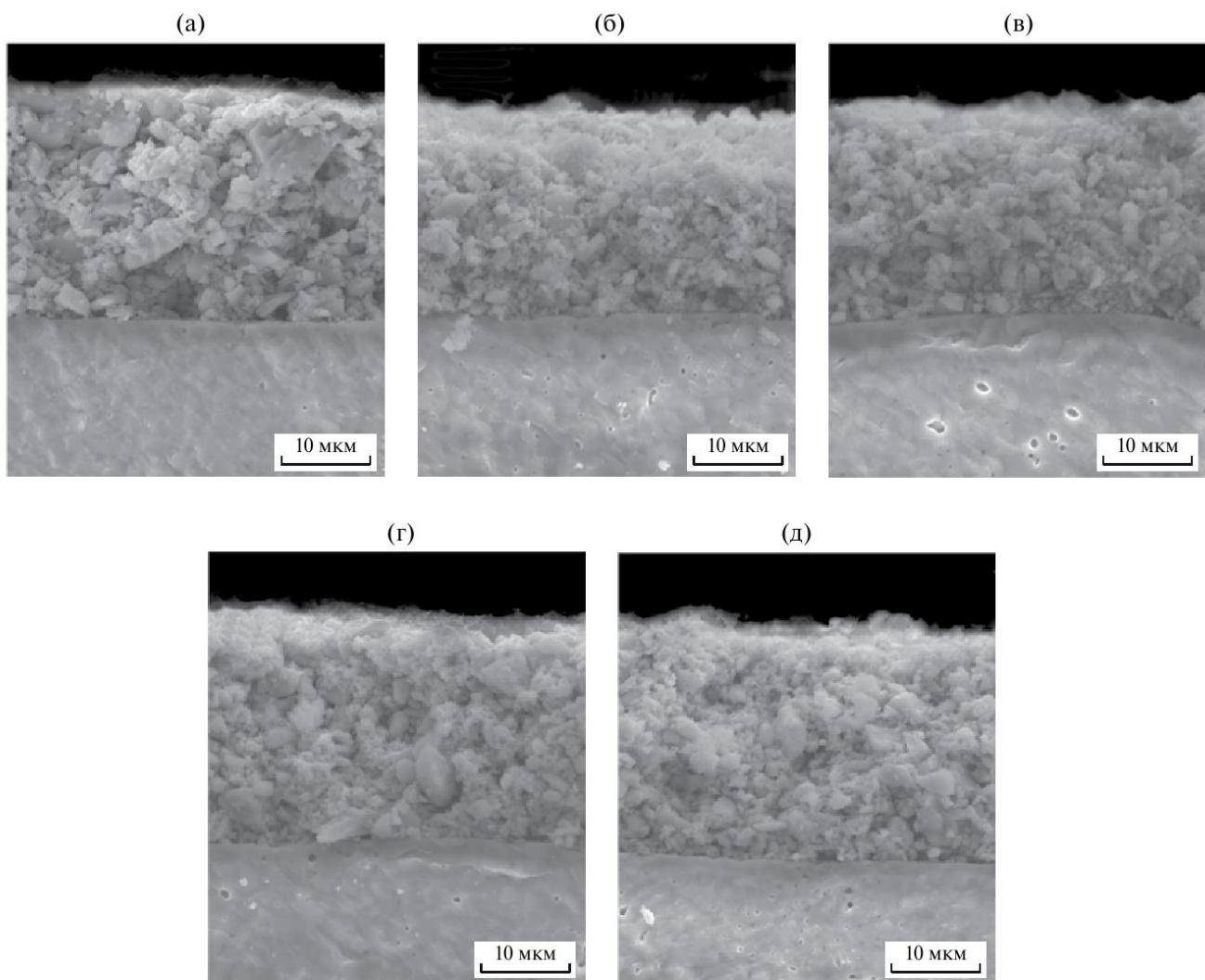


Рис. 2. Температурная зависимость величины поляризационного сопротивления ( $R_{\eta}$ ) для композитного электрода PLCO–30GDC, нанесенного на твердый электролит GDC методом трафаретной печати, при различных температурах припекания электродного слоя, °C: 1 – 900; 2 – 850; 3 – 800.

PLCO–30GDC/GDC/PLCO-30GDC, приготовленных при различных температурах припекания электродного слоя. Следует отметить близость величин поляризационного сопротивления при температурах отжига 800 и 850 °C. Однако, как видно из приведенных данных, наилучшая электрохимическая производительность обеспечивается при отжиге электродного слоя при температуре 850 °C. Минимальная величина поляризационного сопротивления при температуре 700 °C составила  $\sim 0.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Более высокая температура припекания (850 °C) является предпочтительней с точки зрения обеспечения лучшего контакта между электродным слоем и поверхностью твердого электролита. Следует отметить, что полученные температурные зависимости  $R_{\eta}$  являются симбатными, что подтверждается близостью величин кажущейся энергии активации, средняя величина которой составила  $1.11 \pm 0.03 \text{ эВ}$  в температурном интервале 600...750 °C. Для проверки стабильности

границы электрод/электролит в условиях высоких температур был проведен эксперимент по 5-кратному температурному циклированию электрохимической ячейки с композитным электродом PLCO–30GDC, отожженным при температуре 850 °C, в режиме “нагрев–охлаждение” в интервале температур 500...750 °C на воздухе. Результаты электрохимических исследований композитного электрода PLCO–30GDC, отожженного при температуре 850 °C, показали, что средняя величина  $R_{\eta}$  при  $(685 \pm 2)^\circ\text{C}$  с течением времени практически не изменялась и составила  $0.68 \pm 0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , что свидетельствует о высокой стабильности границы электрод/электролит. Дальнейший поиск оптимального состава композитного электрода PLCO–xGDC осуществляли на образцах симметричных электрохимических ячеек “электрод/электролит/электрод”, отожженных при 850 °C в течение 4 ч на воздухе.



**Рис. 3.** Изображения микроструктуры границы “электрод/электролит GDC” (поперечное сечение) при варьировании состава композита PLCO–xGDC. x, мас. % GDC: 0 (а); 20 (б); 30 (в); 40 (г); 50 (д). Плотный слой (снизу) – GDC, пористый слой (сверху) – электрод PLCO–xGDC.

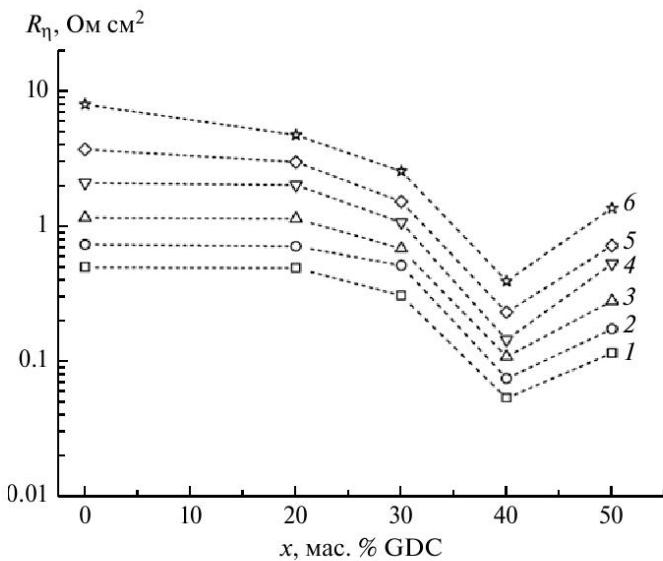


Рис. 4. Зависимость общего поляризационного сопротивления ( $R_\eta$ ) композитных электродов PLCO– $x$ GDC от содержания GDC при различных температурах на воздухе, °C: 1 – 740; 2 – 705; 3 – 685; 4 – 650; 5 – 625; 6 – 600.

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры поперечного сечения границы “электрод/электролит GDC”, полученные методом СЭМ. Можно видеть, что электродные слои как однофазного PLCO, так и композитов PLCO– $x$ GDC ( $x = 20\text{--}50$  мас. % GDC) имеют пористую структуру, однородны по толщине и обладают хорошей адгезией к поверхности твердого электролита. У всех исследованных образцов наблюдается плотный контакт между частицами по всей толщине электродного слоя и однородное распределение пор. Следует отметить отсутствие принципиального различия в морфологии электродных слоев при варьировании их состава. Толщина электродных слоев составляет около 20 мкм.

На рис. 4 представлена зависимость величины общего поляризационного сопротивления  $R_\eta$  от состава композитного электрода при различных температурах. Согласно полученным данным, минимальная величина поляризационного сопротивления достигается для состава, содержащего 40 мас.% GDC, во всем исследованном интервале температур (600°...750 °C). Увеличение содержания ион-проводящей фазы GDC в составе композита при переходе от однофазного PLCO к композитному электроду на его основе способствует снижению величины  $R_\eta$ , что связано увеличением протяженности химически стабильной трехфазной границы (ТФГ). Это приводит к повышению концентрации электрокатализически активных центров на ТФГ, на которых происходит реакция

восстановления кислорода, а также к формированию дополнительных путей миграции ионов кислорода, что обеспечивает увеличение электрокатализической активности катодного материала. При повышении содержания GDC от 40 до 50 мас. % наблюдается некоторое увеличение поляризационного сопротивления. Это может быть связано как со снижением концентрации электрокатализически активных центров на ТФГ, так и с незначительным нарушением путей миграции электронов за счет разделения протяженной структуры электрон-проводящей фазы композитного электрода. Таким образом, переход от однофазного катода на основе PLCO к композиту PLCO– $x$ GDC обеспечивает заметное снижение величины  $R_\eta$  (при температуре 700 °C примерно в 10 раз от 0.87 ( $x = 0$ ) до 0.08 Ом см<sup>2</sup> ( $x = 40$ )).

На рис. 5 представлены температурные зависимости общего поляризационного сопротивления композитных катодов PLCO– $x$ GDC. Зависимости имеют термоактивационный характер во всем исследованном интервале температур. В таблице приведены величины кажущейся энергии активации ( $E_a$ ), рассчитанные из аррениусовой зависимости величины обратной общему поляризационному сопротивлению в температурном интервале 600–750 °C на воздухе. Введение ион-проводящей фазы в состав электрода способствует снижению величины  $E_a$ , что может быть связано с облегчением кислород-ионного транспорта через границу электрод/электролит. При переходе к составу, содержащему

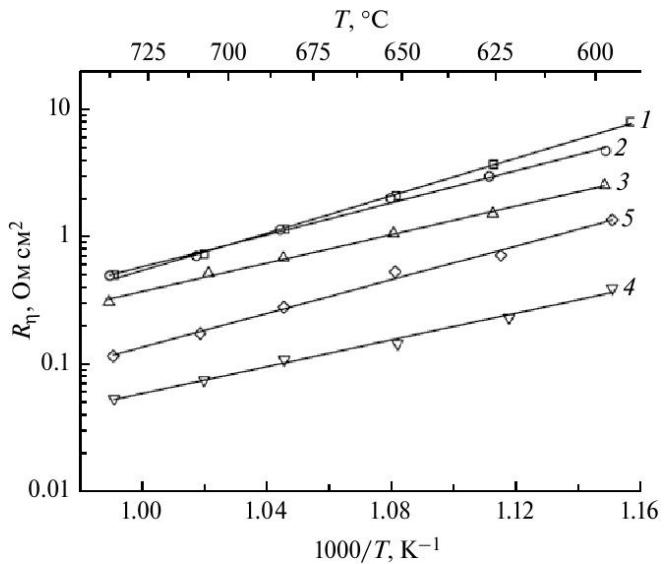


Рис. 5. Температурная зависимость общего поляризационного сопротивления ( $R_\eta$ ) для электродов на основе однофазного PLCO (1) и композитов PLCO– $x$ GDC ( $x$  – мас. %) на воздухе.  $x$ , мас. %: 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50.

40 мас. % GDC, для которого достигается минимум величины поляризационного сопротивления, также наблюдается и локальный минимум энергии активации. Такое поведение также свидетельствует в пользу выбора данного состава композита с точки зрения облегчения кислород-ионного транспорта через границу электрод/электролит. Повышение содержания GDC от 40 до 50 мас. % приводит к повышению активационного барьера, что может быть обусловлено нарушением путей миграции электронов, которое приводит к ухудшению электрохимических характеристик электрода. Кроме того, полученная величина активационного барьера для оптимального по составу электрода PLCO–40GDC ( $E_a = 1.04$  эВ) оказалась ниже в сравнении с композитными катодами на основе  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{LSM})/\text{GDC}$  ( $E_a = 1.36$  эВ) [10] и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3(\text{LSCF})/\text{GDC}$  ( $E_a = 1.65$  эВ) [11].

Кажущиеся энергии активации ( $E_a$ ) обратных величин удельного поляризационного сопротивления ( $1/R_{\eta}$ ) электродных материалов на основе PLCO– $x$ GDC на воздухе, рассчитанные в интервале температур 600...750 °C.

Состав электрода, $x$ – мас. % GDC	$E_a$ , эВ ( $\pm 0.03$ эВ)
0	1.46
20	1.25
30	1.11
40	1.04
50	1.32

Сравнение величины поляризационного сопротивления PLCO–40GDC (0.08 при 700 °C с литературными данными для композитных катодных материалов на основе  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  [4, 5] и  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$  [12], нанесенных на поверхность твердого электролита GDC, показывает, что было достигнуто 5- и 4-кратное улучшение электрохимической производительности границы электрод/электролит соответственно. По сравнению с композитным электродом на основе традиционного LSM удалось достичь снижения поляризационного сопротивления почти на 1 порядок величины [10]. Также следует отметить, что  $R_{\eta}$  для PLCO–40GDC была сопоставима по порядку величины с характеристикой композитного электрода на основе одного из самых перспективных катодных материалов LSCF [10, 13]. Однако различие КТР для твердого электролита GDC ( $12.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [7] и PLCO ( $11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [6] значительно меньше по сравнению с таковым для LSCF ( $17.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [14]. Последнее говорит в пользу лучшей термомеханической стабильности ТОТЭ в случае использования композитных катодов PLCO–40GDC при термоциклировании “нагрев–охлаждение”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композитные электродные материалы PLCO– $x$ GDC ( $x = 20$ –50 мас.%) и изучены их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода. Установлено, что достижение максимальной электрохимической производительности композитного катода PLCO– $x$ GDC реализуется при температуре припекания электродного слоя к поверхности твердого электролита GDC, составляющей 850 °C. Исследование электрохимического поведения композитных электродов PLCO– $x$ GDC показало, что наименьшая величина поляризационного сопротивления достигается для состава, содержащего 40 мас. % GDC. При температуре 700 °C переход от однофазного катода PLCO к композиту PLCO–40GDC обеспечил снижение величины поляризационного сопротивления в 10 раз (от 0.87 ( $x = 0$ ) до 0.08 Ом · см<sup>2</sup> ( $x = 40$ )). Ключевыми параметрами, которые позволили обеспечить заметное улучшение электрокаталитических свойств катодного материала в реакции восстановления кислорода, являлись высокая электропроводность PLCO ( $\sigma(\text{PLCO}) > 100$  См/см при 600°...900 °C), минимальное расхождение в величинах КТР PLCO и твердого электролита GDC (менее 5%), оптимальная температура припекания катодного материала к поверхности твердого электролита с точки зрения отсутствия химического взаимодействия между PLCO и GDC, формирование протяженной ТФГ, что наиболее эффективно реализуется при использовании композитных электродных материалов с массовым содержанием ион-проводящей фазы около 40%. Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать композит PLCO–40GDC в качестве перспективного катодного материала среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 17-08-00831 и № 16-38-00299).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., and Barnett S. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 1602.
2. Kilner J.A., and Burriel M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 365.
3. Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S., Mazo G.N., Istomin S.Ya., and Antipov E.V. Electrochemical characterization of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  cathode for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 18357.
4. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Petukhov D.I., and Mazo G.N. Electrochemical characterization of

- $\text{Pr}_2\text{CuO}_4-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 605, p. 89.
5. Sun C., Li Q., Sun L., Zhao H., and Huo L. Characterization and electrochemical performances of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 2014, vol. 53, p. 65.
  6. Kolchina L.M., Lyskov N.V., Kazakov S.M., Mazo G.N., and Antipov E.V. Drastic change of electrical conductivity in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  by isovalent La doping, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 91993.
  7. Hayashi H., Kanoh M., Quan C.J., Inaba H., Wang S., Dokiya M., and Tagawa H. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, p. 227.
  8. Chiba R., Taguchi H., Komatsu T., Orui H., Nozawa K., and Araiet H. High temperature properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$  as an active layer material for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 197, p. 42.
  9. Suda E., Pacaud B., and Mori M. Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders, *J. Alloys Compd.*, 2006, vol. 408–412, p. 1161.
  10. Murray E.P., and Barnett S.A.  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3-(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-x}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 265.
  11. Murray E.P., Sever M.J. and Barnett S.A. Electrochemical performance of  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_3$  composite cathodes, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, p. 27.
  12. Sun, L.-P., Zhao H., Li Q., Huo L.-H., Viricelle J.-P., and Pijolat C. Study on  $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composite cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 12555.
  13. Dusastre V., and Kilner J.A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, 1999, vol. 126, p. 163.
  14. Ullmann H., Trofimenco N., Tietz F., Stover D., and Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 138, p. 79.