www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 67, 1, (2015), 27-36

Tetragonalny dwutlenek cyrkonu w układzie 3Y-TZP/Al_2O_3 jako elektrolit stały dla średniotemperaturowych ogniw paliwowych typu IT-SOFC

Katarzyna Obal*, Tomasz Brylewski, Anna Adamczyk, Zbigniew Pędzich, Mieczysław Rękas**

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: * obal@agh.edu.pl; ** brylew@agh.edu.pl

Streszczenie

Niniejsza praca obejmuje otrzymywanie oraz badania właściwości fizykochemicznych tetragonalnego dwutlenku cyrkonu w układzie 3Y-TZP/Al_2O_3 jako elektrolitu stałego do średniotemperaturowych ogniw paliwowych typu IT-SOFC. Syntezę proszku roztworu stałego Y_2O_3-ZrO_2 zawierającego 3% mol. Y_2O_3 (3-YSZ), o strukturze tetragonalnej, przeprowadzono metodą współstrącania-kalcynacji. W wyniku: impregnacji proszku 3-YSZ roztworem azotanu glinu, zagęszczania, a następnie spiekania w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu uzyskano serię tetragonalnych odmian dwutlenku cyrkonu zawierających 0,35%, 0,5% i 0,75% mol. Al_2O_3. Charakterystykę fizykochemiczną gęstych polikrystalicznych spieków przeprowadzono przy pomocy metod XRD, SEM-EDS i EIS. W wyniku zmian strukturalnych i mikrostrukturalnych wywołanych zastąpieniem jednofazowego materiału 3Y-TZP układem 3Y-TZP/Al_2O_3, zawierającym oprócz fazy tetragonalnej niewielką ilość fazy jednoskośnej, uzyskano istotną poprawę przewodnictwa elektrycznego po granicach ziaren w temperaturach poniżej 873 K przy nieznacznym pogorszeniu przewodnictwa wnętrza ziaren.
Słowa kluczowe: IT-SOFC, 3-YSZ, TZP, elektrolit stały, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

TETRAGONAL ZIRCONIA IN THE 3Y-TZP/Al_2O_3 SYSTEM AS A SOLID ELECTROLYTE FOR INTERMEDIATE-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS (IT-SOFC)

The presented work describes a procedure used to obtain tetragonal zirconia in the 3Y-TZP/Al_2O_3 system and a study of its physicochemical properties, focusing on its potential application as a solid electrolyte in the intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). A 3-YSZ powder was obtained from the Y_2O_3-ZrO_2 solid solution of the tetragonal structure containing 3 mol.% Y_2O_3 by means of the co-precipitation-calcination method. After impregnation of the powder with an aluminum nitrite solution followed by pressing and 2 h sintering at 1773 K in air, a number of 3Y-TZP/Al_2O_3 materials were obtained, containing 0.35 mol.%, 0.5 mol.% and 0.75 mol.% Al_2O_3. Physicochemical properties of these polycrystalline materials were investigated using XRD, SEM-EDS, and EIS. As a result of structural and microstructural changes induced by replacing the single-phase 3Y-TZP material with the 3Y-TZP/Al_2O_3 system containing a small contribution of the monoclinic phase in addition to the tetragonal phase, a significant improvement in the electrical conductivity across grain boundaries was observed at temperatures below 873 K, with an associated slight decrease in the conductivity of the grain interior.
Keywords: IT-SOFC, 3-YSZ, TZP, Solid electrolyte, Electrochemical Impedance Spectroscopy

1. Wprowadzenie

Spalając wodór lub metan uzyskuje się energię cieplną, którą można zamienić w energię elektryczną, stosując w tym celu turbinę sprzężoną z generatorem prądu. Efektywność wytworzonej w ten sposób energii elektrycznej jest jednak o około połowę mniejsza, niż przy utlenianiu wodoru lub metanu w ogniwie paliwowym. Duże szanse na upowszechnienie mają stałotlenkowe ogniwa paliwowe SOFC (ang. *solid oxide fuel cell*) w układzie planarnym, z uwagi na możliwość prostego łączenia pojedynczych komórek w stosy o mocy kilkudziesięciu kilowatów. Taka moc jest wystarczająca dla zaspokojenia potrzeb przeciętnego gospodarstwa domowego w energię elektryczną.

Jednym z kluczowych elementów takiego ogniwa jest elektrolit stały, którego głównym zadaniem jest przewodzenie jonów pomiędzy katodą i anodą. Celem strategicznym wielu instytucji zajmujących się energetyką wodorową jest opracowanie technologii wytwarzania średniotemperaturowych ogniw paliwowych IT-SOFC (ang. *intermediate temperature solid oxide fuel cell*), które będą w stanie pracować z dużą wydajnością w temperaturze między 773 K a 1073 K. Jednym z kierunków rozwoju jest poprawa właściwości transportowych elektrolitu na bazie dwutlenku cyrkonu poprzez jego domieszkowanie. Wykazano, że wprowadzenie skandu w ilości 11% mol. do sieci krystalicznej dwutlenku cyrkonu istotnie podwyższa przewodnictwo elektryczne elektrolitu jonowego ScSZ (ang. *scandia stabilized zirconia)* do wartości 0,15 $S \cdot cm^{-1}$ w 1073 K [1], co jest bliskie wartości prze-

wodnictwa całkowicie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu o strukturze regularnej C-YSZ (ang. *cubic yttrium stabilized zirconia*) w temperaturze 1273 . Zastosowanie elektrolitu CeO_2 również stwarza szansę na obniżenie temperatury pracy ogniw. Elektrolity stałe o składach $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_2$, tzw. SDC (ang. *samaria doped ceria*) [2] i $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$, tzw. GDC (ang. *gadolinium doped ceria*) [3] wykazują przewodnictwo jonowe rzędu 10^{-1} S·cm^{-1} w 1073 K. Ważną zaletą tych elektrolitów, w porównaniu do C-YSZ, jest ich kompatybilność chemiczna i termiczna z nową generacją materiałów katodowych $LaMO_3$ (M = Mn, Co, Fe, Ni) o strukturze perowskitu oraz bardzo dobrze dopasowany współczynnik rozszerzalności termicznej ze współczynnikiem rozszerzalności interkonektorów wykonanych ze stali ferrytycznych FSS (ang. *ferritic stainless steel)* [4]. Do chwili obecnej ograniczone zastosowanie materiałów ScSZ, SDC czy GDC łączy się z występowaniem widocznej składowej elektronowej przewodnictwa przy niskim ciśnieniu parcjalnym tlenu oraz z procesami starzenia w wysokich temperaturach, jak również z ich wysoką ceną. Wyjściem z tej sytuacji może być zmniejszenie grubości (150 μm) elektrolitu C-YSZ, tradycyjnie stosowanego w wysokotemperaturowych ogniwach SOFC z suportem elektrolitowym ESC (ang. *electrolyte supported cell*) do grubości około 1 μm w przypadku ogniw o suporcie interkonektora ISFC (ang. *interconnect supported fuel cell*) poprzez jego zastąpienie tworzywem na bazie częściowo stabilizowanego (dodatkiem 3% mol. Y_2O_3) dwutlenku cyrkonu o strukturze tetragonalnej 3Y-TZP (ang. *tetragonal zirconia polycrystals*).

Przesłanką do podjęcia próby zastosowania tworzywa 3Y-TZP jako elektrolitu do ogniw IT-SOFC jest nie tylko znacznie lepsza jego wytrzymałość mechaniczna i odporność na wstrząsy cieplne, ale także niższa energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego, a co za tym idzie wyższe przewodnictwo elektryczne w porównaniu z C-YSZ w temperaturach poniżej 973 K. Z dotychczasowych badań wynika, że poniżej tej temperatury przewodnictwo wnętrza ziaren 3Y-TZP jest wyższe niż C-YSZ [5]. Niemniej całkowite przewodnictwo tworzywa polikrystalicznego 3Y-TZP jest niższe z powodu wysokiej rezystywności granic międzyziarnowych. W literaturze przedmiotu to zjawisko jest określane jako efekt blokujący [5]. Wskutek segregacji w tym obszarze zanieczyszczeń, głównie dwutlenku krzemu, tworzy się cienka izolacyjna warstwa, która w konsekwencji utrudnia migrację jonów tlenowych wzdłuż granic międzyziarnowych [6]. Stwierdzono, że dodatek Al_2O_3 powyżej jego granicy rozpuszczalności w tworzywie 3Y-TZP działa jak "wymiatacz" (ang. *scavanger*) związków krzemu [6, 7]. Usuwanie krzemionki z granic międzyziarnowych polega na wiązaniu jej z tlenkiem glinu w kierunku utworzenia produktu w postaci mulitu zgodnie z niżej podanym równaniem zaproponowanym przez Butlera i Drennana [8]:

$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} \qquad (1)$$

Konsekwencją przebiegu tej reakcji jest wzrost przewodności po granicach ziaren [9]. Natomiast, przy zawartościach tlenku glinu nie przekraczających granicy rozpuszczalności obserwuje się jego niewielki negatywny wpływ na przewodność wnętrza ziaren oraz istotny, także negatywny wpływ na przewodność po granicach ziaren w tworzywie 3Y-TZP [10, 11]. Tłumaczy się to spadkiem koncentracji wakancji tlenowych w warstwie ładunku przestrzennego wskutek wzrostu bariery Schottky'ego, która efektywnie podnosi wartość energii aktywacji przewodnictwa w obszarach ładunku przestrzennego [12]. Dotychczasowe wyniki badań na temat wpływu dodatku Al_2O_3 na przewodnictwo elektryczne tworzyw 3Y-TZP są w wielu przypadkach sprzeczne. Niektórzy autorzy wskazują na wzrost przewodnictwa [13], inni zaś na jego pogorszenie [14]. Według Guo i in. [14] jony glinu pochodzące z Al_2O_3 tworzą kompleksy defektowe z wakancjami tlenowymi 3Y-TZP modyfikując bariery Schottky'ego na granicach międzyziarnowych. Biorąc pod uwagę powyższe, efekt dodatku tlenku glinu na charakter zmian przewodnictwa wydaje się być zależny zarówno od stężenia tlenku glinu, jak i sposobu otrzymania tetragonalnej odmiany dwutlenku cyrkonu w układzie 3Y-TZP/Al_2O_3. Wpływ obecności tlenku glinu na właściwości elektryczne tetragonalnego dwutlenku cyrkonu jest nie do końca jednoznaczny i w związku z tym konieczne są dalsze systematyczne badania.

Celem niniejszej pracy jest próba określenia wpływu dodatku Al_2O_3 do tworzywa 3Y-TZP na przewodnictwo jonowe poprzez jego modyfikację strukturalną i mikrostrukturalną. W oparciu o te badania zweryfikowano przydatność tetragonalnego dwutlenku cyrkonu w układzie 3Y-TZP/Al_2O_3 jako elektrolitu do zastosowania w średniotemperaturowych ogniwach typu IT-SOFC.

2. Cześć doświadczalna

2.1. Synteza proszku i otrzymywanie spieków

Do badań użyto proszek roztworu stałego Y_2O_3-ZrO_2 zawierającego 3% mol. Y_2O_3 o strukturze tetragonalnej (3Y-TZP). Materiał ten otrzymano metodą prażenia częściowo bezpostaciowego żelu współstrąconych wodorotlenków. Wyjściowymi substratami do reakcji współstrącania były tlenochlorek cyrkonu $ZrOCl_2$ o czystości cz.d.a. oraz tlenek itru Y_2O_3 o czystości cz.d.a., a odczynnik strącający stanowił wodny roztwór NH_3 o czystości cz.d.a. Poziom zanieczyszczeń dwóch pierwszych odczynników przedstawiono w Tabeli 1.

Preparatykę tego proszku przeprowadzono w sposób analogiczny jak w przypadku proszku 8Y-CSZ, którego szczegółowy opis został przedstawiony w pracy [15]. Produkt współstrącania wyprażono w temperaturze 1073 K przez 2 godz. w powietrzu, a następnie poddano mieleniu w młynie mieszadłowym typu attritor przez 8 godzin. Proces rozdrabniania prowadzono w środowisku acetonu, stosując mielniki w postaci kulek z 3Y-ZrO_2. Otrzymany proszek 3-YSZ poddawano impregnacji roztworem azotanu glinu o odpowiednim stężeniu, uzyskując trzy rodzaje mieszanin zawierających 0,35%, 0,5% i 0,75% mol. Al_2O_3 w stosunku do 3-YSZ, które następnie wygrzewano w 1073 K przez 1 godz. w powietrzu. Po tym zabiegu formowano pastylki, stosując prasowanie jednoosiowe pod ciśnieniem 100 MPa.

W kolejnym etapie wypraski poddawano izostatycznemu prasowaniu na zimno (CIP) przy ciśnieniu 300 MPa oraz swobodnemu spiekaniu. Proces spiekania został przepro-

wadzony w temperaturze 1773 K przez 2 godz. w powietrzu. W wyniku tego zabiegu uzyskano serię spieków o następujących składach: 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 oraz 3Y-TZP jako próbkę odniesienia.

Tabela 1. Analiza chemiczna poziomu zanieczyszczeń w odczynnikach $ZrOCl_2$ i Y_2O_3 użytych do syntezy proszków 3-YSZ.
Table 1. Chemical analysis of the level of impurities in the $ZrOCl_2$ and Y_2O_3 reagents used for the synthesis of 3-YSZ powders.

Zanieczyszczenie	$ZrOCl_2$ [% wag.]	Y_2O_3 [% wag.]
Si	0,04124	0,002
Na	0,04554	---
Fe	0,06251	0,0003
Al	0,02377	---
Hf	1,088	---
Nd	0,07204	---
Ca	0,06225	0,0007
Br	0,006807	---
Zn	0,004122	---
Cu	---	0,0001
Pb	---	0,0005
Cl	---	0,005

2.2. Metodologia badań

Skład fazowy oraz parametry sieciowe proszków i spieków badano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy Panalytical, stosując promieniowanie monochromatyczne CuK_α. Jakościowy skład fazowy otrzymanych materiałów określono na podstawie porównania otrzymanych dyfraktogramów z danymi zawartymi w bazie ICSD. Ilości poszczególnych faz i ich parametry sieciowe wyznaczono metodą Rietvelda, korzystając z programu HighScore Plus. Wszystkie spieki użyte do analizy rentgenograficznej były zgładami metalograficznymi, które celem usunięcia naprężeń powstałych podczas szlifowania i polerowania, poddano obróbce termicznej przez 1 godz. w temperaturze o 100 K niższej niż temperatura spiekania.

Wielkości krystalitów w proszkach obliczano korzystając z zależności Scherrera [16]:

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{W_h \cdot \cos\theta} \tag{2}$$

gdzie D_{XRD} – wielkość krystalitu, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego ($CuK\alpha_1$; λ = 0,15406 nm), θ – kąt odbłysku, K – stała i W_h – skorygowana szerokość połówkowa (FHWM) refleksu dyfrakcyjnego. Wielkości krystalitów wyznaczono z poszerzenia refleksu dyfrakcyjnego (101) tetragonalnej odmiany ZrO_2.

Rozkład wielkości ziaren w proszkach przeprowadzono przy pomocy laserowego analizatora wielkości cząstek Mastersizer, natomiast ich powierzchnię właściwą oznaczono metodą BET, opartą na sorpcji fizycznej N_2 w temperaturze ciekłego azotu przy użyciu aparatury Nova 1200e firmy Quantachrome Instruments. Na podstawie znajomości powierzchni właściwej obliczono zastępczą średnią wielkość cząstek BET (przy założeniu ich sześciennego kształtu) z zależności:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{rtg} \cdot S} \tag{3}$$

gdzie S – powierzchnia właściwa próbki i ρ_{rtg} – gęstość rentgenowska próbki.

Obserwacje morfologiczne proszków i przełamów spieków wraz z analizą składu chemicznego w wybranych mikroobszarach przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą urządzenia FEI Nova NanoSEM 200 wraz z analizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) typu EDAX. Trawienie termiczne zgładów przeprowadzono w temperaturze 1673 K przez 1 godz. Otrzymane mikrofotografie SEM poddano binaryzacji komputerowej oraz obróbce analitycznej, stosując program ImageJ 3.14 w celu określenia średnicy ziarna. Średnicę ziarna zdefiniowano jako średnicę koła o polu równym zmierzonej powierzchni ziarna.

Gęstość względną badanych próbek obliczano, dzieląc wyznaczoną doświadczalnie (drogą hydrostatycznego ważenia spieków w wodzie destylowanej) gęstość pozorną przez gęstość teoretyczną, obliczoną na podstawie danych krystalograficznych.

Zawartość krzemionki w otrzymanym proszku 3Y-TZP oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) przy zastosowaniu spektrometru typu Pye Unicum SP90P.

Właściwości elektryczne otrzymanych spieków określono za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Do pomiarów impedancyjnych użyto zestawu złożonego z miernika impedancji FRA 1260 oraz interfejsu dielektrycznego 1294 firmy Solarton. Pomiary przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 1 MHz z amplitudą 10 mV w temperaturach 823 K, 873 K, 923 K, 973 K i 1023 K. Analizy obwodu zastępczego wraz z wyznaczeniem wartości poszczególnych jego elementów dokonano posługując się programem ZView, stanowiącym część oprogramowania zestawu pomiarowego. Na podstawie uzyskanych wartości rezystancji oraz wymiarów geometrycznych próbek określono odpowiednie wartości przewodności wnętrza ziarn (σ_b) (ang. *conduction of grain interior*) i po granicach ziaren (σ_{gb}) (ang. *conduction of grain boundaries*), korzystając z poniższej zależności:

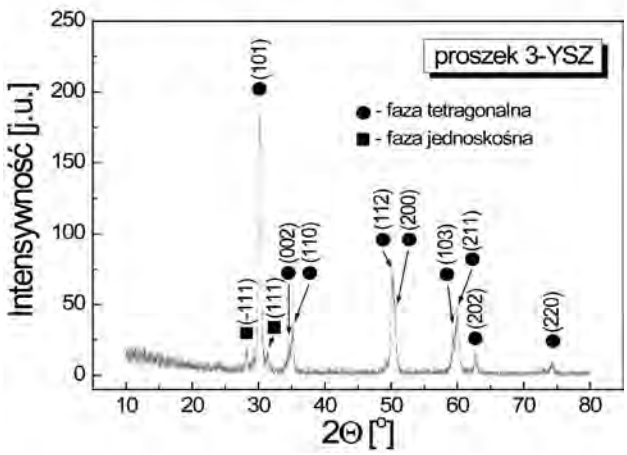
$$\sigma_{b,\,gb} = \frac{H}{A \cdot R} \tag{4}$$

gdzie R – wartość rezystancji, A – pole powierzchni poprzecznej, H – grubość próbki.

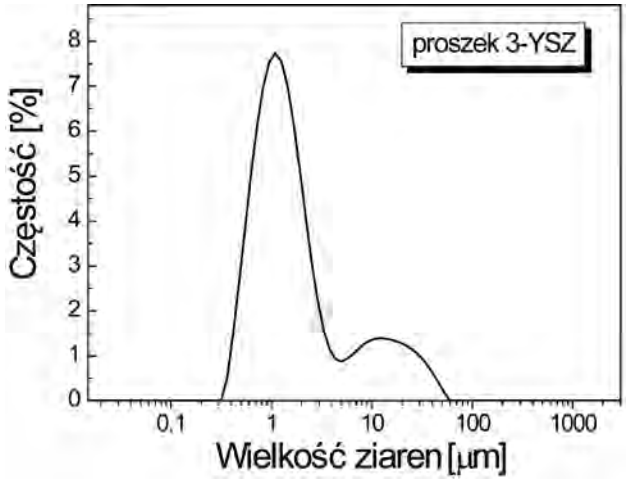
3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Charakterystyka fizykochemiczna proszku 3-YSZ

Na Rys. 1 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski proszku 3-YSZ otrzymanego w wyniku prażenia współstrąconego produktu w 1073 K przez 2 godz. w powietrzu. Na podstawie numerycznej analizy tego dyfraktogramu



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski proszku 3-YSZ otrzymanego po prażeniu współstrąconego produktu w 1073 K przez 2 godz. w powietrzu.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of 3-YSZ powder obtained after 2 h of calcination of the co-precipitated product at 1073 K in air.

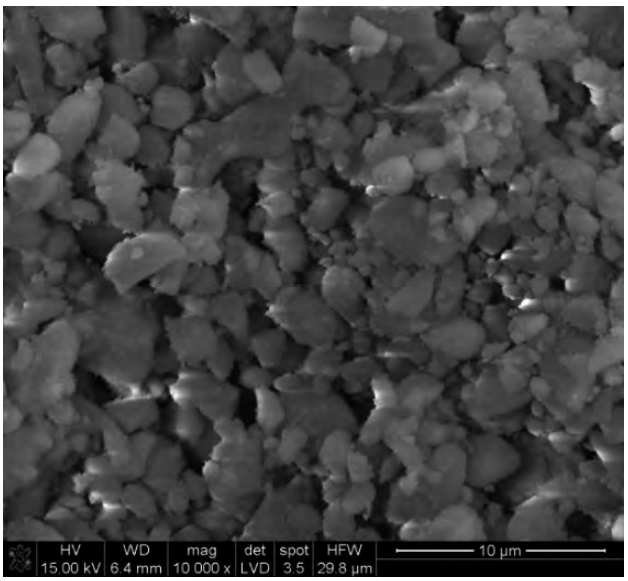


Rys. 3. Masowy rozkład wielkości ziaren proszku 3-YSZ otrzymanego po prażeniu współstrąconego produktu w 1073 K przez 2 godz. w powietrzu.
Fig. 3. The mass particle size distribution of the 3-YSZ powder obtained after 2 hrs of calcination of the co-precipitated product in air at 1073 K.

metodą Rietvelda stwierdzono, że proszek ten jest dwufazowy i składa się z tetragonalnej odmiany dwutlenku cyrkonu w ilości 89,4%. Parametry sieciowe tej fazy są następujące: a = 0,36086 nm i c = 0,51737 nm. Drugą fazę stanowi jednoskośna odmiana dwutlenku cyrkonu. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna wykazała ponadto, że badany proszek zbudowany jest z nanometrycznych ($D_{(101)}$ = 24 nm) krystalitów roztworu stałego dwutlenku cyrkonu o strukturze tetragonalnej.

Analiza składu chemicznego proszku 3-YSZ metodą ASA wykazała, że stężenie krzemu nie przekraczało 0,06% wag. Zatem poziom ten był porównywalny ze stężeniem tego pierwiastka w odczynnikach użytych do syntezy proszku 3-YSZ (Tabela 1).

Na Rys. 2 przedstawiono mikrofotografię SEM badanego proszku 3-YSZ. Jak widać, materiał ten charakteryzuje się występowaniem dużych nieregularnych aglomeratów o wymiarach od około 1 μm do około 7 μm. W skład tych aglomeratów wchodzą owalne agregaty o średnicy od około 0,05 μm do około 0,5 μm. Rozwinięcie powierzchni badanego proszku wynosi 36,65 m^2/g. Obliczona w oparciu o równanie (3) zastępcza średnia wielkość cząstek BET wynosi 27 nm i pozostaje w dobrej zgodności z wielkością krystalitów oszacowaną metodą XRD.



Rys. 2. Mikrofotografia SEM proszku 3-YSZ otrzymanego po prażeniu współstrąconego produktu w 1073 K przez 2 godz. w powietrzu.
Fig. 2. SEM microphotograph of the 3-YSZ powder obtained after 2 h of calcination of the co-precipitated product at 1073 K in air.

Z przedstawionego na Rys. 3 rozkładu wielkości ziaren proszku 3-YSZ można wnioskować, że materiał ten wykazuje dwumodalny przebieg rozkładu aglomeratów o niewielkiej populacji dużych wytrzymałych mechanicznie aglomeratów, tzw. „twardych" aglomeratów, w których kontakty między ziarnami są trwałe. Wartość mody (D_{mod} – średnica ziaren najbardziej znaczących w rozkładzie ziarnowym) odczytana z tego rozkładu wynosi 1 μm.

3.2. Charakterystyka fizykochemiczna spieków 3Y-TZP i 3Y-TZP/Al_2O_3

3.2.1. Struktura

Badania składu fazowego spieku 3Y-TZP otrzymanego po obróbce termicznej w temperaturze 1773 K przez 2 godz. w powietrzu wykazały obecność wyłącznie tetragonalnej odmiany dwutlenku cyrkonu. Z kolei kompozyty ziarniste o składach 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymane w w/w warunkach spiekania były dwufazowe i składały się głównie z fazy tetragonalnej oraz niewielkiej ilości fazy jednoskośnej. W tabeli 2 zestawiono parametry stałych sieciowych komórek elementarnych fazy tetragonalnej i jednoskośnej oraz ich względne udziały masowe w badanych spiekach.

Jak wynika z Tabeli 2, udział masowy fazy jednoskośnej we wszystkich badanych spiekach jest na porównywalnym poziomie. Z danych tych można ponadto wnioskować, że zmiany wielkości parametrów sieciowych, a co za tym idzie objętości komórki elementarnej fazy zarówno tetragonalnej jak i jednoskośnej we wszystkich badanych spiekach są

Tabela 2. Parametry sieciowe fazy tetragonalnej i fazy jednoskośnej oraz względne udziały masowe tych faz w spiekach 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3.
Table 2. Lattice parameters of the tetragonal and monoclinic phases and relative mass fraction of these phases in 3Y-TZP, 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3, and 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3 sintered bodies.

Rodzaj spieku	Faza tetragonalna dwutlenku cyrkonu			Faza jednoskośna dwutlenku cyrkonu		
	Względny udział masowy [%]	Parametry sieciowe [nm]	Objętość komórki elementarnej [nm³]	Względny udział masowy [%]	Parametry sieciowe [nm]	Objętość komórki elementarnej [nm³]
3Y-TZP	100	*a* = 0,36023(9) *c* = 0,51723(5)	0,06712(3)	-----	-----	-----
3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3	91,7	*a* = 0,36029(7) *c* = 0,51734(4)	0,06715(9)	8,3	*a* = 0,51843(6) *b* = 0,51948(1) *c* = 0,52891(3) *β* = 98,4507(8)°	0,14089(9)
3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3	91,4	*a* = 0,36022(7) *c* = 0,51737(5)	0,06717(7)	8,6	*a* = 0,51899(6) *b* = 0,51996(3) *c* = 0,52921(1) *β* = 98,5182(6)°	0,14123(7)
3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3	93,0	*a* = 0,36033(2) *c* = 0,51731(7)	0,06716(8)	7,0	*a* = 0,51944(4) *b* = 0,51942(1) *c* = 0,52945(2) *β* = 98,5380(5)°	0,14126(8)

Tabela 3. Gęstość względna spieków 3Y-TZP i 3Y-TZP/Al_2O_3 po procesie spiekania w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu.
Table 3. Relative density of the 3Y-TZP and 3Y-TZP/Al_2O_3 sintered bodies obtained after 2 hrs of thermal treatment in air at 1773 K.

Rodzaj spieku	Gęstość względna [%]
3Y-TZP	90,72
3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3	92,57
3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3	96,05
3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3	85,37

niewielkie i nie przekraczają zakresu błędu pomiarowego. Fakty te wskazują, że niezależnie od ilości wprowadzonego dodatku tlenku glinu do spieku 3Y-TZP, każda z w/w odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu wykazuje w przybliżeniu stały skład chemiczny.

W sytuacji natomiast ewentualnego zajścia reakcji domieszkowania dwutlenku cyrkonu tlenkiem glinu wg poniższego równania:

$$Al_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Al'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x \qquad (5)$$

gdzie, zgodnie z notacją Krögera-Vinka, Al_{Zr}' oznacza trzydodatni jon glinu w miejscu czterododatniego kationu cyrkonu, $V_O^{\bullet\bullet}$ całkowicie zjonizowana wakancja w podsieci tlenowej, zaś O_O^x anion tlenu w pozycji węzłowej, należałoby spodziewać się raczej zauważalnych zmian parametrów sieciowych komórek elementarnych dwutlenku cyrkonu wskutek wbudowania w miejsce cyrkonu (r_{Zr4+} = 98 pm) jonów glinu o mniejszym promieniu (r_{Al3+} = 67,5 pm) w otoczeniu oktaedrycznym.

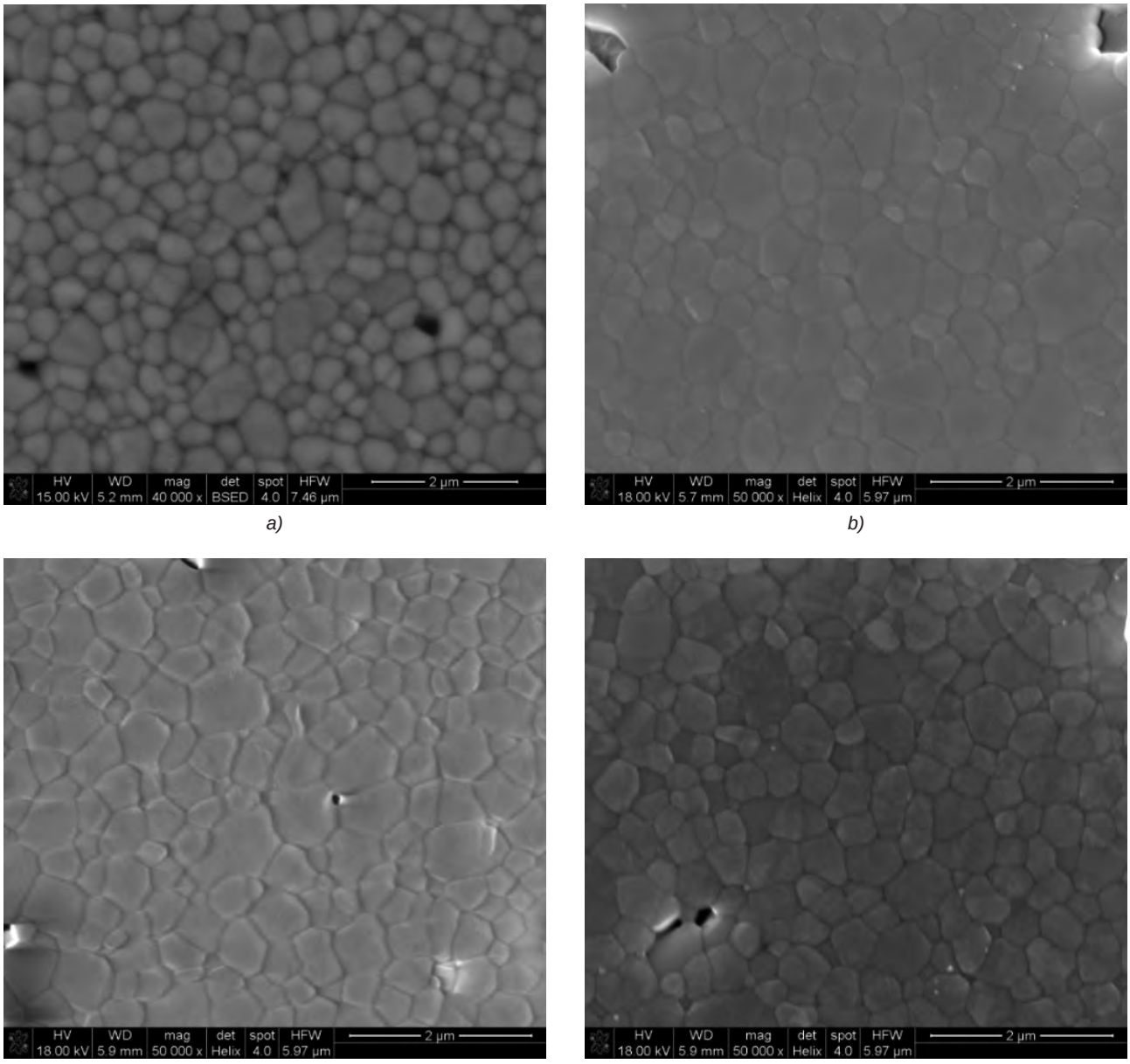
3.2.2. Mikrostruktura

W Tabeli 3 zestawiono wyniki pomiarów gęstości względnych spieków: 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 oraz 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymanych po spiekaniu w temperaturze 1773 K przez 2 godz. w powietrzu. Jak wynika z tej tabeli, najwyższą gęstością równą 96,05% gęstości teoretycznej oznaczają się spieki 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 natomiast najniższą gęstość względną na poziomie 85,37% uzyskano dla spieku 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3.

W celu określenia wpływu dodatku tlenku glinu na mikrostrukturę spieków w układzie 3Y-TZP/Al_2O_3 wykonano obserwacje SEM ich zgładów metalograficznych. Na Rys. 4 przedstawiono morfologie powierzchni poprzecznych przełamów spieków o składach: 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymanych po obróbce termicznej w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu. Obserwacje te ujawniły, że wszystkie badane spieki są jednorodne i składają się z ziaren o izometrycznych kształtach, co potwierdzają rozkłady wielkości ziaren określone na podstawie analizy numerycznej obrazów SEM (Rys. 4). W niektórych obszarach badanych spieków widoczne są niewielkich rozmiarów pory, których źródłem są „twarde" aglomeraty sprzyjające wzrostowi porów międzyaglomeratowych podczas spiekania wyprasek (Rys. 3).

Na Rys. 5 przedstawiono rozkłady wielkości ziaren w spiekach 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymanych po obróbce termicznej w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu. Rozkłady te w każdym przypadku są jednomodalne, przy czym w spiekach 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 obserwuje się populację dużych ziaren.

Na podstawie danych z rozkładu wielkości ziaren w spiekach oszacowano średnią wielkość ziaren. Najmniejszą średnią wielkość ziaren równą 0,38 μm wykazuje spiek 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3, zaś największą na poziomie wartości 0,71 μm spiek 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, natomiast dla spieków 3Y-TZP i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 ich średnie wielkości ziaren wynoszą odpowiednio 0,55 μm i 0,41 μm. Powszechnie wiadomo, że grubokrystaliczne roztwory stałe Y_2O_3-ZrO_2 o strukturze tetragonalnej posiadają podstawową wadę, jaką jest występowanie w zakresie niskich tempera-



Rys. 4. Mikrofotografie SEM przekrojów poprzecznych spieków: a) 3Y-TZP, b) 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, c) 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i d) 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymanych po obróbce termicznej w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu.
Fig. 4. SEM microphotographs of fractured cross-sections: a) 3Y-TZP, b) 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, c) 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3 and d) 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3 sintered bodies obtained after 2 hrs of thermal treatment in air at 1773 K.

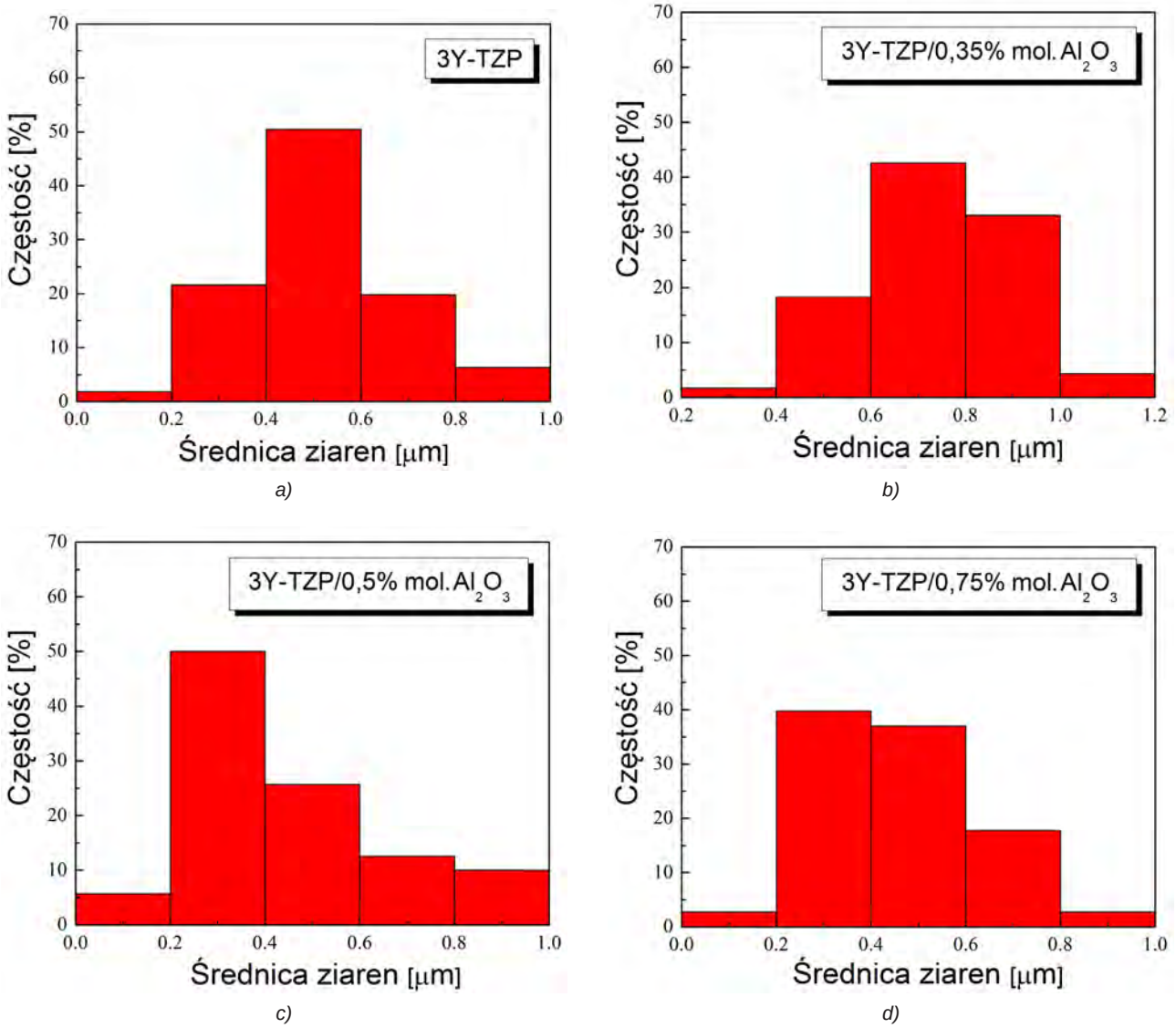
tur (473-573 K) przemiany fazowej z odmiany tetragonalnej w jednoskośną, której towarzyszą znaczne zmiany objętości molowych [17]. Prowadzi to do pogorszenia zarówno właściwości mechanicznych, jak i przewodnictwa elektrycznego [18]. Zjawisko takie występuje wówczas, gdy rozmiary ziaren w tworzywie 3Y-TZP przekroczą, tzw. krytyczną wartość około 0,3 µm [19]. W świetle tych faktów należy uznać, że najbardziej stabilnym spośród wszystkich badanych materiałów powinien być spiek 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3.

3.2.3. Przewodnictwo elektryczne

W celu uzyskania informacji na temat właściwości elektrycznych spieków 3Y-TZP/Al_2O_3, na które składa się całkowite przewodnictwo elektryczne oraz jego składowe, czyli przewodnictwo wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych, przeprowadzono pomiary ich rezystancji elektrycznej metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Na Rys. 6 przedstawiono, dla przykładu wykresy impedancyjne Nyquista dla spieku 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 otrzymanego po obróbce termicznej w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu. Pomiary te wykonano w zakresie temperatur od 823 do 1023 K w powietrzu.

Punkty pomiarowe na tych widmach impedancyjnych odpowiadały kształtom dwóch nakładających się częściowo na siebie półokręgów, które są odsunięte od środka układu współrzędnych. Zgodnie z przyjętą interpretacją [20, 21], półokrąg przy najniższych częstotliwościach przypisano właściwościom transportowym granic międzyziarnowych, natomiast przy najwyższych częstotliwościach - właściwościom wnętrza ziaren. Część urojona impedancji (*Z*”) badanych próbek przyjmuje wartości dodatnie w zakresie



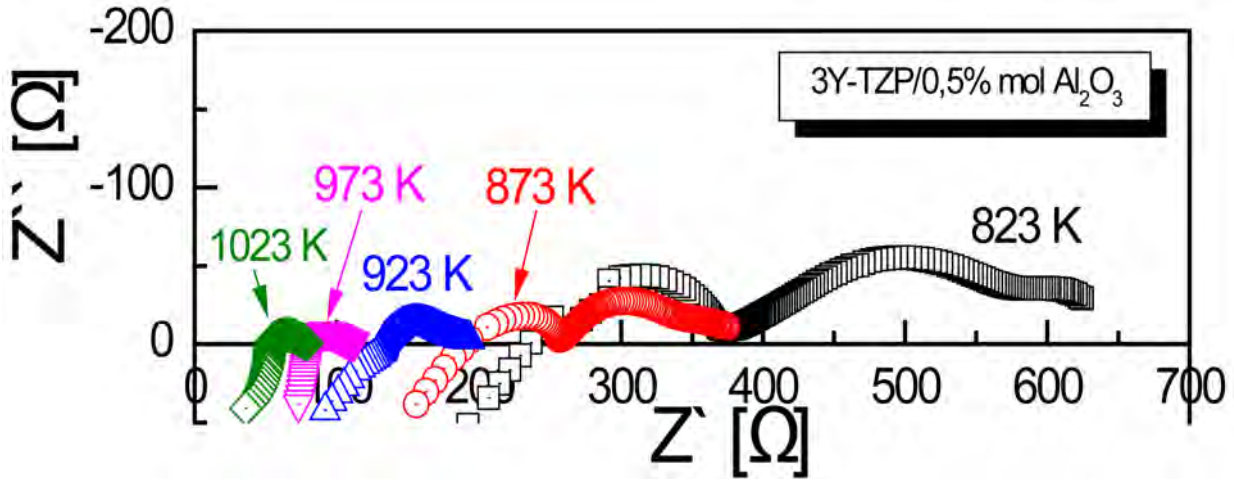
Rys. 5. Rozkłady wielkości ziaren w spiekach: a) 3Y-TZP, b) 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, c) 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i d) 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 otrzymanych po obróbce termicznej w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu.
Fig. 5. Particle size distribution in: a) 3Y-TZP, b) 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, c) 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3 and d) 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3 sintered bodies obtained after 2 hrs of thermal treatment in air at 1773 K.

wysokich częstotliwości. Wskazuje to na udział elementu indukcyjnego. Biorąc pod uwagę fakt, że impedancja próbek zawierających tlenek glinu jest o około dwa rzędy wielkości niższa niż dla niemodyfikowanego spieku 3Y-TZP, obecność elementu indukcyjnego należy wiązać z uchwytem Pt próbki. W przedstawionych widmach część indukcyjna pojawia się przy częstościach powyżej 10^6 Hz. W związku z powyższym część indukcyjna obserwowana na widmach impedancyjnych badanych w niniejszej pracy spieków została pominięta w dalszej analizie. Argumentem przemawiającym za przyjęciem takiego rozwiązania były także zalecenia zawarte w materiałach pomocniczych firmy Solartron, wskazujące na konieczność prowadzenia pomiarów impedancyjnych w zakresie częstotliwości 10^{-3}-$20 \cdot 10^6$ Hz. Przeprowadzone testy w zakresie częstotliwości 10-30 MHz dla układu otwartego (zawierającego wyłącznie elektrody Pt) dały analogiczny wynik jak w przypadku układu z badanym spiekiem.

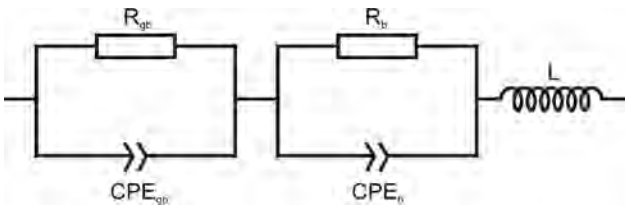
Interpretację widm impedancyjnych badanych spieków przeprowadzono w oparciu o obwód zastępczy przedstawiony na Rys. 7.

Na podstawie analizy serii widm impedancyjnych zarejestrowanych w funkcji temperatury (Rys. 6) wykreślono temperaturowe zależności rezystancji elektrycznej granic międzyziarnowych (R_{gb}) i wnętrza ziaren (R_b) dla spieków 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3. Wyniki tych zależności zostały przedstawione na rysunkach 8 i 9.

Z danych tych daje się zauważyć, że dodatek tlenku glinu do materiału 3Y-TZP prowadzi do systematycznego spadku rezystancji elektrycznej granic międzyziarnowych (Rys. 8). Najniższą wartość rezystancji dla tej składowej przewodnictwa uzyskano dla spieku 3Y-TZP z dodatkiem 0,5% mol. tlenku glinu. Na podstawie tych wyników badań można wyciągnąć wniosek, że z punktu widzenia wartości przewodnictwa elektrycznego granic międzyziarnowych w tworzywie 3Y-TZP optymalna ilość dodatku tlenku glinu powinna wynosić 0,5% mol. Przy tej zawartości tlenek glinu reaguje z krzemionką, tworząc stabilny mulit wg reakcji (1). Z przeprowadzonych przez Butlera i Drennana [8] obliczeń termochemicznych wynika, że przebieg reakcji (1) możliwy



Rys. 6. Widma impedancyjne dla spieku 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 zarejestrowane w zakresie temperatur od 823 K do 1023 K.
Fig. 6. Impedance spectra for the sintered body of 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3 registered in the temperature range from 823 K to 1023 K.



Rys. 7. Schemat elektrycznego obwodu zastępczego.
Fig. 7. Schematic representation of an electrical equivalent circuit.

jest wówczas, gdy aktywność krzemionki wyniesie co najmniej 0,03 w 1873 K. Z drugiej strony, reakcja z udziałem ZrO_2 i SiO_2 sprzyja utworzeniu niestabilnego związku $ZrSiO_4$, który w temperaturach powyżej 1813 K ulega dysocjacji. Jednakże w obecności tlenku glinu wspomniany cyrkonian krzemu jest niestabilny, zatem:

$$2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 \rightarrow Al_6Si_2O_{13} + 2ZrO_2 \qquad (6)$$

Siła napędowa tego procesu bierze się z wysokiej stabilności termodynamicznej $Al_6Si_2O_{13}$. Powyżej temperatury 1193 K spełniony jest warunek: $\Delta_{r(6)}G° < 0$. Zatem układ tlenek glinu/mulit może działać jako bufor dla krzemionki, pochłaniając ją ze wszelkich źródeł jej pochodzenia pod warunkiem, że $a_{Si} > 0{,}03$.

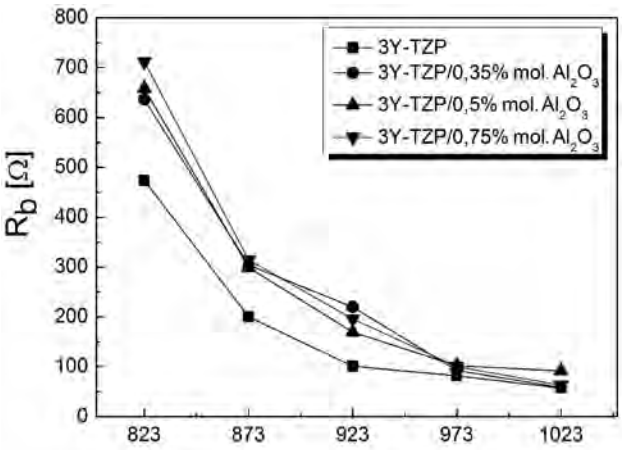
Odwrotną sytuację stwierdzono w przypadku rezystancji elektrycznej wnętrza ziaren (Rys. 9). W tym przypadku nie uwidoczniono korzystnego wpływu tlenku glinu na poprawę właściwości elektrycznych wnętrza ziaren. Fakt ten należy wiązać z obecnością w tworzywach 3Y-TZP/Al_2O_3 fazy jednoskośnej (Tabela 1), której przewodnictwo elektryczne jest gorsze w porównaniu do przewodnictwa fazy tetragonalnej bądź regularnej [22]. Warto zauważyć, że różnica w przewodnictwie wnętrza ziaren i granic międzyziarnowych jest wyraźna w zakresie niskich temperatur i systematycznie zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Fakt ten świadczy o tym, że w zakresie niskich temperatur całkowite przewodnictwo materiałów elektrolitowych na bazie tworzyw 3Y-TZP i 3Y-TZP/Al_2O_3 limitowane jest oporem granic międzyziarnowych, przy czym wpływ ten stopniowo maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Na Rys. 10 przedstawiono, dla przykładu temperaturowe zależności przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren (σ_b) oraz granic międzyziarnowych (σ_{gb}) dla spieku 3Y-TZP w układzie Arrheniusa. Z wykresu widać, że przewodnictwo elektryczne wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co potwierdza półprzewodnikowy charakter. W całym badanym zakresie temperatur przewodnictwo wnętrza ziaren jest wyższe od przewodnictwa granic międzyziarnowych w jednofazowym tworzywie dwutlenku cyrkonu o strukturze tetragonalnej (Rys. 10). Analogiczne przedstawienie uzyskanych wielkości w układzie Arrheniusa dla dwufazowych tworzyw 3Y-TZP/Al_2O_3 dało, statystycznie istotne, dopasowanie zależnością liniową (R = 0,931-0,974).

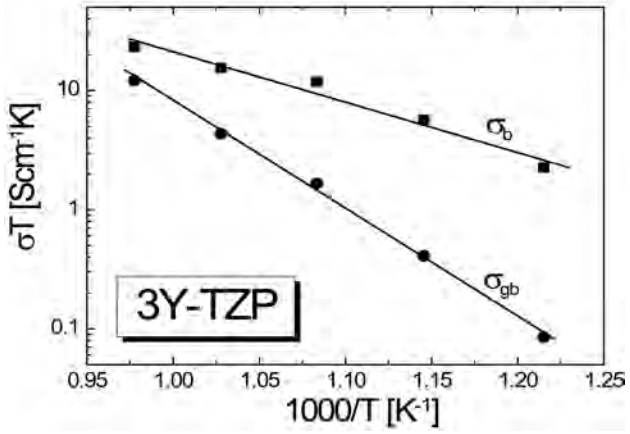
Liniowy charakter zależności $\ln(\sigma \cdot T) = f(T^{-1})$ pozwala na obliczenie wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego obu składowych przewodnictwa według poniższego równania (7) [23]:

$$\sigma_{b,\,gb} = \frac{B}{T} exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right) \qquad (7)$$

gdzie $\sigma_{b,gb}$ – przewodnictwo elektryczne, odpowiednio wnętrza ziaren (b) i granic międzyziarnowych (gb) [$S \cdot cm^{-1}$], B – czynnik przedwykładniczy [$S \cdot cm^{-1} \cdot K$], k – stała Boltzmana [$eV \cdot K^{-1}$], E_a – ogólnie pojęta energia aktywacji procesu przewodzenia [eV], T – temperatura bezwzględna [K].
W Tabeli 4 zestawiono oszacowane wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych dla tworzyw 3Y-TZP i 3Y-TZP/Al_2O_3. Błąd określenia energii aktywacji nie przekracza 0,01eV. Z danych tych można wnioskować, że energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego granic międzyziarnowych są niższe niż wnętrza ziaren w przypadku spieków 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3, natomiast dla spieków 3Y-TZP oraz 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3 zaobserwowano odwrotną tendencję zmian. Najniższe wartości energii aktywacji przewodnictwa wnętrza ziaren wykazują spieki 3Y-TZP, natomiast w przypadku granic międzyziarnowych – tworzywo 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3, co należy wiązać z ich wyższym przewodnictwem elektrycznym w całym badanym zakresie temperatur (Rys. 8 i 9).

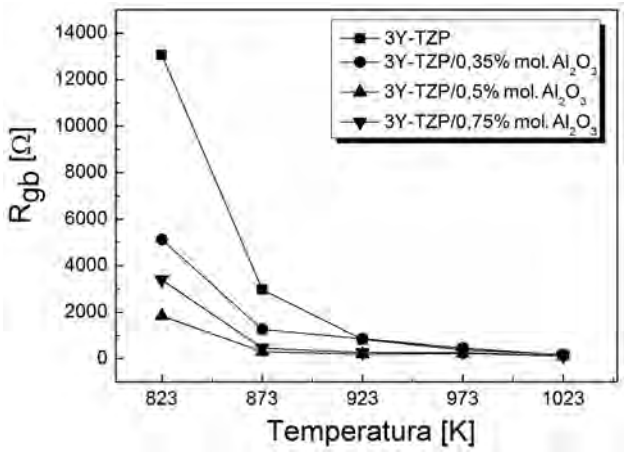


Rys. 8. Zależność rezystancji granic międzyziarnowych od temperatury dla spieków 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3.
Fig. 8. Dependence of grain boundary resistivity on temperature for sintered bodies of 3Y-TZP, 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3, and 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3.



Rys. 10. Zależność przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren (σ_b) oraz granic międzyziarnowych (σ_{gb}) spieku 3Y-TZP od temperatury w układzie Arrheniusa.
Fig. 10. Temperature dependence of electrical conductivity of grain interior (σ_b) and grain boundaries (σ_{gb}) in 3Y-TZP bulk sample in an Arrhenius plot.

Z doniesień literaturowych [10, 24, 25] wynika, że wprowadzenie niewielkiej ilości kationów glinu do sieci krystalicznej ditlenku cyrkonu może w wielu przypadkach sprzyjać podwyższeniu wartości energii aktywacji przewodnictwa objętościowego roztworu stałego ditlenku cyrkonu. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest tworzenie się defektów złożonych, które prowadzi do niewielkiego spadku stężenia wolnych wakancji tlenowych. Również zjawisko segregacji tlenku itru na granicach międzyziarnowych roztworu stałego ditlenku cyrkonu [22] wskutek obecności glinu w sieci ditlenku cyrkonu może prowadzić do spadku stężenia wakancji tlenowych w objętości. Kolejną przyczyną wzrostu energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren w spiekach z dodatkiem tlenku glinu w porównaniu do spieku 3Y-TZP (Tabela 4) może być obecność fazy jednoskośnej (Tabela 2), charakteryzującej się wyższą wartością energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego w porównaniu do wartości tego parametru dla regularnej bądź tetragonalnej odmiany ditlenku cyrkonu [22].



Rys. 9. Zależność rezystancji wnętrza ziaren od temperatury dla spieków 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3.
Fig. 8. Dependence of grain interior resistivity on temperature for sintered bodies of 3Y-TZP, 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3, and 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3.

Tabela 4. Energie aktywacji przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren oraz granic międzyziarnowych spieków 3Y-TZP, 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3, 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3.
Table 4. Activation energies of electrical conductivity of grain interior and grain boundaries in 3Y-TZP, 3Y-TZP/0.35 mol.% Al_2O_3, 3Y-TZP/0.5 mol.% Al_2O_3 and 3Y-TZP/0.75 mol.% Al_2O_3 sintered bodies.

Rodzaj spieku	Energia aktywacji przewodnictwa [eV]	
	wnętrza ziaren	granic międzyziarnowych
3Y-TZP	0,72	1,23
3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3	0,94	1,35
3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3	0,95	0,92
3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3	1,07	0,95

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań wskazują na potencjalne możliwości tetragonalnej odmiany dwutlenku cyrkonu w układzie 3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 jako elektrolitu stałotlenkowego do zastosowania w średniotemperaturowych ogniwach paliwowych IT-SOFC przewidzianych do pracy w zakresie temperatur 973-1073 K.

4. Wnioski

W pracy przedstawiono preparatykę proszku 3-YSZ oraz badania właściwości fizykochemicznych spieków o osnowie z częściowo stabilizowanego dwutlenku cyrkonu (3Y-TZP) i dodatku tlenku glinu (3Y-TZP/Al_2O_3). Proszek roztworu stałego Y_2O_3-ZrO_2 zawierającego 3% mol. Y_2O_3 (3-YSZ) otrzymano metodą współstrącania-kalcynacji. W wyniku impregnacji proszku 3-YSZ roztworem azotanu glinu, następnie prasowania i spiekania w 1773 K przez 2 godz. w powietrzu uzyskano serię gęstych spieków 3Y-TZP/Al_2O_3, zawierających 0,35%, 0,5% i 0,75% mol. Al_2O_3 w stosunku do materiału 3Y-TZP. W spieku 3Y-TZP stwierdzono obecność wyłącznie tetragonalnej odmiany dwutlenku cyrkonu, podczas gdy materiały o składach 3Y-TZP/0,35% mol. Al_2O_3,

3Y-TZP/0,5% mol. Al_2O_3 i 3Y-TZP/0,75% mol. Al_2O_3 były dwufazowe, zawierające głównie fazę tetragonalną oraz niewielką ilość fazy jednoskośnej. Uzyskane spieki składają się z jednorodnie rozłożonych ziaren o zróżnicowanej wielkości i izometrycznych kształtach. Rozkłady wielkości tych ziaren są jednomodalne. Pomiary rezystancji elektrycznej spieków 3Y-TZP i 3Y-TZP/Al_2O_3 metodą spektroskopii impedancyjnej wykazały, że obecność tlenku glinu w tworzywach 3Y-TZP/Al_2O_3 prowadzi do zauważalnego wzrostu przewodnictwa elektrycznego granic międzyziarnowych w porównaniu do tego parametru w materiale niemodyfikowanym (3Y-TZP). Najwyższą wartość w/w składowej przewodnictwa, a co za tym idzie najniższą energię aktywacji uzyskano dla spieku 3Y-TZP z dodatkiem 0,5% mol. tlenku glinu. Obecność tlenku glinu w materiale 3Y-TZP skutkuje obniżeniem przewodnictwa elektrycznego wnętrza ziaren.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach realizacji projektu badawczego NCN nr 2012/05/B/ST8/02723 oraz ze środków Małopolskiego Funduszu Stypendialnego dla doktorantów – Doctus (K. Obal).

Literatura

[1] Lee, D. S., Kim, W. S., Choi, S. H., Kim, J., Lee, H. W., Lee, J. H.: Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 176, (2005), 33-39.

[2] Gödickemeier, M., Sasaki, K., Gauckler, L. J., Riess, I.: Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes, *J. Electrochem. Soc*., 144, (1997), 1635-1646.

[3] Mogensen, M., Sammes, N. M., Tompsett, G. A.: Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped Ceria, *Solid State Ionics*, 129, (2000), 63-94.

[4] Steele, B. C. H.: Materials for IT-SOFC Stacks 35 years R&D: the Inevitability of Gradualness, *Solid State Ionics*, 134, (2000), 3-20.

[5] Badwal, S. P. S., Dernnan, J.: Grain boundary resistivity in Y-TZP materials as a function of thermal history, *J. Mater. Sci*., 24, (1989), 88-96.

[6] Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A. H.: Microstructural studies of Y_2O_3 containing tetragonal ZrO_2 polycrystals (Y-TZP), *Sci. Technol. Zirconia II*, Adv. Ceram., 12, (1984), 352-370.

[7] Tanaka, J., Baumard, J. F., Abelard, P.: Nonlinear electrical properties of grain boundaries in an oxygen-ion conductor ($CeO_2 \cdot Y_2O_3$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, (1987), 637-643.

[8] Butler, E. P., Drennan, J.: Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al_2O_3 additions, *J. Am. Ceram. Soc*., 65, (1982), 474-478.

[9] Martin, M. C., Mecartney, M. L.: Grain Boundary Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia as a Function of Silica Content and Grain Size, *Solid State Ionics*, 161, (2003), 67-79.

[10] Miyayama, M., Yanagida, H., Asada, A.: Effects of Al_2O_3 additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull*., 64, (1985), 660-664.

[11] Guo, X.: Defect structure modification in zirconia by alumina, *Phys. Status Solidi (A)*, 183, (2001), 261-271.

[12] Guo, X., Zhang, Z.: Grain size dependent grain boundary defekt structure: case of doped zirconia, *Acta Mater*., 51, (2003), 2539-2547.

[13] Butler, E. P., Slotwinski, R. K., Bonanos, N., Drennan, J., Steele, B. C. H.: Microstructural-Electrical Property Relationships in High-Conductivity Zirconia, in Claussen, N., Ruhle, M., Heuer, A. H. (eds), *Science and Technology of Zirconia II*, *Advances in Ceramics*, Vol. 12. The American Ceramic Society, Columbus, OH, USA, (1984), 572-584.

[14] Guo, X., Waser, R.: Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and Ceria, *Prog. Mater. Sci*., 51, (2006), 151-210.

[15] Drożdż-Cieśla E., Wyrwa J., Pyda W., Rękas M.: A new method of preparing Ni/YSZ cermet materials, *J. Mater. Sci*., 47, (2012), 2807-2817.

[16] Azaroff, L. V.: *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, (1995).

[17] Rocha, R. A., Muccillo, E. N. S., Dessemond, L., Djurado, E.: „Thermal ageing of nanostructured tetragonal zirconia ceramics: Characterization of interfaces, *J. Eur. Ceram. Soc*., 30, (2010), 227-231.

[18] Kim D-J., Jung H-J., Jung J-W., Lee H-L.: Fracture toughness, ionic conductivity and low-temperature phase stability of tetragonal zirconia codoped with yttria and niobium oxide, *J. Am. Ceram. Soc*., 81, (1998), 2309-2314.

[19] Watanabe, M., Iio, S., Fukurara, I.: Ageing behavior of Y-TZP, in Claussen, N., Rühle, M., Heuer, A. H. (eds), *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*, Vol. 12. The American Ceramic Society, Columbus, OH, USA, (1984), 391–398.

[20] Steele, B. C. H.: Oxygen Ion conductors, in *High conductivity solid Ionic conductors*, Takahashi T. (ed.), World Scientific Singapore, (1989).

[21] Bauerle, J. E.: Study of solid electrolyte polarisation by a complex admittance method, J. *Phys. Chem. Solids*, 30, (1969), 2657-2670.

[22] Bućko, M.: *Modyfikacja właściwości dwutlenku cyrkonu jako elektrolitu stałego*, Ceramika/Ceramics, Wyd. Naukowe „Akapit", Kraków, (2007).

[23] Bogusz, W., Krok, F.: *Elektrolity stałe - właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, WNT, Warszawa (1995).

[24] Feighery A.J., Irvine J.T.S.: Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilized zirconia, *Solid State Ionics*, 121, (1999), 209-216.

[25] Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J.: Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.*, 17, (1982), 3113-3122.

♦

Otrzymano 24 czerwca 2014, zaakceptowano 26 grudnia 2014.