

УДК 539.4.015: 666.3

## ВПЛИВ ВІДНОВЛЮВАЛЬНО-ОКИСНЮВАЛЬНОГО ЦИКЛУВАННЯ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-NiO-CuO$

Б. Д. ВАСИЛИВ<sup>1</sup>, В. Я. ПОДГУРСЬКА<sup>1</sup>, О. П. ОСТАШ<sup>1</sup>,  
І. А. ДАНИЛЕНКО<sup>2</sup>, А. В. ШИЛО<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, Київ

Досліджено вплив одноразового відновлення та відновлювально-окиснювального циклування (redox cycling) при 600°C у різних воденьвмісних середовищах без та за наявності діоксиду вуглецю на міцність та електропровідність кераміки системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-NiO-CuO$  за зниженого вмісту  $Y_2O_3$  та різного співвідношення кількості керамічної і металевої фаз. Встановлено, що кермети із різною масовою часткою нікелевої фази після відновлення в чистому водні мають високу електропровідність, що відповідає вимогам до анодних матеріалів, однак, навіть за відсутності об'ємного мікророзтріскування, їх міцність після відновлення знижена у 2 рази. Для досліджених керамік у вихідному стані та керметів після відновлення при 600°C у різних робочих середовищах характерний квазів'язкий мікромеханізм руйнування. Redox-обробка керметів спричиняє незначне підвищення їх електропровідності, але забезпечує їм близьку до вихідної кераміки міцність, тобто є ефективною технологією поліпшення фізико-механічних властивостей Ni-вмісних анодів твердооксидних паливних комірок, у тому числі за наявності в робочому середовищі домішок  $CO_2$ .

**Ключові слова:** кераміка системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-NiO-CuO$ , воденьвмісне середовище, діоксид вуглецю, redox-обробка, міцність, електропровідність.

The effect of one-time reduction and redox cycling at 600°C in different hydrogen-containing environments without and with carbon dioxide on the strength and electrical conductivity of the  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-NiO-CuO$  ceramics at low  $Y_2O_3$  content and different amount of the ceramic and metal phases has been investigated. It is found that cermets with different weight fractions of the nickel phase after reduction in pure hydrogen have high electrical conductivity, which meets the requirements for anode materials. However, even in the absence of bulk microcracking, their strength after reduction is reduced by 2 times. The studied ceramics in the as-sintered state and cermets after reduction at 600°C in different working environments are characterized by a quasi-ductile fracture micromechanism. Redox cycling of these anode materials causes a slight increase in their electrical conductivity, but provides their strength close to the as-sintered ceramics. Thus, it serves as an effective technology to improve the physicochemical properties of Ni-containing solid oxide fuel cell anodes, including the case of the  $CO_2$  impurities presence in working environments.

**Keywords:** ceramics of  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-NiO-CuO$  system, hydrogenous environment, carbon dioxide, redox cycling, strength, electric conductivity.

**Вступ.** Кераміка 8YSZ-NiO є найуживанішим матеріалом для виготовлення анодів-підкладок твердооксидних паливних комірок (ТОПК) – anode-substrates for a solid oxide fuel cell (SOFC), яка після відновлення у воденьвмісному робочому

Контактна особа: О. П. ОСТАШ, e-mail: fmidep17@gmail.com

середовищі має високу міцність та електропровідність [1]. Однак домішки ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  тощо) у цьому середовищі спричиняють експлуатаційну деградацію такого матеріалу [2–6]. Її можна уникнути, замінивши в матеріалі анода частково або повністю нікель на мідь [1, 7–9]. Проте оксид міді сприяє переходу YSZ у йонно-непровідну моноклінну фазу  $m\text{-ZrO}_2$ , що зумовлює зниження вольтамперних характеристик ТОПК [10]. Встановлено [11], що кераміка складу 50% ( $\text{ZrO}_2$ –8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 50% ( $\text{NiO}$ –5 wt.%  $\text{CuO}$ ) після одноразового відновлення при 600°C у газовій суміші  $\text{N}_2$ –10%  $\text{H}_2$ –5%  $\text{CO}_2$  не втрачає свої фізико-механічні властивості порівняно з вихідним станом, але вона потребує підвищення міцності та електропровідності.

Відомо [12, 13], що оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позитивно впливає на механічні властивості керамік. Зменшення вмісту  $\text{Y}_2\text{O}_3$  з 8 до 3..4 mol% в кераміці YSZ–NiO дає змогу також підвищити її міцність і в'язкість руйнування внаслідок зміни кристалічної структури цирконієвої фази з кубічної на тетрагональну, яка за впливу механічних напружень трансформується в моноклінну, що призводить до підвищення механічних характеристик матеріалу [13–17].

Щоб збільшити щільність та стабільність цирконієвої фази, використовують додаткове легування оксидом  $\text{CeO}_2$  [18–20]. Відмічено, що діоксид цирконію, одночасно легований  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  та  $\text{CeO}_2$ , має вищу йонну провідність, кращу стабільність у робочих умовах [18, 19]. Показано [18], що додаток  $\text{CeO}_2$  (> 1 mol%) призводить до очищення меж зерен від шкідливих домішок та поліпшення електрохімічних характеристик матеріалу.

Одним із дієвих способів підвищення міцності та електропровідності NiO-вмісних анодів-підкладок ТОПК є циклічна відновлювально-окиснювальна обробка (redox cycling) за температури 600°C [21–23]. На відміну від відомих результатів негативного впливу redox-циклування при 800...1000°C [21, 23], під час запропонованої обробки при 600°C змінюється механізм окиснення нікелевої фази (від кінетичного до дифузійного), нікелева фаза подрібнюється, знижуються залишкові напруження II роду, мікромеханізм руйнування стає мішаним з елементами локального в'язкого руйнування, що зумовлює підвищення фізико-механічних характеристик кермету [23]. Відомо також, що вони суттєво залежать від вмісту нікелевої фази [1, 24], при цьому він протилежно впливає на міцність і електропровідність кермету [24].

Мета роботи – порівняти вплив одноразового відновлення та redox-обробки при 600°C у різних воденьвмісних середовищах без та за наявності діоксиду вуглецю на міцність та електропровідність кераміки системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ –NiO–CuO за зниженого вмісту  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та різного співвідношення кількості керамічної і металеві фаз.

**Матеріал і методика.** Вивчали кераміки 50% ( $\text{ZrO}_2$ –4 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –2 mol%  $\text{CeO}_2$ –2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 50% ( $\text{NiO}$ –5 wt.%  $\text{CuO}$ ) – матеріал № 1 та 45% ( $\text{ZrO}_2$ –4 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –2 mol%  $\text{CeO}_2$ –2 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) + 55% ( $\text{NiO}$ –5 wt.%  $\text{CuO}$ ) – матеріал № 2, які одержані з нанопорошків розміром 20...32 ( $\text{ZrO}_2$ ) і 150...300 nm (NiO) за раніше розробленою технологією [11] після їх прожарювання при 700°C. Дискові зразки  $\varnothing$  24 mm і завтовшки 1,5 mm формували методом двостороннього компактування у металевій пресформі під тиском 50 МПа. Після цього їх спікали за температури 1400°C у середовищі аргону.

Властивості матеріалів вивчали у вихідному стані, після одноразового відновлення при 600°C упродовж 4 h у чистому (99,9%) водні (варіант I), у суміші газів  $\text{Ar}$ –5 vol%  $\text{H}_2$  (варіант II) і  $\text{N}_2$ –10 vol%  $\text{H}_2$ –5 vol%  $\text{CO}_2$  (варіант III), а також після 5 cycles redox-обробки при 600°C [22] у суміші газів  $\text{N}_2$ –10 vol%  $\text{H}_2$ –5 vol%  $\text{CO}_2$  (варіант IV).

Поруватість матеріалу визначали за стандартною методикою [25]. Характеристику міцності  $\sigma_f$  встановлювали у повітрі при 20°C в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою “кільце–кільце” [26]. Електропровідність  $\sigma$  вимірювали зондом С2080.1 за чотириточковою схемою [27] у повітрі при 20°C. Мікрофрактографічний аналіз зламів зразків здійснювали на сканувальному електронному мікроскопі Carl Zeiss EVO-40XVP.

**Результати та їх обговорення.** У вихідному стані матеріал № 1 має дещо нижчу поруватість порівняно з № 2 (див. таблицю). В обох матеріалах вона зростає після одноразового відновлення, особливо у чистому водні (варіант I), та redox-обробки, при цьому вона більша в матеріалі № 2 проти № 1. Це пов'язано з тим, що під час відновлення у нікелевій фазі додатково формуються мікропори [28, 29], а її вміст в матеріалі № 2 вищий. Загалом поруватість змінюється несуттєво і є в межах, регламентованих для анодних матеріалів.

#### Порівняння поруватості досліджуваних керамік у вихідному стані та після різних варіантів їх відновлення

Обробка	Вихідний стан (as-sintered)		Варіанти відновлення							
			I		II		III		IV	
			Одноразове				Redox			
№ матеріалу	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Поруватість, %	21	25	29	34	25	–	24	26	23	27

**Примітка:** подано усереднені результати вимірювань не менше трьох зразків.

Матеріал № 1 у вихідному стані в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою “кільце–кільце”, яка забезпечує один з найжорсткіших способів навантаження зразків, має відносно високу міцність  $\sigma_f = 70$  МПа (рис. 1а), співмірну зі встановленою для кераміки 8YSZ–NiO [26]. Тому, порівнюючи міцність різних анодних матеріалів, треба враховувати її залежність від схеми випробувань. За наближеною оцінкою співвідношення руйнівальних напружень  $\sigma_f$ , визначених за біаксиального згину дискових зразків за схемами “кільце–кільце” (спосіб 1) та “кулька–кульки” (спосіб 2), а також одновісного згину призматичних зразків (спосіб 3), є таке:  $\sigma_f^1/\sigma_f^3/\sigma_f^2=1/2,5/3,5$ .

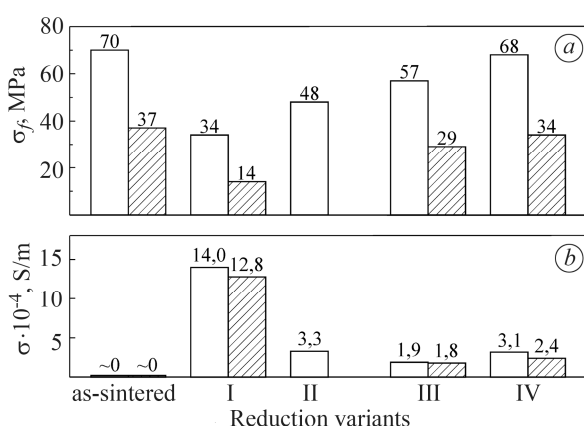


Рис. 1. Міцність  $\sigma_f$  (а) і питома електропровідність  $\sigma$  (б) матеріалів № 1 (білі стовпці) та № 2 (заштриховані) у вихідному стані та після різних варіантів відновлення. Подано усереднені значення характеристик за випробувань не менше трьох зразків.

Fig. 1. Strength  $\sigma_f$  (a) and specific electrical conductivity  $\sigma$  (b) of the materials № 1 (white bars) and № 2 (hatched bars) in as-sintered state and after various reduction variants. The average values of the corresponding characteristics of at least three test specimens are given.

Після відновлення у чистому водні міцність цього матеріалу знижується у 2 рази (варіант I на рис. 1а), що є традиційним для керметів системи YSZ–Ni внаслідок деградації нікелевої фази [29, 30]. Тому логічно, що за зменшення вмісту водню (до 5%) у робочому середовищі це зниження суттєво менше (варіант II). Оптимістичним є результат випробувань за варіантом III, коли попри збільшення вмісту водню (до 10%) та наявність діоксиду вуглецю міцність матеріалу № 1 зростає. Проте найважливішим є результат випробувань цього матеріалу після redox-обробки (варіант IV), коли міцність кермету практично така ж, як вихідної кераміки. Це свідчить про дві важливі особливості: як і раніше для керметів системи 8YSZ–Ni [22, 23], застосування такої обробки для керметів системи 4YSZ–Ni(Cu) є ефективною технологією підвищення їх механічних характеристик; кермети цієї системи є перспективними для використання як анодний матеріал ТОПК за наявності в робочому середовищі домішок CO<sub>2</sub>.

Мікрофрактографічний аналіз показав, що матеріал № 1 у вихідному стані руйнується за мішаним крихко-в'язким мікромеханізмом (рис. 2а), на відміну від переважно крихкого для керамік 8YSZ–NiO [5, 11]. Після відновлення в зламах зафіксовано зростання частки ділянок з квазів'язким руйнуванням (рис. 2b–e), особливо після відновлення у чистому водні (рис. 2b). Тут практично відсутнє вторинне мікротріскування, характерне для кермету системи 8YSZ–Ni [5, 23]. Наведені мікрофрактограми також свідчать про зростання поруватості матеріалу після відновлення (рис. 2а проти рис. 2b–e).

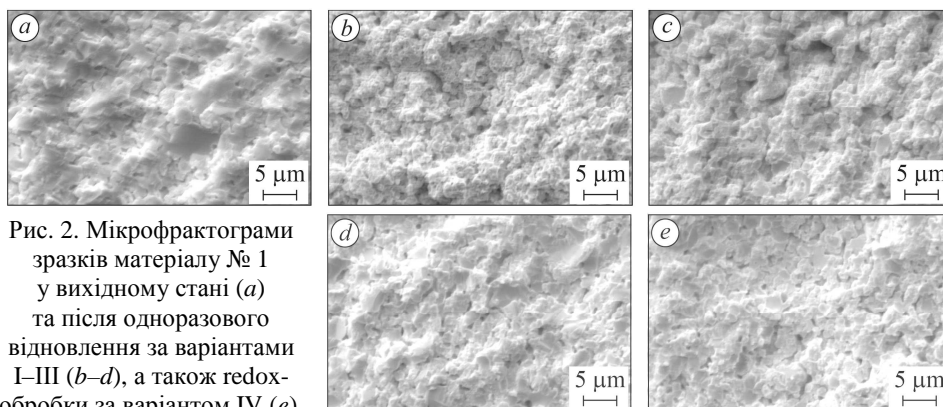


Рис. 2. Мікрофрактограми зразків матеріалу № 1 у вихідному стані (а) та після одноразового відновлення за варіантами I–III (b–d), а також redox-обробки за варіантом IV (e).

Fig. 2. Microfractographs of specimens of the material № 1 in as-sintered state (a) and after one-time reduction according to variants I–III (b–d), and also after redox cycling according to variant IV (e).

Для матеріалу № 2 отримано подібну до матеріалу № 1 закономірність зміни його міцності (рис. 1а, заштриховані стовпці), що підтверджує реалізація аналогічних мікромеханізмів руйнування для матеріалу № 2 у вихідному і відновленому станах (рис. 3 проти рис. 2). Проте за значеннями характеристики міцності  $\sigma_f$  матеріал № 2 помітно (у 2 рази) поступається матеріалу № 1 (див. рис. 1а). Частково це може бути через дещо вищу його поруватість. Але це мабуть свідчить про перевагу системи (50% ZrO<sub>2</sub>–50% NiO) проти (45% ZrO<sub>2</sub>–55% NiO). Очевидно, що для вивчення матеріалознавчих аспектів отриманих закономірностей зміни механічних властивостей матеріалів № 1 і 2, зокрема впливу зниження вмісту Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та наявності оксидів CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і CuO з урахуванням дії робочого середовища, додатково потрібні результати мікроструктурних і рентгенофазових досліджень цих матеріалів.

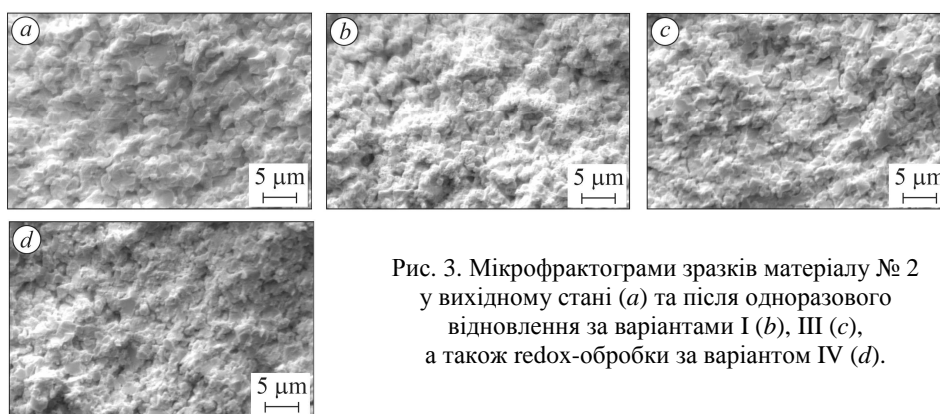


Рис. 3. Мікрофрактограми зразків матеріалу № 2 у вихідному стані (а) та після одноразового відновлення за варіантами I (b), III (c), а також redox-обробки за варіантом IV (d).

Fig. 3. Microfractographs of specimens of the material № 2 in as-sintered state (a) and after one-time reduction according to variants I (b), III (c), and also after redox cycling according to variant IV (d).

Стосовно зміни електропровідності досліджуваних анодних матеріалів відзначимо таке. Відомо [23, 24], що після відновлення у чистому водні традиційної кераміки 8YSZ–NiO її електропровідність катастрофічно знижується внаслідок значного мікророзтріскування в об'ємі кермету. Для керметів № 1 і 2 зафіксовано протилежну картину (див. рис. 1b) – маємо найвищі значення  $\sigma > 10^5$  S/m, що відповідає вимогам до анодних матеріалів. При цьому мікророзтріскування в об'ємі матеріалів практично відсутнє (рис. 2b і рис. 3b). Але для варіантів II–IV електропровідність цих керметів стрімко знижується. Redox-обробка, яка спричиняє зростання електропровідності керметів системи 8YSZ–Ni [22, 23], тут незначно покращує ситуацію. Це, мабуть, не є результатом впливу домішок CO<sub>2</sub> в робочому середовищі, оскільки значення  $\sigma$  для варіантів відновлення II та III і IV є близькими. Отриманий результат потребує додаткових досліджень.

#### ВИСНОВКИ

Встановлено, що кераміка системи 50%(ZrO<sub>2</sub>–4 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2 mol% CeO<sub>2</sub>–2 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + 50%(NiO–5wt.% CuO) має високу міцність в умовах біаксиального згину внаслідок часткової реалізації квазів'язкого мікромеханізму руйнування. Порівняно з її вихідним станом, міцність відповідного кермету після одноразового відновлення суттєво знижується: сильніше (у 2 рази) після витримки при 600°C у чистому водні і слабше (у ~1,4 рази) після витримки в газовій суміші N<sub>2</sub>–10% H<sub>2</sub>–5% CO<sub>2</sub>. Проте після redox-обробки, незважаючи на присутність в робочому середовищі діоксиду вуглецю, міцність кермету практично відповідає отриманій для кераміки у вихідному стані. Це підтверджує ефективність застосування запропонованої redox-обробки анодних матеріалів ТОПК та нечутливість цієї кераміки до негативного впливу домішок CO<sub>2</sub>, зафіксованого для кераміки 8YSZ–NiO. Зміна співвідношення часток керамічної і металевої фаз з 50/50 на 45/55 призводить до зниження у 2 рази міцності цього матеріалу як у вихідному стані, так і після відновлення. Отримані закономірності механічної поведінки, а також неоднозначна зміна електропровідності досліджених керметів, коли вона найвища після витримки у чистому водні і суттєво нижча після redox-обробки, потребують додаткових досліджень, зокрема з використанням мікроструктурного і рентгенофазового аналізів різних станів досліджуваних керамік і керметів.

*Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України за проєктом № 2020.02/0301 “Розроблення нових функціональних матеріалів для потреб водневої енергетики”.*

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, and A.-K. Jannasch // Appl. Phys. A. – 2006. – **85**. – P. 427–431.
3. Recent progress in metal-ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: A review / H. A. Shabri, M. H. D. Othman, M. A. Mohamed, T. A. Kurniawan, and S. M. Jamil // Fuel Proc. Techn. – 2021. – **212**. – P. 106626.
4. Vasylyv B., Podhurska V., and Ostash O. Preconditioning of the YSZ-NiO fuel cell anode in hydrogenous atmospheres containing water vapor // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – **12**. – 265 p. DOI: 10.1186/s11671-017-2038-4.
5. Influence of the working media of fuel cells on the structure and physicochemical characteristics of ceramics of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -NiO system / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. P. Ostash, I. O. Polishko, E. M. Brodnikovs'kyi, S. E. Ivanchenko, O. D. Vasyly'ev // Materials Science. – 2020. – **56**, № 1. – P. 15–21.
6. Jiao Z., Shikazono N., and Kasagie N. Study on degradation of solid oxide fuel cell with pure Ni anode // ECS Transactions. – 2011. – **35**, № 1. – P. 1735–1742.
7. Costa-Nunes O., Gorte R. J., and Vohs J. M. Comparison of the performance of Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H<sub>2</sub>, CO, and syngas // J. Power Sources. – 2005. – **141**. – P. 241–245.
8. CeO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CuO anode for direct utilisation of methane or ethanol in solid oxide fuel cells / B. Sarruf, J. Hong, R. Steinberger-Wilckens, and P. De Miranda // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – **43**. – P. 6340–6351.
9. Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels / B. J. M. Sarruf, J.-E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, and P. E. V. de Miranda // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – **45**, № 8. – P. 5297–5308.
10. Improvement of the electrochemical properties of novel solid oxide fuel cell anodes, La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>4</sub>Sr<sub>8</sub>Ti<sub>11</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>O<sub>37.5-δ</sub>, using Cu-YSZ-based cermets / J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. T. S. Irvine, and P. Núñez // Electrochim. Acta. – 2007. – **52**. – P. 7217–7225.
11. Вплив відновлювального середовища на структуру і фізико-механічні властивості кераміки системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ -NiO-CuO / В. Я. Подгурська, Б. Д. Василів, О. П. Осташ, І. А. Даніленко, А. В. Шило, В. В. Бурховецький // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – **56**, № 6. – С. 108–115.
12. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia / S. Schneider, R. Begand, C. Kriegel, W. Glien, and T. Oberbach // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – **91**. – P. 3613–3618.
13. Influence of preaging temperature on the indentation strength of 3Y-TZP aged in ambient atmosphere / K.-W. Jeong, J.-S. Han, G.-U. Yang, and D.-J. Kim // Materials. – 2021. – **14** (11). – 2767 p.
14. Goutianos S., Frandsen H. L., and Sorensen B. F. Fracture properties of nickel-based anodes for solid oxide fuel cells // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – **30**. – P. 3173–3179.
15. Improving the fracture toughness of stabilized zirconia-based solid oxide cells fuel electrode supports: Effects of type and concentration of stabilizer(s) / P. Khajavi, P. V. Hendriksen, J. Chavalier, L. Gremilland, and H. L. Frandsen // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – **40**. – P. 5670–5682. DOI:org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.042.
16. Kumar A., Kumar P., and Dhaliwal A. S. Structural studies of zirconia and yttria doped zirconia for analysing it phase stabilization criteria // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng. – 2021. – **1033**. – 012052 p.
17. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and sintering temperature on mechanical properties and translucence of zirconia dental ceramics with different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content / M. F. R. P. Alves, S. Ribeiro, P. A. Suzuki, K. Strecker, and Claudinei dos Santos // Materials Research. – 2021. – **24**, № 2. – P. e20200402.
18. Structure and impedance of ZrO<sub>2</sub> doped with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> / Zhenwei Wang, Mojie Cheng, Zhonghe Bi, Yonglai Dong, Huamin Zhang, Jing Zhang, and Zhaochi Feng, Can Li // Materials Letters. – 2005. – **59**. – P. 2579–2582.
19. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO<sub>2</sub> SOFC anode for ethanol internal reforming / A. A. A. da Silva, N. Bion, F. Epron, S. Baraka, F. C. Fonseca, R. C. Ra-

- belo-Neto, L. V. Mattos, F. B. Noronha // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2017. – **206**. – P. 626–641.
20. *Studies of nickel/samarium-doped ceria for catalytic partial oxidation of methane and effect of oxygen vacancy* / A. C. Chien, N. J. Ye, C.-W. Huang, and I-H. Tseng // *Catalysts*. – 2021. – **11**. – P. 731.
21. *Faes A., Hessler-Wyser A., and Zryd A. A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode* // *Membranes*. – 2012. – **2**. – P. 585–664.
22. *Патент України № 78992. Спосіб обробки NiO-вмісних анодів твердооксидної паливної комірки* / Б. Д. Василів, О. П. Осташ, В. Я. Подгурська, О. Д. Васильєв. – Опубл. 10.04.13; Бюл. № 7.
23. *Influence of the temperature of redox cycling on the structure and physicochemical properties of YSZ–NiO ceramics* / O. P. Ostash, B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurs'ka, O. D. Vasyly'ev, E. M. Brodnikovs'kyi // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 4. – P. 571–577.
24. *Properties and microstructure of NiO/SDC materials for SOFC anode applications* / J. Cheng, L. Deng, B. Zhang, P. Shi, and G. Meng // *Rare Metals*. – 2007. – **26**, № 2. – P. 110–117.
25. *ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения*. – М.: Стандаргинформ, 2014.
26. *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 Mat*. – 2004. – **52**. – P. 5747–5756.
27. *ASTM F 43-99. Test methods for resistivity of semiconductor materials*. – CA, SEMI, 2005.
28. *Ni–GDC and Ni–YSZ electrodes operated in solid oxide electrolysis and fuel cell modes* / A. Sciazko, T. Shimura, Y. Komatsu, and N. Shikazono // *J. Thermal Sci. and Techn.* – 2021. – **16**, № 1. – P. JTST0013.
29. *Podhurska V. Ya. and Vasylyv B. D. Influence of NiO reduction on microstructure and properties of porous Ni-ZrO<sub>2</sub> substrates* // *Proc. OMEE-2012 (Lviv, 3–7 September 2012)*. – Lviv, 2012. – P. 293–294.
30. *Brus G., Iwai H., and Szmyd J. S. An anisotropic microstructure evolution in a solid oxide fuel cell anode* // *Nanoscale Research Letters*. – 2020. – **15**. – <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3226-1>

Одержано 14.06.2021