

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 196–200

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 196–200

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

Научная статья

УДК 54.057

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ КАТОДА В КОНТАКТЕ
с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

О. С. Бервицкая¹, В. А. Ичетовкина¹, М. С. Бобро¹, А. Ю. Строева¹, А. В. Кузьмин^{1,2✉}

¹*Вятский государственный университет*

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

²*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Бервицкая Ольга Сергеевна, старший преподаватель, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>
Ичетовкина Виктория Андреевна, магистрант, инженер-лаборант, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Бобро Марк Сергеевич, инженер, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Строева Анна Юрьевна, ведущий научный сотрудник, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, ¹заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ²старший научный сотрудник, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Аннотация. В данной работе цитрат-нитратным методом синтезирован материал $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, методом импеданса изучены его электрохимические характеристики в составе симметричных ячеек в сравнении с модельным Pt электродом в контакте с протон-проводящим электролитом. Показано, что поляризационное сопротивление электрода, изготовленного из исследуемого материала, примерно на два порядка ниже поляризационного сопротивления модельного Pt электрода, на основании чего состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ может быть предложен как перспективный катодный материал для протон-керамических топливных элементов.

Ключевые слова: скандат лантана-стронция, манганит лантана-стронция, перовскит, симметричные ячейки, катодный материал, микроструктура, поляризационное сопротивление

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Бобро М. С., Строева А. Ю., Кузьмин А. В. Электрохимические характеристики $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ катода в контакте с $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ протон-проводящим электролитом // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 196–200. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Electrochemical characteristics of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cathode contacting the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte

O. S. Bervitskaya¹, V. A. Ichetovkina¹, M. S. Bobro¹, A. Yu. Stroeveva¹, A. V. Kuzmin^{1,2✉}

¹*Vyatka State University*

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences*

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Olga S. Bervitskaya, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Victoria A. Ichetovkina, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Mark S. Bobro, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>
Anna Yu. Stroevea, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>
Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Abstract. In this work, the material $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ was synthesized using the citrate-nitrate method. The electrochemical characteristics of the material were studied using impedance spectroscopy on symmetric cells and compared with the model Pt cathode contacting the proton-conducting electrolyte. It was shown that the polarization resistance of the investigated material is approximately two orders lower than that of the model Pt electrode. Based on this, the composition of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ can be proposed as a promising cathodic material for proton ceramic fuel cells.

Keywords: pyrochlores, lanthanum zirconate, combustion method, ultrasonic co-deposition, electrolytes, microstructure

Acknowledgments. This work was financially supported by the Strategic academic leadership programme “Priority-2030”.

For citation: Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Bobro M. S., Stroevea A. Yu., Kuzmin A. V. Electrochemical characteristics of the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ cathode contacting the $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 196–200 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-196-200>, EDN: RPGKHC

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы электрохимические устройства на основе протон-проводящих оксидных материалах находят широкое применение в качестве топливных элементов, электролизеров, газовых сенсоров и др.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (LSS) зарекомендовал себя как перспективный протонпроводящий оксидный электролит за счет высокого уровня химической устойчивости, проводимости и подвижности протонов. При этом существует необходимость поиска новых электродных материалов, которые химически и термически совместимы с электролитом LSS. Допирование В-подрешетки LSS катионами переходных металлов позволяет создавать новые материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью [1], а использование родственных материалов повышает степень соответствия физико-химических свойств между различными функциональными слоями электрохимической ячейки и положительно сказывается на ресурсе ее работы.

Ранее нами было показано [2], что введение ионов марганца в подрешетку скандия способствует повышению общей проводимости в диапазоне допирования

$\text{Mn} > 40$ ат.% относительно Sc-подрешетки. В литературе всесторонне исследованы катодные материалы манганита лантана-стронция (LSM) [3–5]. LSM обладает высокой электропроводностью, но низким кислород-ионным вкладом при температурах 700°C и ниже, вследствие чего его не используют в качестве катода для протонно-керамических топливных элементов.

Авторы [6] показали, что частичное замещение катиона марганца на ионы скандия до 20 ат.% в LSM способствует образованию кислородных вакансий в структуре материала. Материал в виде $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSSM60) в контакте с протон-керамическим электролитом ранее не исследован.

Целью данной работы является изучение электрохимических свойств материала LSSMn60 по отношению к реакции восстановления кислорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез электродного и электролитного материалов

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ синтезирован твердофазным методом при температуре 1450°C . Из полученного порошка прессовали диски

диаметром 12 мм и спекали при 1650°C 10 ч. Относительная плотность полученной керамики, определенная геометрическим методом, выше 95%.

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ синтезирован цитрат-нитратным методом. Методика синтеза подробно описана в работе [2]. Контроль фазового состава полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Количественный анализ катионного состава проводили методом рентгенофлуорисцентной спектроскопии.

Изготовление симметричных ячеек

Суспензию, изготовленную на основе порошка LSSMn60 смешанного в соотношении 1:1 по массе с органическим связующим, наносили на поверхность спеченных таблеток LSS методом окунания. Полученные ячейки сушили на воздухе при комнатной температуре и подвергли отжигу при 1350°C в течение 2 часов. Для сравнения электрохимических характеристик были изготовлены симметричные ячейки с модельным платиновым катодом. Площадь электродной поверхности одной симметричной ячейки составила 0.78 см². Анализ микроструктуры электродного материала проводили методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6510 LV, Япония).

Импедансная спектроскопия

Исследование электрохимических процессов на симметричных ячейках проводили методом импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра PS-20 (SmartStat, Россия). Симметричные ячейки Pt/LSS/Pt и LSSMn60/LSS/LSSMn60 испытывали в атмосфере увлажненного воздуха в диапазоне температур 450–700°C с шагом 50°C в диапазоне частот 3 МГц – 0.01 Гц и амплитудой 10 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма и микрофотографии полученного порошка LSSMn60 представлены на рис. 1.

По результатам РФА видно, что материал однофазный (примесные пики отсутствуют) и изоструктурен LaMnO_3 . Кристаллическая решетка соответствует структуре перовскита с орторомбическими искажениями и пространственной группой Pnma. Размер частиц синтезированного порошка составляет <0.1 мкм. Согласно результатам рентгенофлуорисцентной спектроскопии количественный состав образцов соответствует заданному.

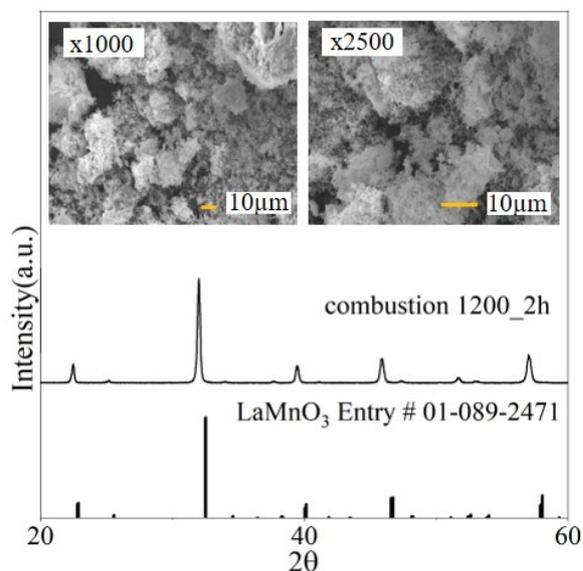


Рис. 1. Рентгенограмма и микрофотография синтезированного порошка LSSMn60 после отжига на 1200°C

Fig. 1. XRD pattern and microphotography of the synthesized LSSMn60 powder annealed at 1200°C

Согласно микрофотографии шлифа симметричной ячейки (рис. 2) видно, что материал катода обладает развитой пористостью, однородным распределением размеров частиц и хорошим контактом с электролитной подложкой. Толщина электродного слоя составила около 90 мкм.

На рис. 2 представлен типичный спектр импеданса симметричной ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60, измеренной при

температуре 450°C. В представленном спектре проведена компенсация сопротивления электролита. При такой температуре годографы электродного импеданса состоят из двух дуг окружности. Начало второй полуокружности наблюдается в низкочастотной области при частоте 10 Гц. Полученные годографы импеданса могут быть описаны двумя цепочками, состоящими из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянного сдвига фаз CPE. Рассчитанные емкости обеих дуг окружности лежат в диапазоне 10^{-5} – 10^{-7} Ф, что характеризует эти процессы как электродные. Сопротивление электрода рассчитывали как сумму сопротивлений двух дуг: $R_p = R_2 + R_3$.

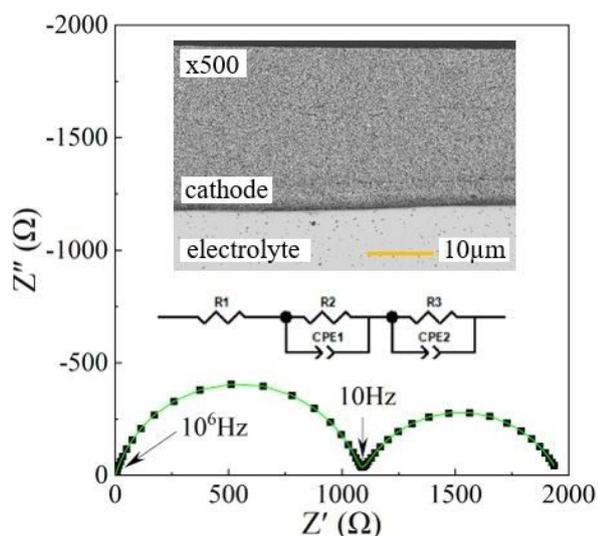


Рис. 2. Годограф импеданса при 450°C, нормированный по электролиту, и РЭМ-изображение поперечного сечения симметричной ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60 (цвет онлайн)

Fig. 2. Impedance hodograph at 450°C normalized to the electrolyte and SEM image of the cross section of the symmetrical LSSMn60/LSS/LSSMn60 cell (color online)

Была проанализирована зависимость величины удельного поляризационного сопротивления (R_η) от температуры (рис. 3), которое определяли как произведение $R_p/2$ и площади поверхности электрода.

Полученная величина R_η для электрода LSSMn60, нанесенного на твердый электролит LSS при 700°C, составляет $1.75 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, что в несколько раз ниже элек-

трода $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ и сопоставимо со значениями R_η композитных электродов LSM-YSZ и LSM-GDC [7].

Полученные значения R_η для электрода LSSMn60 примерно на два порядка ниже R_η для платинового электрода, нанесенного на LSS, что может быть связано с тем, что реакция восстановления кислорода на платиновом электроде возможна только на трехфазной границе Pt/LSS/ O_2 и ограничивается площадью контакта электрод – электролит.

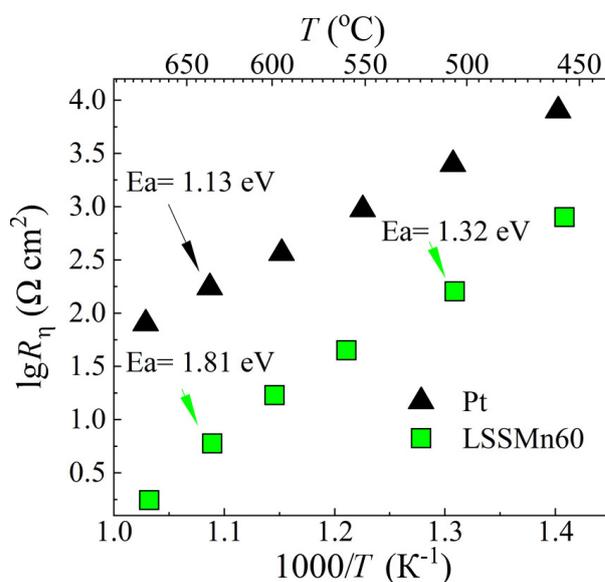


Рис. 3. Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления электродов LSSMn60 и Pt (цвет онлайн)

Fig. 3. The temperature dependence of the specific polarization resistance of LSSMn60 and Pt electrodes (color online)

Рассчитаны кажущиеся энергии активации (E_a) из температурных зависимостей величин обратных R_η как угол наклона прямой в координатах Аррениуса. Значение E_a для ячейки с электродом LSSMn60 в диапазоне температур 450–550°C составляет 1.32 эВ, что ниже, чем у распространенного схожего катодного материала $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ на подложке YSZ ~1.61 эВ [7], но выше для аналогичной ячейки с платиновым электродом 1.13 эВ. Различие в значениях энергии активации электродов LSSMn60 и Pt свидетельствует о разных лимитирующих стадиях восстановления кислорода на этих электро-

дах. Согласно литературным данным [8] величина энергии активации 1.4 эВ может соответствовать стадии переноса заряда к адсорбированному кислороду и его встраиванию в кислородные вакансии электродного материала. В температурном интервале 600–700°C значение энергии активации ячейки LSSMn60/LSS/LSSMn60 увеличивается до ~1.81 эВ, что говорит о смене скоростью-пределяющей стадии при повышении температур. Для детального изучения кинетики катодных процессов в материале LSSMn60 необходимо провести дополнительные исследования в зависимости от парциального давления кислорода.

ВЫВОДЫ

В работе проведено исследование электрохимического поведения электрода

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$, нанесенного методом окунания на поверхность твердого электролита $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ в сравнении с модельным платиновым электродом. Величина поляризационного сопротивления электрода LSSMn60 нанесенного на поверхность LSS, составила $1.75 \pm 0.05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 700°C в атмосфере увлажненного воздуха, что примерно на два порядка ниже поляризационного сопротивления платинового катода. Природа лимитирующих стадий восстановления кислорода на электродах LSSMn60 и платинового различается. Если принимать во внимание низкое поляризационное сопротивление в среднетемпературной области, то электрод LSSMn60 можно рассматривать как перспективный катодный материал для протонпроводящих топливных элементов на основе электролита LSS.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Plekhanov M. S., Kuzmin A. V., Tropin E. S., Korolev D. A., Ananyev M. V. New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes. *J. Power Sources*, 2020, vol. 449, article no. 227476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227476>
2. Bervitskaya O. S., Stroeve A. Y., Ananchenko B. A., Ichetovkina V. A., Kuzmin A. V. Synthesis and Physico-Chemical Properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Ceramic Materials with Mixed Electronic and Ionic Conductivity. *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1134/S1023193524010038>
3. Mizusaki J., Yonemura Y., Kamata H., Ohyama K., Mori N., Takai H., Tagawa H., Dokiya M., Naraya K., Sasamoto T., Inaba H., Hashimoto T. Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 132, pp. 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00662-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00662-7)
4. Jiang S. P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review. *J. Mater. Sci.*, 2008, vol. 43, pp. 6799–6833. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2966-6>
5. Dai H., Yin Y., Li X., Ma C., Che Z., Hua M., Bi L. A new Sc-doped $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, vol. 32, article no. e00409. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00409>
6. Gu H., Zheng Y., Ran R., Shao Z., Jin W., X N., Ahn J. Synthesis and assessment of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ as cathodes for solid-oxide fuel cells on scandium-stabilized zirconia electrolyte. *J. Power Sources*, 2008, vol. 183, pp. 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.053>
7. Murray E. Perry, Barnett S. A. (La, Sr) MnO_3 -(Ce, Gd) O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, iss. 3-4, pp. 265–273. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00871-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00871-2)
8. Lyskov N. V., Mazo G. N., Leonova L. S., Kolchina L. M., Istomin S. Ya., Antipov E. V. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the reduction mechanism in the $\text{Pr}_2\text{CuO}_4/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ system. *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, pp. 747–752. <https://doi.org/10.1134/S1023193513080120>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 30.10.2024
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 30.10.2024; accepted for publication 30.10.2024