

УДК 539.4.015: 666.3

ВПЛИВ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ СИСТЕМИ ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – NiO – CuO

В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, Б. Д. ВАСИЛІВ¹, О. П. ОСТАШ¹,
І. А. ДАНИЛЕНКО², А. В. ШИЛО², В. В. БУРХОВЕЦЬКИЙ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, Київ

Вивчено закономірності зміни мікроструктури, міцності, електропровідності та мікроромеханізму руйнування кераміки 50% (ZrO_2 – $8\text{ mol}\%$ Y_2O_3 – $2\text{ wt}\%$ Al_2O_3) + 50% (NiO – $5\text{ wt}\%$ CuO) і відповідного кермету після відновлення у високотемпературних (600°C) газових сумішах Ar – 5% H_2 і N_2 – 10% H_2 – 5% CO_2 , призначеного для анодів-підкладок твердооксидних паливних комірок. Встановлено, що досліджуваний кермет має вищу міцність і електропровідність, коли температуру прожарювання вихідних порошків знижують з 900°C до 700°C , а температуру їх спікання – з 1450°C до 1400°C . Не виявлено ознак забруднення цього матеріалу сполуками вуглецю і не зафіксовано зниження міцності та електропровідності після його відновлення при 600°C у газовій суміші N_2 – 10% H_2 – 5% CO_2 порівняно з цим процесом у суміші Ar – 5% H_2 .

Ключові слова: кераміка системи ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – NiO – CuO , воденьвмісне середовище, диоксид вуглецю, структура, міцність, електропровідність.

The regularities of changes in microstructure, strength and electrical conductivity, and also fracture micromechanism of 50% (ZrO_2 – $8\text{ mol}\%$ Y_2O_3 – $2\text{ wt}\%$ Al_2O_3) + 50% (NiO – $5\text{ wt}\%$ CuO) ceramics and the corresponding cermet after reduction in high-temperature (600°C) gas mixtures Ar – 5% H_2 and N_2 – 10% H_2 – 5% CO_2 , intended for anodes-substrates of solid oxide fuel cells, have been studied. It is found that the investigated cermet has higher strength and electrical conductivity when the calcination temperature of the source powders is reduced from 900°C to 700°C , and their sintering temperature is reduced from 1450°C to 1400°C . No signs of contamination of this material with carbon compounds, and no decrease in strength and electrical conductivity after its reduction at 600°C in N_2 – 10% H_2 – 5% CO_2 gas mixture are revealed as compared to the material reduced in Ar – 5% H_2 mixture.

Keywords: ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – NiO – CuO ceramics, hydrogenous environment, carbon dioxide, structure, strength, electrical conductivity.

Вступ. Більшість держав світу, особливо технологічно розвинутих, вибрали стратегію інтенсивного розвитку альтернативної енергетики, серед якої важливе місце посідають технології паливних комірок (ПК) – електрохімічних пристроїв для екологічно чистого прямого перетворення хімічної енергії в електричну. Серед різноманітності їх типів найефективніші твердооксидні (ТОПК).

Нікелевий кермет YSZ – Ni на основі оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (YSZ – yttria stabilized zirconia) є чи не найпоширенішим анодним матеріалом для ТОПК завдяки високій каталітичній активності під час окиснення водню, стабільності у відновлювальній атмосфері й термічній сумісності з електролітами на основі ZrO_2 [1]. Він чудово зарекомендував себе у ТОПК, де як паливо

Контактна особа: О. П. ОСТАШ, e-mail: fmidp17@gmail.com

використовують воденьвмісні газові суміші. Однак, коли паливом слугують вуглеводні, нікелевий анод швидко деградує внаслідок відкладення різних модифікацій вуглецю на його поверхні [2].

Усунути цю проблему можна, замінивши в аноді нікель на мідь. Продемонстровано стабільні характеристики керметів системи Cu–CeO₂–YSZ за використання різних видів палива: синтез-газу та CO [3]; метану [4]; етану, бутану, бутену та гексану [5], а також декану, толуолу та дизелю [6]. Оксид CeO₂ додають до складу мідного кермету, щоб поліпшити каталітичні властивості анода [7]. Зауважено, що мідь, порівняно з нікелем, має вищі термодинамічні і кінетичні бар'єри під час дисоціації вуглеводнів (зокрема, метану [8]).

Однак через низьку температуру плавлення CuO (1200...1300°C) важко сформувати аноди на основі міді. Одним із ефективних тут є метод просочування поруватої мембрани з YSZ розчинами нітратів міді та церію та прожарювання отриманого матеріалу при 950°C [9]. Однак під час тривалої експлуатації часточки міді, розподілені в матриці з YSZ, консоліднуються в ізольовані кластери [10], що призводить до втрати когезивної міцності між складниками кермету і суттєвого погіршення як несучої здатності, так і електропровідності анода. Коли ж анод формують порошковим способом (змішування порошоків та подальше їх спікання), за високих (1300...1500°C) температур оксид міді сприяє частковому переходу YSZ у йонно-непровідну моноклінну фазу *m*-ZrO₂ [11], що спричиняє падіння вольтамперних характеристик ТОПК.

Мета цього дослідження – проаналізувати зміну мікроструктури, міцності і електропровідності та мікромеханізму руйнування кераміки системи ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃–NiO–CuO, отриманої за різних температур прожарювання вихідних порошоків і їх спікання, у вихідному стані та після відновлення у воденьвмісному середовищі без та за наявності диоксиду вуглецю.

Матеріал і методика. Вивчали кераміку 50% (ZrO₂–8 mol% Y₂O₃–2 wt.% Al₂O₃) + 50% (NiO–5 wt.% CuO), одержану з нанопорошків розміром 20...32 (ZrO₂) і 50...55 nm (NiO) за раніше розробленою технологією [12–14] після прожарювання при 900 і 700°C, де більші розміри відповідали вищій температурі процесу. При цьому враховували позитивний вплив оксиду Al₂O₃ на механічні властивості керамік [13]. Зразки формували методом двостороннього компактування у металевій пресформі під тиском 50 МПа. Після цього їх спікали за температур 1400 і 1450°C у середовищі аргону. Досліджували чотири варіанти матеріалу (табл. 1).

Таблиця 1. Технологічні режими отримання матеріалів

| № варіанта | Температура прожарювання порошоків, °C | Температура спікання порошоків, °C | Поруватість <i>P</i> , % |
|------------|--|------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 900 | 1450 | 29 |
| 2 | 900 | 1400 | 23 |
| 3 | 700 | 1450 | 18 |
| 4 | 700 | 1400 | 12 |

Серії призматичних зразків керамік розмірами 1×5×25 mm обробляли у спеціальній камері [15]: однократно відновлювали, нагріваючи у вакуумі від 20 до 600°C зі швидкістю 20°C/min, витримуючи у воденьвмісному середовищі (газових сумішах Ar–5% H₂ або N₂–10% H₂–5% CO₂) під тиском 0,15 МПа впродовж 4 h при 600°C і охолоджуючи в аргоні до 20°C зі швидкістю 20°C/min. Режими

нагріву і охолодження забезпечували оптимальні властивості матеріалу з урахуванням негативного впливу водню під час нагріву [15].

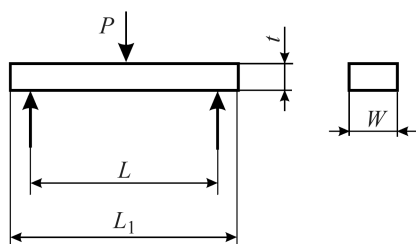


Рис. 1. Геометрія і схема навантаження зразка для випробувань матеріалів на міцність.

Fig. 1. A specimen loading chart for the material strength testing.

Поруватість матеріалу визначали за стандартною методикою [16]. Електропровідність σ вимірювали зондом C2080.1 за чотириточковою схемою [17] у повітрі при 20°C. Структуру матеріалів досліджували на оптичному мікроскопі Neophot 21 і сканувальному електронному Carl Zeiss EVO-40XVP, де також виконували локальний хімічний (SEM EDX), використовуючи спектрометр INCA ENERGY 350, та мікрофрактографічний аналізи зламів зразків. Для рентгенофазового аналізу (XRD) застосовували дифрактометр ДРОН-4.0 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні.

Результати та їх обговорення. Як свідчить рентгенофазовий аналіз, температура спікання не впливає на фазовий склад спечених зразків досліджуваної кераміки (рис. 2): зафіксували кубічні фази $c\text{-ZrO}_2$ (Fm3m) та $c\text{-NiO}$ (Fm3m), але фаз Al_2O_3 та CuO не виявили.

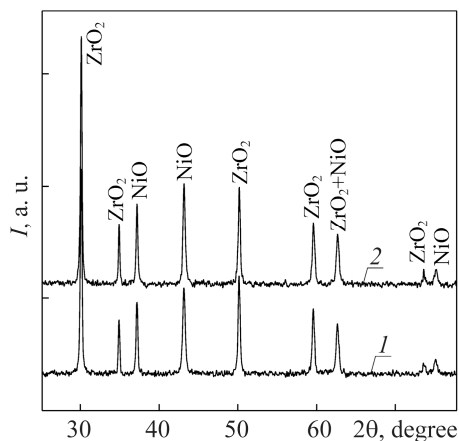


Рис. 2. Дифрактограми матеріалу, отриманого за температури спікання 1400 (лінія 1) і 1450°C (лінія 2).

Fig. 2. XRD patterns for the materials sintered at temperatures of 1400 (line 1) and 1450°C (line 2).

відповідно (рис. 4).

Матеріал варіанта 3 має поруватість біля 18% (близьку до необхідної 20% [18, 19]), а його міцність $\sigma_f = 104$ МПа, що ще задовольняє вимоги до міцності

Випробовували зразки у вихідному і відновленому станах на міцність під згином (рис. 1) у повітрі при 20°C. Характеристику міцності σ_f (в МПа) обчислювали за максимальними значеннями навантаження P_f до руйнування зразка:

$$\sigma_f = \frac{1,5 \cdot P_f \cdot L}{W \cdot t^2},$$

де P_f – прикладене навантаження (N); L – віддаль між опорами (20 mm); W – ширина зразка (5 mm); t – його висота (1 mm).

Поруватість матеріалу визначали за стандартною методикою [16]. Електро-

Однак результати EDX аналізу (рис. 3a і табл. 2) свідчать про збіг зон матеріалу (зерен), що містять оксиди міді та нікелю (наприклад, спектри 1–3), тобто можливе існування твердого розчину Cu^{2+} у ґратці NiO . Також вдалося чітко ідентифікувати зони розташування NiO , CuO та ZrO_2 і концентрації оксиду алюмінію вздовж меж та в об'ємі зерен ZrO_2 (рис. 3b).

Режими прожарювання вихідних порошоків та спікання кераміки впливають на її поруватість (табл. 1), що проявляється у міцності. Залежність міцності кераміки від поруватості (рис. 4) апроксимували функцією $\sigma_f = -4,77P + 184,48$, яка задовільно описує взаємозв'язок між ними за лінійним законом (достовірність апроксимації $R^2 = 0,97$). Висока поруватість керамік варіантів 1 (29%) і 2 (23%) спричиняє їх низьку міцність: 40 і 80 МПа,

($\sigma_f > 100$ MPa) анодних матеріалів ТОПК [20]. Матеріал варіанта 4 володіє поруватістю біля 12%, а його міцність під згином 122 MPa.

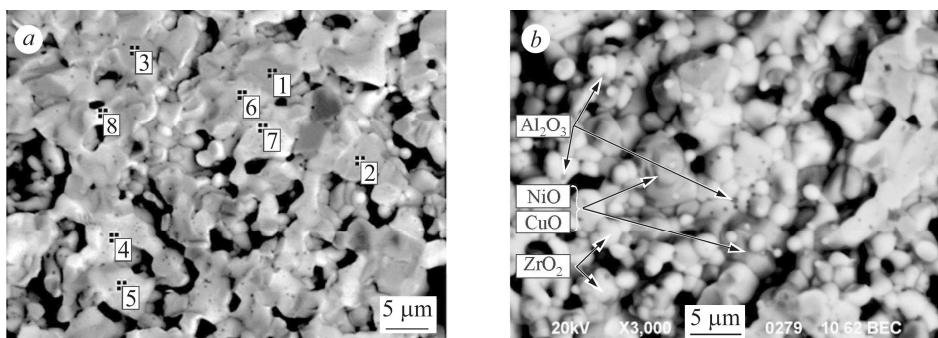


Рис. 3. SEM поверхня руйнування під час EDX аналізу досліджуваного матеріалу (a) та локалізація його оксидних фаз (b).

Fig. 3. SEM fracture surface during EDX analysis of the investigated material (a) and the localization of its oxide phases (b).

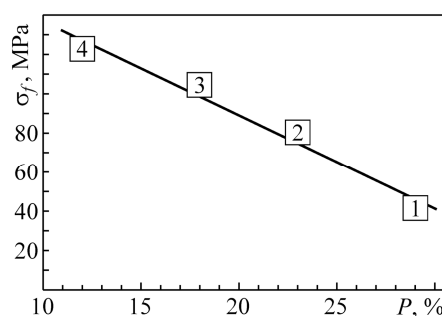
Таблиця 2. Хімічний склад^{*)} матеріалу (wt.%) за результатами локального EDX аналізу

| Номер спектра | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | NiO | CuO | HfO ₂ |
|---------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|
| 1 | 0,97 | 0 | 0,63 | 86,64 | 11,76 | 0 |
| 2 | 1,83 | 0,40 | 0,69 | 86,34 | 10,01 | 0,73 |
| 3 | 3,28 | 0,42 | 0,03 | 85,30 | 10,60 | 0,37 |
| 4 | 81,19 | 11,39 | 0,63 | 4,20 | 0,44 | 2,16 |
| 5 | 80,97 | 10,15 | 1,60 | 4,78 | 0,85 | 1,65 |
| 6 | 80,98 | 11,09 | 0,52 | 5,15 | 0,74 | 1,51 |
| 7 | 77,90 | 11,82 | 2,19 | 6,05 | 1,06 | 0,97 |
| 8 | 77,52 | 10,17 | 0,69 | 8,41 | 1,73 | 1,47 |

^{*)} Розраховували за вмістом оксидів. Номер спектра відповідає точкам на рис. 3а.

Рис. 4. Залежність міцності матеріалу варіантів 1–4 (див. табл. 1) від їх поруватості. Апроксимована функція відображена суцільною лінією.

Fig. 4. Dependence of material strength on its porosity for variants 1–4 (see Table 1). The solid line corresponds to the fitted function.



Після відновлення у високотемпературних (600°C) газових середовищах Ar–5% H₂ і N₂–10% H₂–5% CO₂ матеріали варіантів 1 і 2 за фізико-механічними характеристиками також суттєво поступаються матеріалам варіантів 3 і 4 (рис. 5). Тобто, варіанти 1 і 2 не задовольняють вимоги до міцності анодних матеріалів. Це спричинено впливом поруватості матеріалу, яка змінюється залежно від температур прожарювання вихідних порошоків і спікання кераміки (рис. 4). У результаті значно погіршуються як його несуча здатність, так і електропровідність: піс-

ля відновлення в середовищах Ar–5% H₂ і N₂–10% H₂–5% CO₂ вона у 1,5–2 рази нижча, ніж варіантів 3 і 4.

Кермети варіантів 3 і 4 після відновлення в обох середовищах продемонстрували лише незначне зниження міцності порівняно з вихідною керамікою, а також суттєве зростання електропровідності, особливо після відновлення в суміші N₂–10% H₂–5% CO₂ (рис. 5).

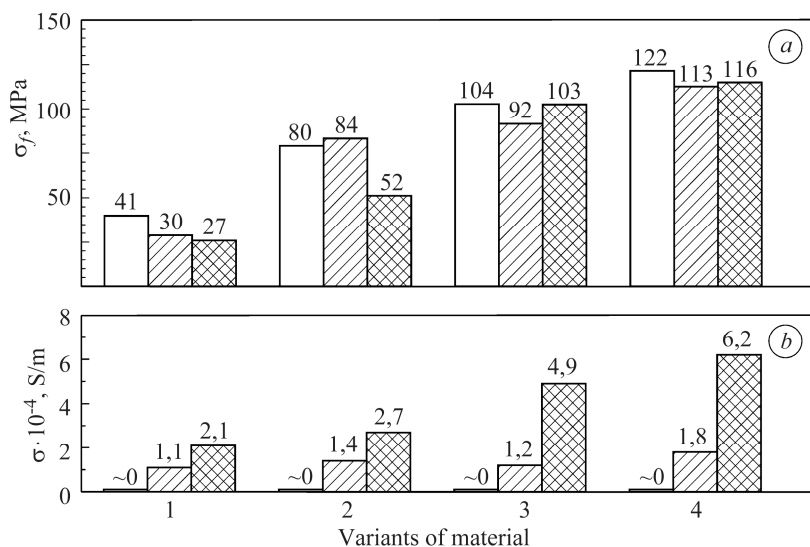


Рис. 5. Міцність σ_f (a) і питома електропровідність σ (b) кераміки варіантів 1–4 (див. табл. 1) у вихідному стані (білі стовпці) та кермету після відновлення у сумішах Ar–5% H₂ (заштриховані) і N₂–10% H₂–5% CO₂ (перехресно заштриховані). Подано усереднені значення характеристик після випробувань не менше трьох зразків.

Fig. 5. Strength σ_f (a) and specific electrical conductivity σ (b) of the investigated ceramics of variants 1–4 (see Table 1) in as-sintered state (white bars) and the cermets after reduction in Ar–5% H₂ mixture (hatched bars) and N₂–10% H₂–5% CO₂ mixture (cross-hatched bars). The average values of the corresponding characteristics of at least three test specimens are given.

За результатами аналізу мікроструктури матеріалу встановили, що зерна NiO/CuO розміром 2...4 μm після відновлення в обох використовуваних газових сумішах мають тонкі облямівки із відновленого нікелю, під час взаємного контакту між якими формується електропровідна мережа кермету, як і в матеріалах системи YSZ–NiO [21, 22]. Дещо підвищує електропровідність фаза CuO з питомою електропровідністю $\sigma = (6,3\text{--}8,6) \cdot 10^4$ S/m [23, 24].

Специфічний вплив відновлення на мікромеханізм руйнування і міцність виявили для матеріалу варіанта 3. Поверхня руйнування зразка у вихідному стані (рис. 6a) має рельєф гладких фасеток внаслідок міжзеренного руйнування матричної фази ZrO₂, а фази NiO/CuO виокремлюються в зламі як дрібненькі часточки розміром 100...300 nm та як агрегати часточок розміром 2...3 μm . Після відновлення в суміші Ar–5% H₂ (рис. 6b), на відміну від вихідного стану, з'являється певна кількість відкольних череззеренних фасеток, а у місцях розташування фази NiO/CuO – гребінці пластичного видовження на поверхні нанопоруватих зерен. Після відновлення в суміші N₂–10% H₂–5% CO₂ (рис. 6c) картина подібна, але кількість череззеренних фасеток і нанопоруватих зерен металеві фази помітно зростає. Такий мішаний мікромеханізм руйнування зумовлює задовільну міцність матеріалу після відновлення, а мережа металеві фази, особливо після відновлення у суміші N₂–10% H₂–5% CO₂, забезпечує підвищену електропровідність

(див. рис. 5). На підставі EDX аналізу поверхні руйнування не зафіксували сегрегацій вуглецю або його сполук уздовж меж чи в тілі зерен цього матеріалу після відновлення у вуглецьвмісній суміші N_2 -10% H_2 -5% CO_2 .

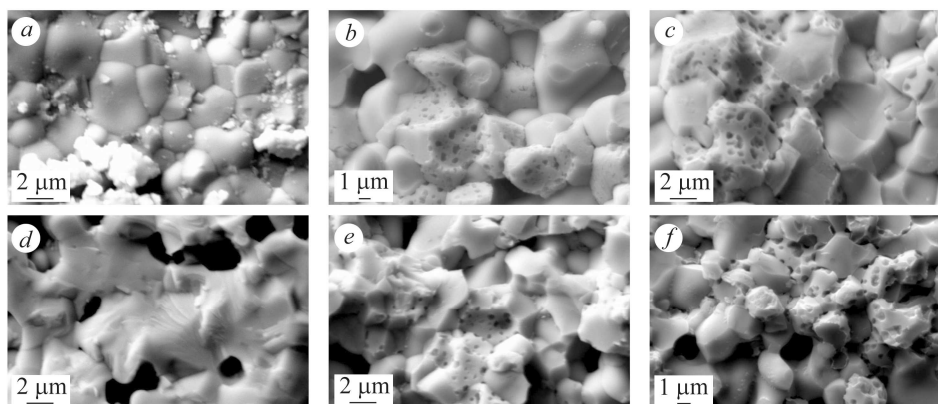


Рис. 6. Мікрофрактограми матеріалів варіантів 3 (a–c) і 4 (d–f) у вихідному стані (a, d) та після відновлення у сумішах Ar -5% H_2 (b, e) і N_2 -10% H_2 -5% CO_2 (c, f).

Fig. 6. Microfractographs of the materials of variant 3 (a–c) and 4 (d–f) in as-sintered state (a, d) and after reduction in mixtures Ar -5% H_2 (b, e) and N_2 -10% H_2 -5% CO_2 (c, f).

Поверхня руйнування найкращого за фізико-механічними характеристиками зразка матеріалу варіанта 4 у вихідному стані (рис. 6d) вкрита переважно фасетками череззеренного відколу як матричної фази ZrO_2 , так і фаз NiO/CuO . Такий механізм руйнування свідчить про відносно високу міцність з'єднання спечених порошоків. Після відновлення цей матеріал руйнується за мішаним мікромеханізмом з переважанням череззеренного відкольного (рис. 6e, f). Слід зауважити, що зниження температури спікання з 1450 до 1400°C зумовлює дрібнішу мікроструктуру і менші відкольні фасетки проти матеріалу варіанта 3, що забезпечує деякий ріст міцності матеріалу варіанта 4 (див. рис. 5). Внаслідок подрібнення нанопоруватої металевої фази (рис. 6f) також зростає електропровідність кермету варіанта 4 (див. рис. 5). EDX аналіз поверхні руйнування не виявив вуглецю у будь-яких його модифікаціях після відновлення матеріалу варіанта 4 у вуглецьвмісній суміші N_2 -10% H_2 -5% CO_2 .

Таким чином, на відміну від кераміки системи 8YSZ–NiO, яка чутлива до негативного впливу “карбюризації” структури на її фізико-механічні характеристики [25], а також відомих керамік інших систем [26, 27], запропонована складу 50% (ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 -2 wt.% Al_2O_3) + 50% (NiO -5 wt.% CuO) не втрачає свої властивості після відновлення у середовищі, яке містить 5% CO_2 (див. рис. 5).

ВИСНОВКИ

Оптимізовано технологічні режими одержання кераміки складу 50% (ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 -2 wt.% Al_2O_3) + 50% (NiO -5 wt.% CuO) за температурою прожарювання порошоків (700°C) та їх спікання (1400°C), що дало можливість отримати дрібнозернисту структуру та підвищені міцність і електропровідність відповідного кермету. Після відновлення у газовій суміші N_2 -10% H_2 -5% CO_2 він не втрачає свої фізико-механічні властивості порівняно з вихідним станом. Проте, щоб застосувати як матеріал анода ТОПК, яка працює, наприклад, на синтез-газі, необхідно підвищити його міцність та електропровідність.

Робота виконана за фінансової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України “Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення”.

1. Zhu W. Z. and Deevi S. C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – **362**. – P. 228–239.
2. Sites for catalysis and electrochemistry in solid oxide fuel cell (SOFC) anode / J. R. Rostrup-Nielsen, J. B. Hansen, S. Helveg, N. Christiansen, A.-K. Jannasch // Appl. Phys. A. – 2006. – **85**. – P. 427–431.
3. Costa-Nunes O., Gorte R. J., and Vohs J. M. Comparison of the performance of Cu–CeO₂–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas // J. Power Sources. – 2005. – **141**. – P. 241–245.
4. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. Methane oxidation / S. Park, R. Craciun, J. M. Vohs, R. J. Gorte // J. Electrochem. Soc. – 1999. – **146**, № 10. – P. 3603–3605.
5. Park S., Gorte R. J., and Vohs J. M. Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell // Appl. Catal. A. – 2000. – **200**, № 1. – P. 55–61.
6. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell / H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte // J. Electrochem. Soc. – 2001. – **148**, № 7. – P. A693–A695.
7. Liu W. and Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity // J. Catal. – 1995. – **153**. – P. 304–307.
8. Galea N. M., Knapp D., and Ziegler T. Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: suggestions for coke reduction // J. Catal. – 2007. – **247**, № 1. – P. 20–33.
9. A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells / R. Craciun, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, C. Wang, W. L. Worrell // J. Electrochem. Soc. – 1999. – **146**, № 11. – P. 4019–4022.
10. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes / S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R. J. Gorte, J. M. Vohs // J. Power Sources. – 2006. – **154**. – P. 42–50.
11. Improvement of the electrochemical properties of novel solid oxide fuel cell anodes, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} and La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5-δ}, using Cu–YSZ-based cermets / J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. T. S. Irvine, P. Núñez // Electrochim. Acta. – 2007. – **52**. – P. 7217–7225.
12. Вплив умов синтезу на структуру та розмір наночастинок оксиду нікелю / Ф. І. Глазунов, І. А. Даніленко, Г. К. Волкова, В. О. Глазунова, Т. Є. Константінова // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – **14**, № 1. – С. 185–189.
13. The peculiarities of structure formation and properties of zirconia-based nanocomposites with addition of Al₂O₃ and NiO / I. Danilenko, G. Lasko, I. Brykhanova, V. Burkhovetski, L. Ahkhovov // Nanoscale Research Letters. – 2017. – 12:125. DOI: 10.1186/s11671-017-1901-7.
14. Effect of Ni/NiO particles on structure and crack propagation in zirconia based composites / I. Danilenko, F. Glazunov, T. Konstantinova, I. Yashchyn, V. Burkhovetski, G. Volkova // Adv. Mater. Letters. – 2014. – **5**, № 8. – P. 465–471.
15. Васильв Б. Д. Підвищення електропровідності матеріалу анода паливної комірки циклічною відновлювально-окиснювальною термічною обробкою // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 2. – С. 117–120.
(Vasylyv B. D. Improvement of the electric conductivity of the material of anode in a fuel cell by the cyclic redox thermal treatment // Materials Science. – 2010. – **46**, № 2. – P. 260–264).
16. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014.
17. ASTM F 43-99. Test methods for resistivity of semiconductor materials. – CA, SEMI, 2005.
18. Podhurska V. and Vasylyv B. Influence of NiO reduction on microstructure and properties of porous Ni–ZrO₂ substrates // Proc. of the 3rd Int. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engng (OMEE-2012), Lviv, Ukraine, September 3–7, 2012.
19. Vasylyv B., Podhurska V., and Ostash O. Preconditioning of the YSZ–NiO fuel cell anode in hydrogenous atmospheres containing water vapor // Nanoscale Research Letters. – 2017. – 12:265. DOI: 10.1186/s11671-017-2038-4.

20. Radovic M. and Lara-Curzio E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen // *Acta Mater.* – 2004. – **52**. – P. 5747–5756.
21. *Effect of a hydrogen sulfide-containing atmosphere on the physical and mechanical properties of solid oxide fuel cell materials* / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. P. Ostash, V. V. Vira // *Springer Proc. in Phys.* – 2018. – **214**. – P. 475–485.
22. *Influence of treatment temperature on microstructure and properties of YSZ–NiO anode materials* / V. Podhurska, B. Vasylyv, O. Ostash, Y. Brodnikovskiy, O. Vasylyev // *Nanoscale Research Letters.* – 2016. – 11:93 DOI: 10.1186/s11671-016-1306-z.
23. Chowdhury F. A., Begum K. S., and Roy A. K. Electrical and optical properties of cupric oxide (CuO) and yttrium oxide (Y₂O₃) // *Nuclear Sci. and Appl.* – 1989. – **16**, № 2 – P. 43–49.
24. Roy B. N. and Wright T. Electrical conductivity in polycrystalline copper oxide thin films // *Crystal Research and Technology.* – 1996. – **31**, № 8. – P. 1039–1044.
25. *Вплив робочого середовища паливних комірок на структуру і фізико-механічні характеристики матеріалів кераміки системи ZrO₂–Y₂O₃–NiO* / Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська, О. П. Остап, І. О. Полішко, Є. М. Бродніковський, С. Е. Іванченко, О. Д. Васильєв // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2020. – **56**, № 1. – С. 21–26.
(*Influence of the working media of fuel cells on the structure and physicochemical characteristics of ceramics of the ZrO₂–Y₂O₃–NiO system* / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. P. Ostash, I. O. Polishko, E. M. Brodnikovskiy, S. E. Ivanchenko, and O. D. Vasylyev // *Materials Science.* – 2020. – **56**, № 1. – P. 15–21. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00391-4>)
26. *Electrochemical performance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.9}M_{0.1}O₃ perovskites as SOFC anodes in CO/CO₂ mixtures* / F. M. Sapountzi, S. Brosda, K. M. Papazisi, S. P. Balomenou, D. Tsiplakides // *J. Appl. Electrochem.* – 2012. – **42**. – P. 727–735.
27. *CeO₂–Co₃O₄–CuO anode for direct utilisation of methane or ethanol in solid oxide fuel cells* / B. Sarruf, J. Hong, R. Steinberger-Wilckens, P. De Miranda // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2018. – **43**. – P. 6340–6351.

Одержано 07.04.2020