

ЗАСТОСУВАННЯ НАНООКСИДУ ЦЕРІЮ В ТВЕРДООКСИДНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

А.М. Гринько ^{1,2}, А.В. Бричка ², О.М. Бакалінська ², М.Т. Картель ²

¹Національний університет «Києво-Могилянська академія», вул. Сковороди, 2, Київ, 04070, Україна, e-mail: alinagrinko2@gmail.com

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Огляд присвячено аналізу сучасної літератури щодо застосування матеріалів на основі нанорозмірного оксиду церію в якості компонентів твердооксидного паливного елемента. Описано принцип роботи паливних елементів, їхню класифікацію та різницю в конструкціях паливної комірки. Унікальні окисно-відновні властивості нанорозмірного оксиду церію роблять цей матеріал перспективним для використання як компонентів для твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ). Церійвмісні матеріали в основному використовують як твердий електроліт – у них висока іонна провідність та коефіцієнт теплового розширення, низька енергія активації при відносно низьких температурах. Велика дефектність поверхні, яка визначається концентрацією кисневих вакансій, утворених на поверхні нанорозмірного CeO_2 , сприяє збільшенню електронної провідності навіть при температурах 300 – 700 °С. Збільшити концентрацію поверхневих дефектів можна легуванням поверхні наноксиду церію дво- та тривалентними катіонами. Методи синтезу, іонні радіуси та концентрація легуючих речовин впливають на іонопровідні та електричні властивості отриманих нанокомпозитів. Пояснено зв'язок між зменшенням частинок оксиду церію до нанорозмірів із концентрацією поверхневих та об'ємних дефектів у структурі зразків. Особливу увагу приділено впливу легування нанорозмірного CeO_2 катіонами перехідних металів та лантаноїдів на характеристики отриманого матеріалу, а саме зростання концентрації поверхневих дефектів за рахунок збільшення кисневих вакансій. Встановлено, що нанорозмірний оксид церію використовують для розробки та впровадження основних компонентів ТОПЕ: електроліту, анода та катода. Перелічено переваги застосування твердих електролітів на основі нанорозмірного оксиду церію над класичними електролітами. Активно розробляються та досліджуються композити на основі нано- CeO_2 для використання як електродів твердооксидних паливних елементів. Показано, що подвійне та потрійне легування частинок оксиду церію підвищує іонну провідність та зменшує енергію активації, що позитивно впливає на його характеристики як електроліту ТОПЕ. Церійвмісні аноди є стійкими до осідання вуглецю та домішок палива, підвищують каталітичну активність твердооксидних паливних елементів, та є сумісними з іншими його компонентами. Нанорозмірні частинки оксиду церію напілюють на катод для запобігання взаємодії катода з електролітом. Проаналізовано перспективи використання церійвмісних матеріалів для перетворення хімічної енергії палива в електричну.

Ключові слова: нанорозмірний оксид церію, твердооксидні паливні елементи, легування, тверді електроліти, анод, катод, іонна провідність, поверхневі дефекти

Вступ

Зменшення кількості викопних видів палива, таких як вугілля, нафта та природний газ, змушує шукати альтернативні джерела енергії, і тому попит на розробку паливних

елементів щороку зростає. В залежності від матеріалу електроліта, розрізняють твердооксидні, фосфорнокислі, лужні, з протонообмінною мембраною паливні елементи [1]. Кожен з видів паливних елементів характеризується різними робочими температурами, термінами експлуатації, продуктивністю. Універсальні характеристики твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ), такі як висока продуктивність (65 – 85 %), довговічність, можливість багаторазового використання різноманітних видів палива, відсутність необхідності використання електродів з благородних металів спонукають вчених вдосконалювати технології їхнього синтезу та розширювати спектр застосувань. У ТОПЕ як побічний продукт виділяється тільки вода, що робить їх не шкідливими для навколишнього середовища [2]. Твердооксидні паливні елементи можна виробляти в різноманітних конфігураціях, а отже вони підходять для використання від побутових до промислових масштабів. Унікальні фізико-хімічні властивості оксиду церію роблять його перспективним для створення нових матеріалів для використання як компонентів твердооксидних паливних елементів. Композити на основі церію використовуються при конструюванні всіх компонентів ТОПЕ як твердих електролітів, так і електродів, зокрема анодів.

Принцип роботи твердооксидного паливного елемента

Електрохімічний прилад, який перетворює хімічну енергію палива в електричну, використовуючи реакцію кисню та водню, називається твердооксидним паливним елементом. Комірка ТОПЕ складається з анода, катода та твердого електроліта, який є провідником та знаходиться між пористими анодом та катодом (рис. 1). Водень, або багате на водень паливо подається на анод, а кисень – на катод. На катоді O_2 каталітично відновлюється до кисневих аніонів, які дифундують через електроліт до анода, і там реагують з паливом (в даному випадку H_2) з утворенням води та електронів. Електрони, які утворилися на аноді, мають вищий потенціал, ніж електрони на катоді і тому виконують роботу в зовнішньому ланцюзі [3].

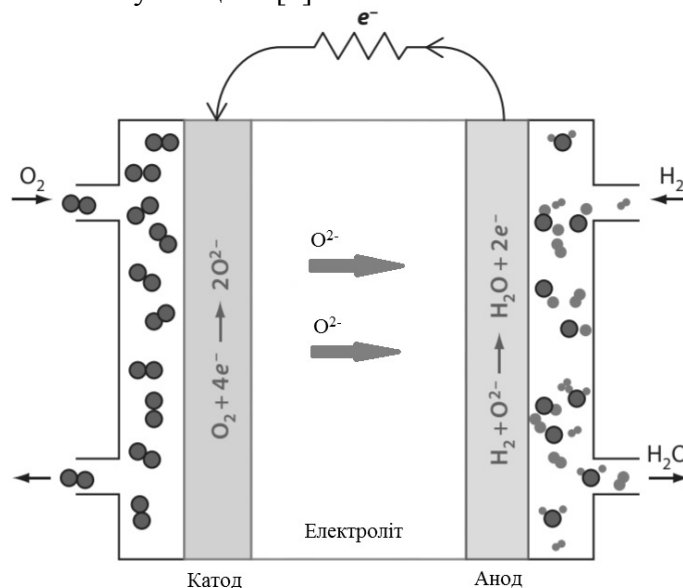


Рис. 1. Схематичне зображення твердооксидного паливного елемента

Комірки твердооксидних паливних елементів виготовляють в планарній або трубчастій конфігураціях (рис. 2). Планарна конфігурація – це нашаровані пласкі електроди та електроліт, де повітря та паливо надходять через міжкомпонентний з'єднувач в катод та анод. Перевагою планарної конфігурації є те, що при відносно низьких витратах на виробництво можна досягти високих показників питомої потужності, вони простіші у

виготовленні, ніж трубчасті, а компактна конструкція дозволяє легко транспортувати та використовувати такі ТОПЕ у портативних пристроях. Недоліками є те, що виготовлення таких систем дорожче в порівнянні з трубчастими, вони повільніше працюють. Трубчасті ТОПЕ – це довгі порожнисті трубки, де повітря та паливо проходять через внутрішню та зовнішню стінки трубки. Вони підходять для використання в середніх та крупних масштабах, зокрема для конструювання стаціонарних систем електростанцій. Проте, зазвичай перевагу віддають планарним конструкціям, оскільки у них омичний опір менший, що збільшує іонну провідність електроліта [4, 5].

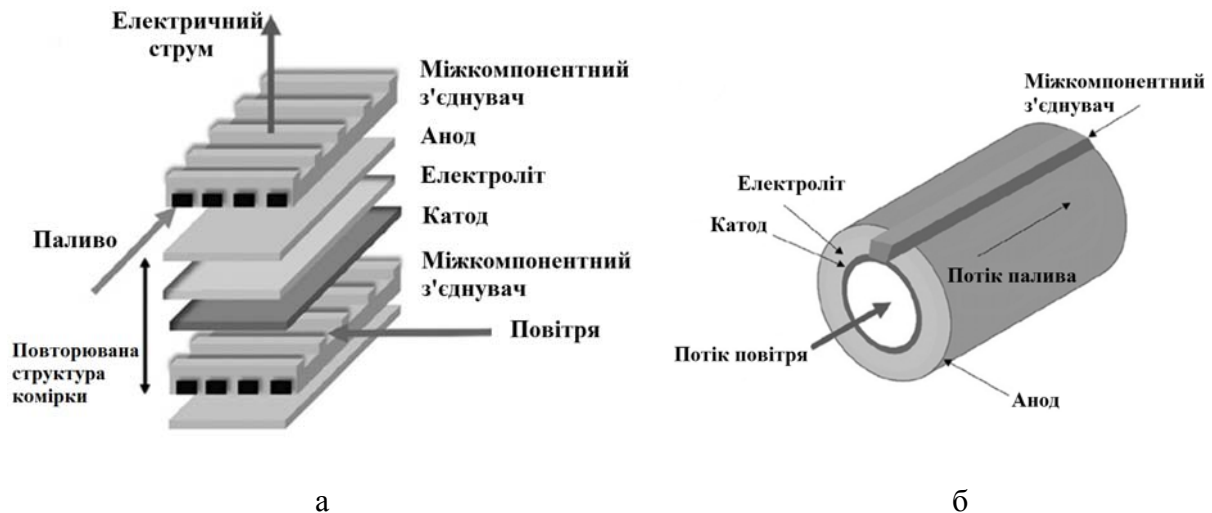


Рис. 2. Структура комірки твердооксидного паливного елемента (а) – планарна, (б) – трубчаста [4]

Як показано на рис. 2, для обох конфігурацій ТОПЕ комірка складається з електродів (катода та анода), твердого електроліту, міжкомпонентного з'єднувача та герметика.

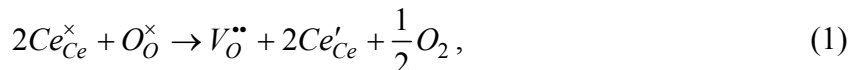
Твердооксидні паливні елементи розділяють на три групи в залежності від робочої температури: високо- (900 – 1000 °С), середньо- (в діапазоні до 800 °С) та низькотемпературні (до 600 °С). Високотемпературний режим роботи ТОПЕ має ряд недоліків: зменшується їхній термін експлуатації, а матеріали для вироблення дороговартісні [6]. Зниження робочої температури ТОПЕ мінімізує виробничі витрати та поліпшує термін придатності комірок, тому існує потреба в розробці нових матеріалів, які можуть працювати як компоненти низько- та середньотемпературних ТОПЕ.

Утворення кисневих вакансій на поверхні нанорозмірного CeO_2

Унікальні окисно-відновні властивості оксиду церію, зокрема здатність утворювати кисневі вакансії, лежать в основі його використання при конструюванні елементів ТОПЕ наступного покоління. Церій має кубічну структуру флюориту, що відповідає просторовій групі $Fm3m$ від кімнатної температури до точки плавлення (~2477 °С). В ідеально стехіометричній частинці CeO_2 кожний катіон Церію октаедрично координується найближчими вісьмома аніонами Оксигену, а кожний аніон Оксигену тетраедрично координується з чотирма найближчими атомами Церію, тобто катіони Ce^{4+} утворюють гранецентровану кубічну ґратку, а іони Оксигену формують просту кубічну підґратку (рис. 3, а) [7].

Зі зменшенням частинок до нанорозмірів кубічна структура флюориту зберігається, але відбувається оборотна зміна ступеня окиснення атому Церію у оксиді з CeO_2 до Ce_2O_3 , що приводить до втрати кисню та утворення вільних місць. Перехід від іону з меншим іонним радіусом Ce^{4+} (0,92 Å) до іону з більшим радіусом Ce^{3+} (1,034 Å) супроводжується

утворенням кисневих вакансій та приводить до викривлення локальної решітки. Внаслідок цього відбувається викривлення решітки та змінюється її загальний параметр. Дефіцит заряду, який виникає внаслідок існування атомів Ce^{3+} , компенсується утворенням кисневих вакансій у ґратці, котрі по суті є кисневими дефектами на поверхні нано- CeO_2 (рис. 3, б) [8]. Цей процес може бути виражений рівнянням з використанням позначень Крегера–Вінка:



де $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ та $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ – іони Ce^{4+} та O^{2-} в відповідних ділянках ґратки; $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ представляє нейтральну кисневую вакансію з ефективним зарядом $2+$ у вузлі решітки O, а Ce'_{Ce} – іон $\text{Ce}(\text{III})$ у вузлі ґратки Ce з ефективним зарядом -1 [9].

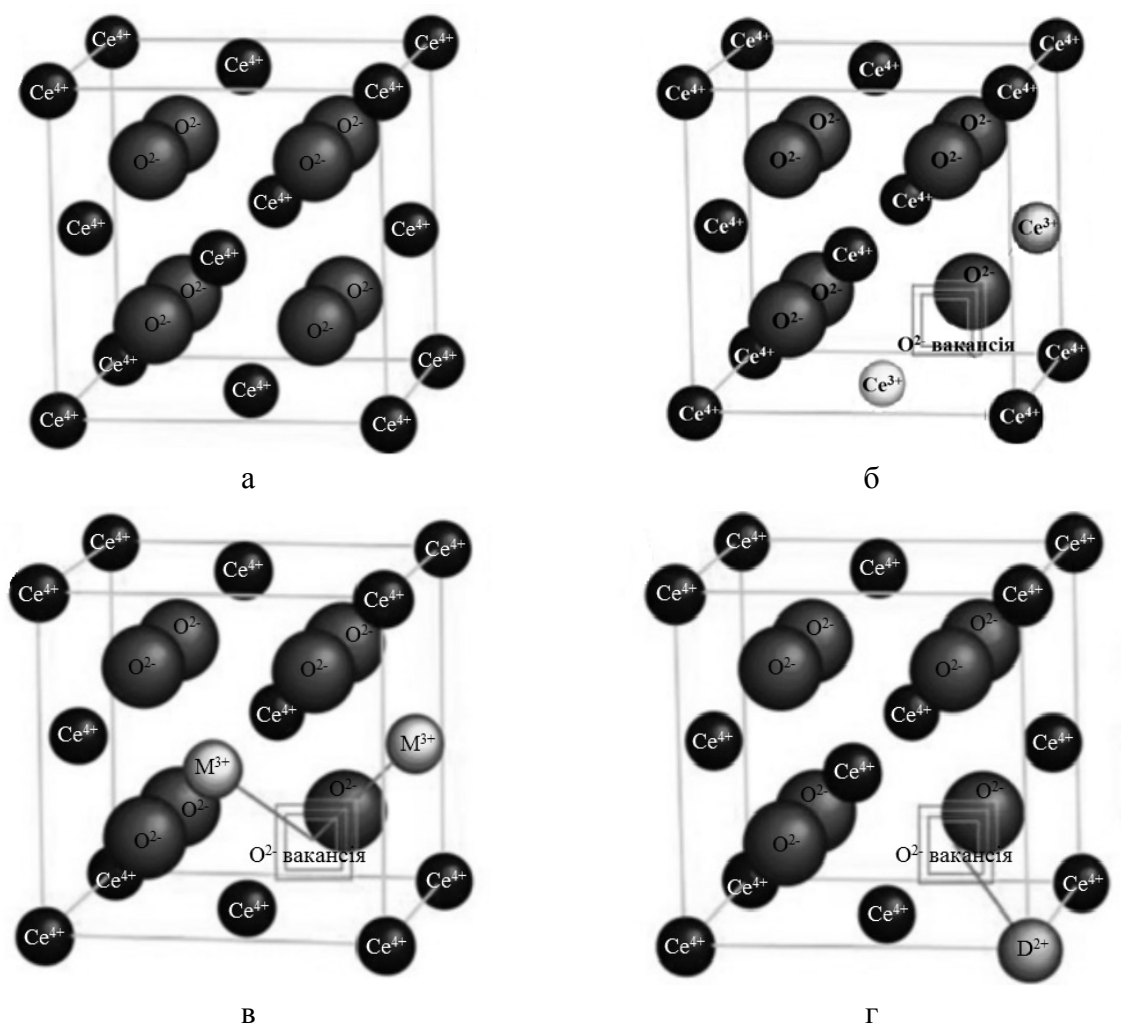


Рис. 3. Елементарна комірка решітки оксиду церію (а); дефектні кристалічні структури наноцерію (б, в, г) внаслідок утворення кисневої вакансії для компенсації заряду після: (б) – заміни іонів Ce^{4+} іонами Ce^{3+} ; (в) – легування CeO_2 двома тривалентними катіонами; (г) – легування CeO_2 одним двовалентним катіоном [11]

Збільшення числа кисневих вакансій в елементарній комірці сприяє збільшенню іонної провідності системи. Цього збільшення можна досягти заміщенням атомів Ce^{4+} перехідними металами або лантаноїдами з нижчим ступенем окиснення [10]. При легуванні ґратки оксиду церію катіонами з меншою валентністю, внаслідок нейтралізації заряду будуть утворюватися кисневі вакансії в структурі флюориту. Наприклад, M_2O_3

може бути введений в CeO_2 за наступним механізмом ($M^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) у позначеннях Крегера–Вінка:



де M'_{Ce} представляє іон $M(\text{III})$ у вузлі ґратки Ce з ефективним зарядом -1 .

Як видно з рівняння 2, заміщення чотирьохвалентного церію на тривалентні катіони супроводжується утворенням кисневої вакансії для кожних двох іонів M^{3+} (рис. 3, в).

При легуванні оксиду церію двовалентними катіонами утворення кисневої вакансії пов'язано тільки з одним катіоном D^{2+} , що можна описати рівнянням ($D^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$):



де D''_{Ce} представляє іон $D(\text{II})$ у вузлі ґратки Ce .

Відповідна дефектна структура представлена на рис. 3, г [11].

Використання нанооксиду церію в якості електроліту для топе

Продуктивність комірки ТОПЕ визначається, в основному, характеристиками електроліта. Як було зазначено вище, електроліт проводить йони O^{2-} від катода до анода, де ці йони реагують з паливом з утворенням води та діоксиду вуглецю. Електроліт – це твердий оксид, який має володіти високою іонною та низькою електронною провідностями. Матеріал електроліту піддається впливу навколишнього середовища, і тому повинен бути хімічно стабільним при високих температурах в окиснювальному та відновлювальному середовищах, а також бути газонепроникним, тобто не мати пор. Для зменшення омичних втрат виготовляють електроліти у вигляді однорідних тонких шарів. Коефіцієнт теплового розширення має бути наближеним до коефіцієнту теплового розширення катода та анода, інакше відбудеться розтріскування комірки [12, 13]. В якості твердого електроліта найчастіше використовують оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію. Проте, такі традиційні твердооксидні паливні елементи ефективні за високих температур (вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$), тому що при нижчих температурах матеріали, які застосовують в якості електроліта, мають низькі показники провідності електролітів та каталітичної активності електродів. Високі робочі температури мають недоліки, такі як зменшення терміну використання ТОПЕ, невідповідність коефіцієнтів теплового розширення катода, анода та електроліта, хімічна нестабільність та висока вартість, що обмежує їхню комерціалізацію [14].

Перевагами використання електролітів з матеріалів на основі церію є: висока іонна провідність при низьких температурах ($300 - 700\text{ }^\circ\text{C}$), високий коефіцієнт теплового розширення, низька енергія активації при відносно знижених температурах в порівнянні з цирконієм, стабілізованим ітрієм. Це пов'язано з тим, що Ce^{4+} має більший іонний радіус ($0,97\text{ \AA}$), ніж Zr^{4+} ($0,84\text{ \AA}$), і в результаті утворюється відкритіша структура, через яку мігрують йони O^{2-} [2, 15].

Легування оксиду церію дво- та тривалентними катіонами збільшує його переваги як твердого електроліту ТОПЕ. На електричні властивості отриманих систем впливають метод синтезу, іонні радіуси легуючої речовини та її концентрація в твердих розчинах. Як правило, зазначені характеристики впливають на іонопровідні характеристики комірок. Проте, для нанорозмірних об'єктів важливо також дослідити взаємозв'язок параметрів синтезу з дефектністю структури, адже в цьому випадку не можна нехтувати поверхневими ефектами. Чистий та легований нанооксид церію можна отримати різними

методами. У більшості ранніх досліджень для одержання легованого наноксиду церію використовували твердофазний метод синтезу, який включав реакцію між порошками CeO_2 та Re_2O_3 (де Re – тривалентний катіон) при високій температурі з проміжними стадіями подрібнення. Проте, синтезовані цим методом зразки не завжди відповідали очікуваним характеристикам, тому було розроблено інші синтетичні методи для регулювання морфології продукту [16]. Детальний аналіз методів синтезу нанорозмірного оксиду церію та вплив параметрів синтезу на кількість поверхневих дефектів було зроблено нами раніше в роботі [17].

Важливо зрозуміти вплив розміру частинок на іонну провідність електроліту ТОПЕ. Наноструктуровані церійвмісні іонні електроліти виявляють кращі властивості, ніж їхні об'ємні аналоги, адже мають значно більшу питому площу, а отже, більшу концентрацію рухомих дефектів. В твердих електролітах мікронного розміру іонна провідність відбувається через зерно (об'єм) кристаліту, при цьому границя зерна блокує іонну провідність, тоді як в нанорозмірних частинках іони мігрують на поверхні (границі) зерна, а провідність через об'єм частинки обмежена. Висока іонна провідність нанорозмірних частинок оксиду церію обумовлена великою густиною поверхневих дефектів та підвищеною провідністю через границю зерна [18]. На рис. 4 зображено міграцію іонів з одного зерна в інше в мікроскопічних зразках, із перетинанням об'єму зерна, що спричиняє низьку провідність іонів, в той час як у наномасштабі ситуація змінюється на протилежну, де межі зерен стають магістралями іонної провідності. Внесок зерна в іонну провідність наносистем стає менш важливим [19].

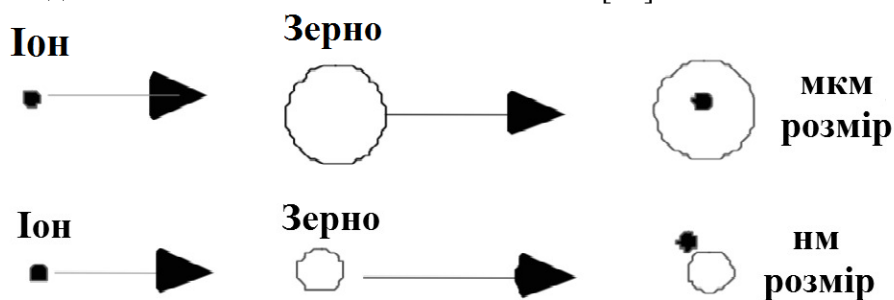


Рис. 4. Схематичне зображення міграції іонів на мікрметровому та нанометровому рівнях

Проте, наявність окисно-відновної пари $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ робить наноцерій нестабільним: під час роботи паливного елемента CeO_2 набуває властивостей напівпровідників (*n*-тип на аноді та *p*-тип на катоді), і, як наслідок, виникає електронна провідність, яка збільшується в чотири рази при переході в нанорозмірну область [20]. Іонна енергія активації також зростає із зменшенням розміру зерен [19]. CeO_2 – приклад змішаного електронно-іонного провідника, провідність якого залежить від домішок та кисневої активності в атмосфері навколишнього середовища. Для ефективного використання нанорозмірного оксиду церію як електроліта необхідно подолати його нестабільність, яка виникає внаслідок електронної провідності. Цього можна досягнути, або понизивши робочу температуру до $500\text{ }^\circ\text{C}$, оскільки ширина електричної області стає значно вищою [21], або легуючи наноксид церію іншими речовинами, що приводить до утворення рухливих дефектів на поверхні частинок, таким чином, компенсуючи заряд. Іонна провідність пов'язана з кисневими вакансіями, що виникають в результаті акцепторного легування (додавання акцептора), тобто заміщення катіонів церію в ґратці на катіони з нижчою валентністю. При цьому загальна електронейтральність заряду в ґратці зберігається, а структура типу флюориту дозволяє досягати високого ступеня заміщення, і відповідно нестехіометрії. Ці кисневі вакансії дозволяють іонам кисню мігрувати (за стрибковим механізмом), що і забезпечує високу іонну провідність. Загальна формула таких матеріалів $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-\Delta}$, де «A» – це катіони, а «Re» – атоми лужних або рідкісноземельних легуючих елементів [22].

Все частіше розробляються композиційні системи з подвійно та потрійно легованим CeO_2 для використання як твердого електроліту в ТОПЕ. Показано, що двофазні нанокompозити на основі оксиду церію мають більшу іонну провідність за однофазні леговані або змішані електроліти [2]. Поєднання легованого оксиду церію з карбонатами, гідрооксидами, сульфатами, галогенідами та оксидами металів підвищує іонну провідність до 10 порядків, в порівнянні з однофазно легованим церієм [23].

Теоретичні розрахунки впливу легування тривалентними катіонами на зростання іонної провідності було зроблено авторами [24]. Показано, що структура легованого CeO_2 залежить від іонного радіусу легуючого катіону таким чином:

- легуючі катіони з меншим іонним радіусом утворюють структуру, аналогічну структурі їх природнього оксиду;
- легуючі катіони з іонним радіусом проміжного розміру будуть займати вузли решітки Ce та утворювати вакансію кисню для компенсації заряду;
- легуючі катіони великого розміру також будуть займати вузли решітки Ce, але кисневі вакансії будуть знаходитися у вузлах наступного найближчого сусіда.

Важливо також зазначити, що дефектність структури впливає на відновлюваність CeO_2 : в легованому оксиді церію домішки, які мають схожу дефектність, демонструють схожі енергії відновлення незалежно від відмінностей в розмірі іонних радіусів.

Легування наночастинок оксиду церію перехідними металами або лантаноїдами (з нижчими ступенем окиснення) сприяє іонній провідності за рахунок збільшення числа кисневих вакансій, проте ці дефекти утворюють складні ієрархічні структури, в залежності від природи та кількості легуючої речовини, розміру кристалітів та методу синтезу, що змінює фізичні властивості матеріалу, а тому вплив легування має бути вивчено детальніше. Згідно з теоретичними розрахунками, найкращі характеристики для використання в твердооксидних паливних елементах має CeO_2 , легований Gd, Sm, Nd та Pr порівняно з легуванням Al, Ga, Sc, Sb, In, Lu, Tl, Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Tb, Eu, Bi та La. Але на практиці вплив легування нанорозмірного оксиду церію на його характеристики досі вивчається. Сучасні розробки в області твердих електролітів зосередженні на легуванні оксиду церію катіонами Gd^{3+} [25, 26], Sm^{3+} [27], Pr^{4+} [28], Mg^{2+} [29, 30], Ca^{2+} [31], Sr^{2+} [32], La^{3+} [33], Yb^{3+} [34] Lu^{3+} [35], Dy^{3+} [10].

В роботі [36] було досліджено вплив одинарного та подвійного легування оксиду церію катіонами Nd^{3+} та Dy^{3+} на іонну провідність. Було синтезовано золь-гель методом та досліджено системи $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{x-y}\text{Dy}_y\text{O}_{2-(x-y/2+y)}$, де $x = 0.2$; $y = 0.04$; 0.08 ; 0.1 та порівняно з композитами $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ та $\text{Ce}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Показано, що додавання йонів Dy^{3+} в решітку церію приводить до покращення теплових, мікроструктурних, оптичних та електричних властивостей матеріалу через наближені значення їх іонних радіусів ($0,912 \text{ \AA}$ для Dy^{3+} та $0,97 \text{ \AA}$ для Ce^{4+}), підвищення концентрації поверхневих кисневих вакансій та стабілізації кубічної структури флюориту. Найкращі характеристики продемонстрував зразок із складом $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{1.85}$, його йонна провідність при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ склала $2,2 \times 10^{-2} \text{ См/см}$, у нього найменша енергія активації серед всіх досліджуваних композитів – $0,83 \text{ eV}$.

При легуванні оксиду церію рядом елементів (Gd, Sm, Nd та La), найменша ентальпія асоціації між легуючими катіонами та кисневими вакансіями в структурі флюориту при використанні Sm, що за певних умов легування приводить до високої провідності кисневих іонів [37]. Але домішки (в залежності від виду палива, наприклад, SiO_2) та ефекти просторового заряду на границі зерен спричиняють ефект блокування границь зерна для ефективної йонної провідності. Тому для збільшення провідності електролітів нанорозмірного оксиду церію, легованого Sm, необхідно збільшити провідність границь зерен по іонам кисню. З цією метою в роботі [38] автори синтезували нанокompозитний матеріал на основі оксиду церію, легованого самарієм з різною

мольною долею CuO. Показано, що додавання CuO до легovanого наноксиду церію значно знижує опір границь зерен та покращує іонну провідність.

Було досліджено вплив потрійного легування $\text{La}^{3+} \text{Pr}^{3+} \text{Sm}^{3+}$ на структурні, електричні та термічні властивості церію. Системи $(\text{Ce}_{1-x}(\text{La}_{x/3}\text{Pr}_{x/3}\text{Sm}_{x/3})\text{O}_{2-\delta})$; $x = 0,06; 0,12; 0,18; 0,24$ та $0,30$) було синтезовано золь-гель методом з наступним спіканням при 1300°C протягом 4 год. Найвищу загальну йонну провідність ($0,043 \text{ См/см}$) та найменшу енергію активації ($0,76 \text{ eV}$) продемонстрував зразок $\text{Ce}_{0,76}\text{La}_{0,08}\text{Pr}_{0,08}\text{Sm}_{0,08}\text{O}_{2-\delta}$. Високе значення загальної іонної провідності з узгодженим коефіцієнтом теплового розширення цього зразка з уже існуючими електродними матеріалами робить його ефективним електролітним матеріалом для застосування в твердооксидних паливних елементах з проміжними температурами [14].

Багатообіцяючі електроліти для використання в низькотемпературних ТОПЕ було описано в роботі [39]. Авторами було синтезовано наноккомпозити з потрійним легуванням диоксиду церію $\text{Ce}_{0,82}\text{La}_{0,06}\text{Sm}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta}$ та потрійним легуванням оксиду церію/карбонату $(\text{Ce}_{0,82}\text{La}_{0,06}\text{Sm}_{0,06}\text{Gd}_{0,06}\text{O}_{2-\delta} - (\text{Li-Na})_2\text{CO}_3)$ золь-гель методом із наступним спіканням та визначено сумарну іонну провідність і енергії активації в діапазоні температур від 250 до 600°C . Найкращу іонну провідність продемонстрували наноккомпозити з потрійним легуванням оксиду церію/карбонату в порівнянні з потрійним легуванням оксиду церію ($3,8 \times 10^{-2} \text{ См/см}$).

Уведення Ga та Ba в структуру нано CeO_2 також підвищує іонну провідність синтезованого матеріалу. Методом осадження було синтезовано матеріал $\text{Ba}_{0,10}\text{Ga}_{0,10}\text{Ce}_{0,80}\text{O}_{3-\delta}$ та встановлено, що іонна провідність даного зразку складає $0,071 \text{ См/см}$, а енергія активації $0,46 \text{ eV}$. Такі властивості дозволяють використовувати даний наноккомпозит в якості електролітів низькотемпературних ТОПЕ [40].

Оксид вісмуту з флюоритоподібною структурою демонструє гарну іонну провідність кисню завдяки поєднанню великої концентрації кисневих вакансій (близько 25 %) та високої рухливості аніонів. Авторами [41] було одержано нанорозмірні порошки оксиду церію, легovanі Bi/Gd за допомогою золь-гель методу синтезу. Як Bi, так і Gd повністю та однорідно розчинялися в структурі, подібній до флюориту церію, утворюючи рівноважну фазу, і навіть при дуже тривалій термічній обробці фазове перетворення не відбувалося. Отримані зразки продемонстрували високу здатність до спікання та хороші електрохімічні властивості в діапазоні температур $550 - 800^\circ\text{C}$ ($1,1 \times 10^{-2} - 1,1 \times 10^{-1} \text{ См/см}$). Показано, що додавання невеликої кількості вісмуту для приготування твердого електроліту на основі оксиду церію при низьких температурах спікання покращує їх характеристики.

Проте, проблема існування електронної провідності внаслідок розділення зарядів залишається, а це призводить до втрати напруги та потужності паливного елемента [42]. Адже на іонну провідність цих композитів впливає кількість легуючої речовини, фізичні властивості катіонів легуючої суміші. Розробка нових матеріалів з високою іонною провідністю при низьких температурах – це глобальний виклик на шляху комерціалізації ТОПЕ, тому дослідники намагаються удосконалювати твердооксидні електроліти з можливістю використовувати нелегований наноксид церію. У роботі [43] було досліджено нелеговані наноккуби CeO_2 , синтезовані простим та дешевим гідротермальним методом як електроліта для ТОПЕ. Наноккуби оксиду церію були зажаті між двома шарами напівпровідника $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{LiO}_{2-\delta}$, утворюючи паливну комірку. Внаслідок різниці в ширині забороненої зони у відновленому CeO_2 на аноді та окисненому CeO_2 на катоді, утворюється двошарова система, яка забезпечує ефективне розділення зарядів для перешкодження проходження електронів всередину, що запобігає виникненню короткого замикання пристрою.

Авторами [44] було запропоновано альтернативний метод створення електроліту без легування CeO_2 з акцентом на його поверхневі властивості. Висока іонна провідність матеріалу була досягнута в результаті формування поверхневого киснево-дефіцитного шару $\text{CeO}_{2-\delta}$ на частинці CeO_2 . Стехіометричний CeO_2 всередині зерна наночастинки є ізолятором, а дефіцитний $\text{CeO}_{2-\delta}$ на поверхні володіє необхідними властивостями (рис. 5).

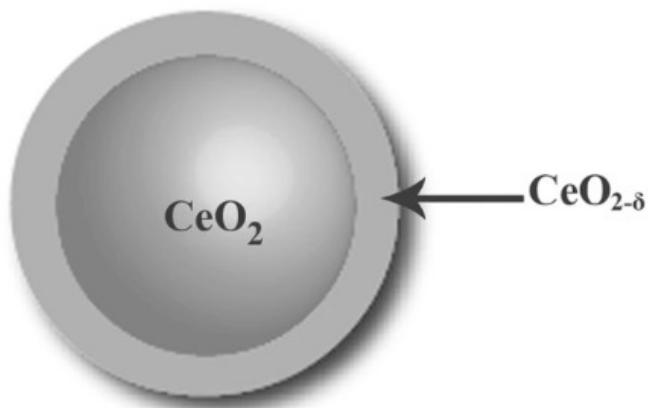


Рис. 5. Структура CeO_2 для використання в твердооксидних паливних елементах

Водень, який подається на анод, відновлює CeO_2 (+4) до нестехіометричного $\text{CeO}_{2-\delta}$ (+3). В катодній області пристрою $\text{CeO}_{2-\delta}$ взаємодіє з CeO_2 , що приводить до утворення поверхневих дефектів – відбувається так зване «самолегування». Так як легування оксиду церію катіонами тривалентних рідкісноземельних металів (наприклад Sm^{3+} або Gd^{3+}) для створення кисневих вакансій відбувається в об'ємі частинок CeO_2 , це спричиняє додаткову об'ємну провідність. Тоді як самолегування відбувається на поверхні частинок оксиду церію в оточенні кисневих вакансій, і виникає поверхнева провідність, перевагами якої є низька енергія активації та швидка іонна рухливість. Тому нелегований оксид церію може мати набагато кращі характеристики для використання в твердооксидних паливних елементах, ніж традиційні електроліти.

Використання наноксиду церію як електродів для топе

Нанорозмірний оксид церію застосовують не тільки як твердий електроліт в твердооксидних паливних елементах: композити на його основі можуть бути компонентами як анода, так і катода.

Електрохімічне окиснення палива в твердооксидному паливному елементі відбувається на аноді. Матеріал для анода має володіти високою електронною провідністю, бути хімічно стійким при підвищених температурах та сумісним з іншими компонентами комірки. Відповідність коефіцієнта теплового розширення іншим компонентам є вирішальним фактором при виборі матеріалу для ТОПЕ. Матеріал, для використання як анод для ТОПЕ повинен мати малий розмір частинок, велику трифазну межу, бути пористим для ефективного транспортування газу в умовах високотемпературного відновлення [12]. Так як твердооксидні паливні елементи перетворюють різні види палива (водень, метан, спирти, природний газ тощо), їхні анодні матеріали мають бути стійкими до осадження вуглецю, домішок та повторного окиснення. В якості класичного анода використовують матеріали на основі нікелю та паладію, проте на цих поверхнях відбувається закоксування – утворення шару вуглецю, що дезактивує та руйнує мікроструктуру анода [45]. Церійвмісні композиційні матеріали стійкі до осадження вуглецю та сприяють підвищенню каталітичної активності твердооксидних паливних елементів вуглецевого типу [46]. Відновлення частинок CeO_2 до $\text{CeO}_{2-\delta}$ приводить до формування кисневих вакансій, які підсилюють транспорт O_2 та окиснення

вуглецевих відкладень в присутності CeO_2 , за рахунок виділення кисню з його решітки [47].

Високу каталітичну активність для використання як анодного компонента ТОПЕ, що використовують карбонвмісні палива демонструють наночастинки оксиду церію, леговані молібденом [48]. Методом спалювання було отримано наночастинки оксиду церію з різним вмістом молібдену: 5, 7 та 10 мас. %. Максимальні значення електропровідності були у зразка з найбільшим вмістом молібдену. Авторами було синтезовано пористі наночастинки $\text{Ni-BaO-CeO}_2/\text{SiO}_2$, нанесені в якості захисного шару на анод з оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, що запобігло процесу закоксування [49].

Якщо як паливо ТОПЕ використовують природний та біогаз, необхідно, щоб анод був стійким до дії сірки, оскільки вона міститься в цьому паливі та отруюватиме електрод. Такими характеристиками володіють, наприклад, матеріали на основі нікелю/гадолінію, леговані оксидом церію ($\text{Ni/Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) [50].

Морфологія поверхні нанорозмірного оксиду церію має важливий вплив на адсорбцію та окиснення водню. Легування поверхонь (111) нанокубів оксиду церію самарієм знижує температурні характеристики анода на основі CeO_2 в ТОПЕ. На нелегованому CeO_2 (111) молекула H_2 гомолітично дисоціює, і наступний етап утворення однієї молекули води є найбільш енергоємним (енергетичний бар'єр складає 2,3999 eВ) [51]. Механізм окиснення H_2 на поверхні (111) чистого та легованого Sm нанорозмірного CeO_2 описано в роботі [52]. Розрахунки показали, що атом гідрогену може зв'язуватись з легованим атомом самарію через вторинний зв'язок, який є слабшим за ковалентний, але сильніший за Ван-дер-Ваальсовий. Ця взаємодія H-Sm полегшує процес дисоціації H_2 (і утворення H_2O) за рахунок різкого зменшення енергетичного бар'єру з 1,092 (3,540) до 0,532 (0,158) eВ порівняно з нелегованим CeO_2 . Це означає, що легування церію може значно покращити каталітичну активність CeO_2 для окиснення H_2 .

На прикладі наноконкомпозитів Ni/CeO_2 різних морфологій показано, що на продуктивність церійвмісного анода впливає морфологія нано CeO_2 . Нанострижні та нанокуби CeO_2 було синтезовано гідротермальним методом. Відмінність в структурі оксиду церію в наноконкомпозиті полягає в тому, що для нанострижнів домінуючими площинами є (220), тоді як для нанокубів – (111). В результаті, комірка з Ni/CeO_2 -нанострижні як анода демонструє кращі характеристики завдяки більшому вмісту кисню на поверхні [53].

В роботі [54] було вивчено вплив включення Ni та Ce на структуру, текстуру, морфологію та хімію поверхні оксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію. Показано, що електрохімічні та каталітичні характеристики анода підвищуються зі збільшенням концентрації іонів Ce^{3+} : збільшується кількість кисневих вакансій та, як наслідок, відбувається краща міграція кисню, що полегшує видалення вуглецю.

В роботі [55] авторами було отримано декілька зразків легованого церію мікроемulsionним осадженням. Наноструктурований матеріал демонстрував хімічну та термічну сумісність з класичними електролітами для твердооксидних паливних елементів, а також володів необхідними електричними характеристиками для використання в якості анода для паливних елементів, що працюють при низьких температурах.

Кисневі вакансії можуть бути енергетично вигідно введенні в решітку нанорозмірного оксиду церію легуванням його европієм: радіус Eu^{3+} (1,07 Å) трішки більший за радіус Ce^{4+} (0,97 Å), що дозволяє досягти високої іонної провідності з невеликим спотворенням решітки. До того ж, европій демонструє змішану валентність ($\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$), що покращує каталітичні характеристики та електронну провідність компоненту ТОПЕ. В роботі [56] методом співосадження було отримано зразки CeO_2 , леговані Eu та порівняно з чистим нанооксидом церію. Параметри решітки оксиду церію лінійно збільшувалися із зростанням вмісту европію, що привело до значного зростання

концентрації кисневих вакансій. Це дослідження дає можливість розробляти та синтезувати церійвмісні компоненти для анода в ТОПЕ.

Катод в твердооксидному паливному елементі – це електрод, на якому відбувається відновлення кисню до кисневих іонів. Матеріал, який використовують в якості катода, має володіти високими іонною та електронною провідністю та бути хімічно сумісним з іншими компонентами ТОПЕ [12]. Катодна частина ТОПЕ зазнає омичних та поляризаційних втрат, викликаних високими температурами, а зниження робочої температури приводить до значного збільшення катодної перенапруги та міжфазного опору. Тому важливо мінімізувати поляризаційні втрати катода, і його пористість відіграє важливу роль для руху іонів кисню. Для зменшення катодного опору міжфазній поляризації доцільно використовувати катода зі змішаним іонним електронним провідником. Такі катода полегшують відновлення кисню та його впровадження в електроліт крізь поверхню (через стадії адсорбції, дисоціації кисню, поверхневої дифузії, іонізації та впровадження в електроліт) та в об'ємі [5]. Матеріали на основі CeO_2 широко використовують для низькотемпературних ТОПЕ в якості катода, адже вони мають більшу іонну провідність та коефіцієнт кисневого обміну на поверхні, в порівнянні з класичними матеріалами на основі ZrO_2 . Оксид церію використовують як захисний шар для катодів ТОПЕ, щоб запобігти його реакції з класичним електролітом для ТОПЕ (диоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію) [57, 58].

У роботі [59] описано процес розробки та виготовлення гетерогенних каталізаторів з ультратонким (<10 нм) верхнім шаром CeO_2 шляхом осадження атомного шару на платинові електроди для використання в низькотемпературних ТОПЕ. Цей катод має на 50 % нижчий опір активації після 10 год роботи порівняно з коміркою, де катодом була тільки Pt (хоча вона вважається найкращим одиночним каталізатором при 450 °C). Як верхній шар, нанесений на катод, використовують також легований оксид церію, наприклад, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ [60]. Для покращення електрохімічних показників пористих електродів ТОПЕ використовують вологе просочення нанокаталізатором основі CeO_2 . Це приводить до зниження перенапруги на електродах з підвищеною довготривалою стабільністю [61].

Авторами [62] було успішно введено наночастинки оксиду церію розміром 3 – 5 нм в композитний катод для дослідження їхнього впливу на електрохімічне відновлення CO_2 . Така система працює по принципу твердооксидного паливного елемента, але використовує зворотню реакцію – розщеплення води на кисень та водень. Показано, що введення наночастинок CeO_2 у катод покращує здатність до адсорбції CO_2 , полегшує транспорт іонів кисню між катодом та електролітом, а отже, демонструє кращу продуктивність, ніж катод без CeO_2 .

Церійвмісні матеріали для використання як електроди твердооксидних паливних елементів досліджуються та використовуються відносно недавно, а тому ці матеріали потребують подальшої розробки та вивчення для ефективного використання.

Отже, твердооксидні паливні елементи – це перспективні інноваційні конструкції завдяки високій ефективності перетворення палива різного виду. Використання чистого або легovanого нанорозмірного оксиду церію в якості твердого електроліту має велику перспективу, адже дозволяє створити ТОПЕ, які б працювали в середньо- та навіть низькотемпературних режимах, що дозволить розширити сфери їх застосування. Унікальні окисно-відновні властивості нанорозмірного оксиду церію, та, як наслідок, велика кількість поверхневих дефектів надають нано- CeO_2 каталітичну активність, що необхідно для продуктивної роботи електродів ТОПЕ. Проте, вплив додавання нанорозмірного оксиду церію до катода ще не до кінця вивчений, тому його варто дослідити детальніше.

Висновок

Паливні елементи активно розробляються як альтернативні джерела енергії, для прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну. Особливістю твердооксидних паливних елементів є те, що вони використовують тверді іонопровідні оксиди як електроліт. Переваги цих ТОПЕ – висока продуктивність, економічність та екологічність, вони зазвичай працюють при високих температурах (1000 °C), що зменшує їхній термін придатності, вони дорогі та складні в експлуатації. Розробка компонентів твердооксидних паливних елементів, які могли б працювати при нижчих температурах – актуальна задача сьогодення. Основним компонентом твердооксидного паливного елемента є електроліт – твердий оксид, через який дифундують іони кисню. Електроліти на основі нанорозмірного оксиду церію демонструють високу іонну провідність та низьку електропровідність завдяки наявності поверхневих дефектів – кисневих вакансій, які утворюються в результаті оборотного окисно-відновного циклу між іонами Ce^{4+} та Ce^{3+} . Крім того, великої дефектності структури можна досягти легуванням оксиду церію катіонами перехідних металів та лантаноїдів. Нанорозмірний оксид церію можна застосовувати не тільки як електроліт, але й в якості електродів ТОПЕ – катодів та анодів, адже його унікальні властивості позитивно впливають на характеристики цих електродів: підвищується стійкість до осідання вуглецьвмісних домішок, збільшується термін експлуатації, полегшується синтез та виготовлення електродних комірок.

Література

1. *Ajmal Khan M., Xu C., Song Z. et al.* Synthesize and characterization of ceria based nano-composite materials for low temperature solid oxide fuel cell // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. V. 43, No 12. – P. 6310–6317.
2. *Jaiswal N., Tanwar K., Suman R. et al.* A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 781. – P. 984-1005.
3. *Gorte R.J., Vohs J.M.* Catalysis in Solid Oxide Fuel Cells // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2011. – Vol. 2, No. 1. – P. 9–30.
4. *Ng K., Rahman H., Somalu M.R.* Enhancement of composite anode materials for low temperature solid oxide fuels // Int J Hydrogen Energy. – 2018. V. 44, No 58. – P. 30692–30704.
5. *Abd Aziz A.J., Baharuddin N.A., Somalu M.R. et al.* Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications // Ceramics International. – 2020. – V. 46, No 15. – P. 23314-23325.
6. *Priya S.D., Selvakumar A.I., Nesaraj A.S.* Overview on ceramic and nanostructured materials for solid oxide fuel cells (SOFCs) working at different temperatures // Journal of Electrochemical Science and Technology. – 2020. – V. 11, No 2. – P. 99-116.
7. *Chen B.-H., Inbaraj B.S.* Various physicochemical and surface properties controlling the bioactivity of cerium oxide nanoparticles // Crit. Rev. Biotechnol. – 2018. – Vol. 38, No. 7. – P. 1003-1024.
8. *Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V. et al.* Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87, No. 13. – P. 1331-1333.
9. *Keating P.R.L., Scanlon D.O., Watson G.W.* The nature of oxygen states on the surfaces of CeO_2 and La-doped CeO_2 // Chemical Physics Letters. – 2014. – V. 608. – P. 239-243.
10. *Puente-Martinez D.E., Diaz-Guillen J.A., Montemayor S.M. et al.* High ionic conductivity in CeO_2 SOFC solid electrolytes; effect of Dy doping on their electrical properties // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45, No 27. – P. 14062-14070.
11. *Li Z.-P., Mori T., Zou J. et al.* Defects clustering and ordering in di- and trivalently doped ceria // Materials Research Bulletin. – 2013. V. 48, No 2. – P. 807–812.

12. *Sreedhar I., Agarwal B., Goyal P. et al.* Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 848, Issue 113315.
13. *Hussain S., Yangping L.* Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte // *Energy Transit.* – 2020.
14. *Madhuri C., Venkataramana K., Shanker J. et al.* Effect of La^{3+} , Pr^{3+} , and Sm^{3+} triple-doping on structural, electrical, and thermal properties of ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 849, Issue 156636.
15. *Faro M.L., Rosa D.L., Antonucci V. et al.* Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes // *Journal of Indian Institute of Science*. – 2009. – V. 89. – P. 363–380.
16. *Coduri M., Checchia S., Longhi M. et al.* Rare earth doped ceria: the complex connection between structure and properties // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. – V. 6, Issue 526.
17. *Гринько А.М., Бричка А.В., Бакалінська О.М. та ін.* Властивості, методи одержання та застосування наноксиду церію // *Поверхня*. – 2019. – Т. 11, № 26. – С. 436-471.
18. *Arunkumar P., Meena M., Babu K.S.* A review on cerium oxide-based electrolytes for ITSOFC // *Nanomaterials and Energy*. – 2012. – V. 1, No 5. – P. 288–305.
19. *Zhu B.* Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects // *International Journal of Energy Research*. – 2009. – V. 33, No 13. – P. 1126–1137.
20. *Tschope A., Birringer R.* Grain size dependence of electrical conductivity in polycrystalline cerium oxide // *J. Electroceram.* – 2001. – V. 7. – P. 169–177.
21. *Dwivedi S.* Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, No 44. – P. 23988-24013.
22. *Sharma P., Singh K.L., Sharma C. et al.* Recent advances in ceria based electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells // *International Journal of Innovative Research and Advanced Studies*. – 2016. – V. 3, No 5. – P. 51-55.
23. *Melchionna M., Fornasiero P.* The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications // *Materials Today*. – 2014. – V. 17, No 7. – P. 349–357.
24. *Lucid A.K., Keating P.R.L., Allen J.P. et al.* Structure and reducibility of CeO_2 doped with trivalent cations // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, No 41. – P. 23430–23440.
25. *Chitra Priya N.S., Sandhya K., Rajendran D.N.* Study on electrical conductivity and activation energy of doped ceria nanostructures // *Electrochemical Energy Technology*. – 2017. – V. 3, No 1. – P. 49-53.
26. *Liu Y-Y., Li S-T, Peng J. et al.* Influence of Gd_2O_3 doping contents on conductivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte // *Cailiao gongcheng-journal of materials engineering*. – 2020. – V. 48, No 6. – P. 118-124.
27. *Koettgen J., Martin M.* The ionic conductivity of Sm doped ceria // *J Am Ceram Soc.* – 2020. – V. 103, No 6. – P. 3776-3787.
28. *Coduri M., Scavini M., Brunelli M. et al.* Structural characterization of Tb- and Pr-doped ceria // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 268. – P. 150–155.
29. *Kumar A., Kumari M., Kumar M. et al.* Synthesis and characterization of magnesium doped cerium oxide for the fuel cell application // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – V. 1728, No 1. – P. 020444.
30. *Ahmad S.I.* Nanostructured cerium oxide (Cerium): Electrolyte for IT-SOFC // *Int J Nano Rech.* – 2018. – V. 1, No 1. – P. 11-13.
31. *Purton J.A., Allan N.L., Gunn D.S.* Simulations of doped CeO_2 at finite dopant concentrations // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 299. – P. 32–37.
32. *Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J. et al.* Investigation on the Sr-doped ceria $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.05-0.2$) as an electrolyte for intermediate temperature SOFC // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 598. – P. 33-40.

33. *Rafique A., Raza R., Arifin N.A. et al.* Electrochemical and thermal characterization of doped ceria electrolyte with lanthanum and zirconium // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, No 6. – P. 6493-6499.
34. *Wang H., Hu T., Xi G.* A novel Gd³⁺ and Yb³⁺ co-doped ceria-sulphate composite electrolyte for intermediate-temperature fuel cells // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46, No 7. – P. 8695-8699.
35. *Koettgen J., Duck G., Martin M.* The oxygen ion conductivity of Lu doped ceria // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – V. 32, No 26. – P. 265402.
36. *Amarsingh Bhabu K., Theerthagiri J., Madhavan J. et al.* Superior oxide ion conductivity of novel acceptor doped cerium oxide electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, No 33. – P. 18452–18461.
37. *Fu Z., Sun Q., Ma D. et al.* Effects of Sm doping content on the ionic conduction of CeO₂ in SOFCs from first principles // *Applied Physics Letters*. – 2017. – V. 111, No 2. – P. 023903.
38. *Tian N., Qu Y., Men H. et al.* Properties of Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ}-CuO electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2020. – V. 351, Issue 115331.
39. *Venkataramana K., Madhuri C., Reddy C.V.* Triple-doped Ceria–Carbonate (Ce_{0.82}La_{0.06}Sm_{0.06}Gd_{0.06}O_{2-δ} – (Li–Na)₂CO₃) nanocomposite solid electrolyte materials for LT–SOFC applications // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46, Issue 17. – P. 27584-27594.
40. *Altaf F., Batool R., Gill R. et al.* Synthesis and characterisation of Co-doped ceria-based electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cell // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, No 8. – P. 10330-10333.
41. *Accardo G., Spiridigliozzi L., Dell'Agli G. et al.* Morphology and structural stability of bismuth-gadolinium co-doped ceria electrolyte nanopowders // *Inorganics*. – 2019. – V. 7, No 118.
42. *Shen S.L., Yang Y.P., Guo L.J. et al.* A polarization model for a solid oxide fuel cell with a mixed ionic and electronic conductor as electrolyte // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 256. – P. 43–51.
43. *Li L., Zhu B., Zhang J. et al.* Electrical properties of nanocube CeO₂ in advanced solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43, No 28. – P. 12909–12916.
44. *Wang B., Zhu B., Yun S. et al.* Fast ionic conduction in semiconductor CeO_{2-δ} electrolyte fuel cells // *NPG Asia Mater.* – 2019. – Vol. 11. No. 51.
45. *Sarruf B.J.M., Hong J.-E., Steinberger-Wilckens R. et al.* Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, No 8. – P. 5297-5308.
46. *Shin T.H., Ida S., Ishihara T.* Doped CeO₂–LaFeO₃ composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, No. 48. – P. 19399-19407.
47. *Shahid M., He C., Sankarasubramanian S. et al.* Enhanced methane electrooxidation by ceria and nickel oxide impregnated perovskite anodes in solid oxide fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – V. 45, No 19. – P. 11287-11296.
48. *Diaz Aburto I., Gracia F., Colet Lagrille M.* Mo-doped CeO₂ synthesized by the combustion method for carbon/air solid oxide fuel cell (CA-SOFC) // *Applications Fuel Cells*. – 2019. – V. 19, Issue 2. – P. 147-159.
49. *Yuan X., Chen H., Tian W. et al.* Utilization of low-concentration coal-bed gas to generate power using a core-shell catalyst-modified solid oxide fuel cell // *Renewable Energy*. – 2020. – V. 147. – P. 602–609.

50. Riegraf M., Hoerlein M.P., Costa R. et al. Sulfur poisoning of electrochemical reformat conversion on nickel/gadolinium-doped ceria electrodes // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7, No 11. – P. 7760–7771.
51. Wang S., Zheng M., Li M. et al. Synergistic effects towards H₂ oxidation on the Cu-CeO₂ electrode: A combination study with DFT calculations and experiments // *J. Mater. Chem. A.* –2016. –V. 4. –P. 5745–5754.
52. Zhu H., Hou Y., Ren H. et al. Theoretical investigation on H₂ oxidation mechanisms over pristine and Sm-doped CeO₂(111) surfaces // *Applied Surface Science.* – 2020. – V. 511, No. 145388.
53. Li P., Dong R., Jiang X. et al. The effect of CeO₂ morphology on the electrochemical performance of the reversible solid oxide cells // *Journal of electroanalytical chemistry.* – 2020. – V. 873, No 114513.
54. Somacescu S., Cioatera N., Osiceanu P. et al. Bimodal mesoporous NiO/CeO_{2-δ}-YSZ with enhanced carbon tolerance in catalytic partial oxidation of methane - potential IT-SOFCs anode // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2019. – V. 241. – P. 393-406.
55. Fuerte A., Valenzuela R.X., Escudero M.J. Role of dopants on ceria-based anodes for IT-SOFCs powered by hydrocarbon fuels // *Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering.* – 2017. – V. 5, No 3. – P. 45-55.
56. Li S., Lu X., Shi S. et al. Europium-doped ceria nanowires as anode for solid oxide fuel cells // *Frontiers in Chemistry.* – 2020. – V. 8, No 348.
57. Montini T., Melchionna M., Monai M. et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials // *Chemical Reviews.* – 2016. – V. 116, No 10. – P. 5987–6041.
58. Vangelista S., Piagge R., Ek S. et al. Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates // *Thin Solid Films.* – 2017. – V. 636. – P. 78-84.
59. Shin J.W., Oh S., Lee S. et al. Ultra-thin atomic layer deposited CeO₂ overlayer for high-performance fuel cell electrodes // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2019. –V. 11, No 50. – P. 46651-46657.
60. Matsui T., Li S., Inoue Y. et al. Degradation analysis of solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} cathode/Gd₂O₃-CeO₂ interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte system: the influences of microstructural change and solid solution formation // *ECS Transactions.* – 2019. – V. 91, No 1. – P. 1247–1256.
61. Ozmen O., Zondlo J.W., Lee S. et al. Bio-surfactant assisted infiltration of SOFC electrodes // *ECS Meeting Abstracts.* – 2017. – V. 3, No 61.
62. Zhang L., Hu S., Li W. et al. Nano-CeO₂-Modified cathodes for direct electrochemical CO₂ reduction in Solid Oxide Electrolysis Cells // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2019. – V. 7, No. 10. – P. 9629–9636.

References

1. Ajmal Khan M., Xu C., Song Z., Raza R., Ahmad M.A., Abbas G., Zhu B. Synthesize and characterization of ceria based nano-composite materials for low temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2018. **43**(12): 6310.
2. Jaiswal N., Tanwar K., Suman R., Kumar D., Uppadhya S., Parkash O. A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. **781**: 984.
3. Gorte R.J., Vohs J.M. Catalysis in Solid Oxide Fuel Cells. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering.* 2011. **2**(1): 9.
4. Ng K., Rahman H., Somalu M.R. Enhancement of composite anode materials for low temperature solid oxide fuels. *Int J Hydrogen Energy.* 2018. **44**(58): 30692.
5. Abd Aziz A.J., Baharuddin N.A., Somalu M.R., Muchtar A. Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications. *Ceramics International.* 2020. **46**(15):23314.

6. Priya S.D., Selvakumar A.I., Nesaraj A.S. Overview on ceramic and nanostructured materials for solid oxide fuel cells (SOFCs) working at different temperatures. *Journal of Electrochemical Science and Technology*. 2020. **11**(2): 99.
7. Chen B.-H., Inbaraj B.S. Various physicochemical and surface properties controlling the bioactivity of cerium oxide nanoparticles. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2018. **38**(7): 1003.
8. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **87**(13): 133113.
9. Keating P.R.L., Scanlon D.O., Watson G.W. The nature of oxygen states on the surfaces of CeO₂ and La-doped CeO₂. *Chemical Physics Letters*. 2014. **608**: 239.
10. Puente-Martinez D.E., Diaz-Guillen J.A., Montemayor S.M., Diaz-Guillen J.C., Burciaga-Diaz O., Bazaldua-Medellin M.E., Diaz-Guillen M.R., Fuentes A.F. High ionic conductivity in CeO₂ SOFC solid electrolytes; effect of Dy doping on their electrical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. **45**(27): 14062.
11. Li Z.-P., Mori T., Zou J., Drennan J. Defects clustering and ordering in di- and trivalently doped ceria. *Materials Research Bulletin*. 2013. **48**(2): 807.
12. Sreedhar I., Agarwal B., Goyal P., Singh S.A. Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. **848**(113315).
13. Hussain S., Yangping L. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte. *Energy Transit.* 2020.
14. Madhuri C., Venkataramana K., Shanker J., Reddy C.V. Effect of La³⁺, Pr³⁺, and Sm³⁺ triple-doping on structural, electrical, and thermal properties of ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. **849**(156636).
15. Faro M.L., Rosa D.L., Antonucci V., Aric A.S. Intermediate temperature solid oxide fuel cell electrolytes. *Journal of Indian Institute of Science*. 2009. **89**: 363.
16. Coduri M., Checchia S., Longhi M., Ceresoli D., Scavini M. Rare Earth Doped Ceria: The complex connection between structure and properties. *Frontiers in Chemistry*. 2018. **6**(526).
17. Grinko A.M., Brichka A.V., Bakalinska O.M., Kartel M.T. Properties, preparation methods and use of cerium nanooxide. *Surface*. 2019. **11**(26): 436. [in Ukrainian].
18. Arunkumar P., Meena M., Babu K.S. A review on cerium oxide-based electrolytes for ITSOFC. *Nanomaterials and Energy*. 2012. **1**(5): 288.
19. Zhu B. Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects. *International Journal of Energy Research*. 2009. **33**(13): 1126–1137.
20. Tschope A., Birringer R. Grain size dependence of electrical conductivity in polycrystalline cerium oxide. *J. Electroceram.* 2001. **7**: 169.
21. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. **45**(44): 23988.
22. Sharma P., Singh K.L., Sharma C., Singh A.P. Recent advances in ceria based electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Innovative Research and Advanced Studies*. 2016. **3**(5): 51.
23. Melchionna M., Fornasiero P. The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications. *Materials Today*. 2014. **17**(7): 349.
24. Lucid A.K., Keating P.R.L., Allen J.P., Watson G.W. Structure and reducibility of CeO₂ doped with trivalent cations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. **120**(41): 23430.
25. Chitra Priya N.S., Sandhya K., Rajendran D.N. Study on electrical conductivity and activation energy of doped Ceria nanostructures. *Electrochemical Energy Technology*. 2017. **3**(1): 49.
26. Liu Y.-Y., Li S.-T., Peng J., An S.-L. Influence of Gd₂O₃ doping contents on conductivity of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} electrolyte. *Cailiao gongcheng-journal of materials engineering*. 2020. **48**(6): 118.

27. Koettgen J., Martin M. The ionic conductivity of Sm doped ceria. *J Am Ceram Soc.* 2020. **103**(6): 3776.
28. Coduri M., Scavini M., Brunelli M., Pedrazzin E., Masala P. Structural characterization of Tb- and Pr-doped ceria. *Solid State Ionics.* 2014. **268**: 150
29. Kumar A., Kumari M., Kumar M., Kumar S., Kumar D. Synthesis and characterization of magnesium doped cerium oxide for the fuel cell application. *AIP Conf. Proc.* 2016. **1728**(1): 020444.
30. Ahmad S.I. Nanostructured cerium oxide (Cerìa): Electrolyte for IT-SOFC. *Int J Nano Rech.* 2018. **1**(1): 11.
31. Purton J.A., Allan N.L., Gunn D.S. Simulations of doped CeO₂ at finite dopant concentrations. *Solid State Ionics.* 2017. **299**: 32.
32. Anjaneya K.C., Nayaka G.P., Manjanna J., Ashwin Kumar V.M., Govindaraj G., Ganesha K.N. Investigation on the Sr-doped ceria Ce_{1-x}Sr_xO_{2-δ} (x = 0.05–0.2) as an electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Journal of Alloys and Compounds.* 2014. **598**: 33.
33. Rafique A., Raza R., Arifin N.A., Ullah M.K., Ali A., Steinberger-Wilckens R. Electrochemical and thermal characterization of doped ceria electrolyte with lanthanum and zirconium. *Ceramics International.* 2018. **44**(6): 6493.
34. Wang H., Hu T., Xi G. A novel Gd³⁺ and Yb³⁺ co-doped ceria-sulphate composite electrolyte for intermediate-temperature fuel cells. *Ceramics International.* 2020. **46**(7): 8695.
35. Koettgen J., Duck G., Martin M. The oxygen ion conductivity of Lu doped ceria. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2020. **32**(26): 265402.
36. Amarsingh Bhabu K., Theerthagiri J., Madhavan J., Balu T., Rajasekaran T.R. Superior oxide ion conductivity of novel acceptor doped cerium oxide electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2016. **120**(33): 18452.
37. Fu Z., Sun Q., Ma D., Zhang N., An Y., Yang Z. Effects of Sm doping content on the ionic conduction of CeO₂ in SOFCs from first principles. *Applied Physics Letters.* 2017. **111**(2): 023903.
38. Tian N., Qu Y., Men H., Yu J., Wang X., Zheng J. Properties of Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ}-CuO electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* 2020. **351**(115331).
39. Venkataramana K., Madhuri C., Reddy C.V. Triple-doped Ceria–Carbonate (Ce_{0.82}La_{0.06}Sm_{0.06}Gd_{0.06}O_{2-δ} – (Li–Na)₂CO₃) nanocomposite solid electrolyte materials for LT–SOFC applications. *Ceramics International.* 2020. **46**(17): 27584.
40. Altaf F., Batool R., Gill R., Abbas G., Raza R., Rehman Z., Ahmad M.A. Synthesis and characterisation of Co-doped ceria-based electrolyte material for low temperature solid oxide fuel cell. *Ceramics International.* 2019. **45**(8): 10330.
41. Accardo G., Spiridigliozzi L., Dell’Agli G., Pil Yoon S., Frattini D. Morphology and structural stability of bismuth-gadolinium co-doped ceria electrolyte nanopowders. *Inorganics.* 2019. **7**(118).
42. Shen S.L., Yang Y.P., Guo L.J., Liu H.T. A polarization model for a solid oxide fuel cell with a mixed ionic and electronic conductor as electrolyte. *J. Power Sources.* 2014. **256**: 43–51.
43. Li L., Zhu B., Zhang J., Yan C., Wu Y. Electrical properties of nanocube CeO₂ in advanced solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2018. **43**(28): 12909.
44. Wang B., Zhu B., Yun S., Zhang W., Xia C., Afzal M., Cai Y., Liu Y., Wang Y., Wang H. Fast ionic conduction in semiconductor CeO_{2-δ} electrolyte fuel cells. *NPG Asia Mater.* 2019. **11**(51).

45. Sarruf B.J.M., Hong J.-E., Steinberger-Wilckens R., de Miranda P.E.V. Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. **45**(8): 5297.
46. Shin T.H., Ida S., Ishihara T. Doped CeO₂-LaFeO₃ composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. **133**(48): 19399.
47. Shahid M., He C., Sankarasubramanian S., Ramani V., Basu S. Enhanced methane electrooxidation by ceria and nickel oxide impregnated perovskite anodes in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. **45**(19): 11287.
48. Diaz Aburto I., Gracia F., Colet Lagrille M. Mo-doped CeO₂ synthesized by the combustion method for carbon-air solid oxide fuel cell (CA-SOFC). *Applications Fuel Cells*. 2019. **19**(2): 147.
49. Yuan X., Chen H., Tian W., Shi J., Zhou W., Cheng F., Li SD, Shao Z. Utilization of low-concentration coal-bed gas to generate power using a core-shell catalyst-modified solid oxide fuel cell. *Renewable Energy*. 2020. **147**: 602.
50. Riegraf M., Hoerlein M.P., Costa R., Schiller G., Friedrich K.A. Sulfur poisoning of electrochemical reformate conversion on nickel/gadolinium-doped ceria electrodes. *ACS Catal.* 2017. **7**(11): 7760.
51. Wang S., Zheng M., Li M., Wu X., Xia C. Synergistic effects towards H₂ oxidation on the Cu-CeO₂ electrode: A combination study with DFT calculations and experiments. *J. Mater. Chem. A*. 2016. **4**: 5745.
52. Zhu H., Hou Y., Ren H., Liu D., Li X., Zhao L., Chi YH., Guo W.). Theoretical investigation on H₂ oxidation mechanisms over pristine and Sm-doped CeO₂(111) surfaces. *Applied Surface Science*. 2020. **511**(145388).
53. Li P., Dong R., Jiang X., Zhang S., Liu T., Wang R., Yan F., Fu D. The effect of CeO₂ morphology on the electrochemical performance of the reversible solid oxide cells. *Journal of electroanalytical chemistry*. 2020. **873**(114513).
54. Somacescu S., Cioatera N., Osiceanu P., Calderon-Moreno J.M., Ghica C., Neațu F., Florea M. Bimodal mesoporous NiO/CeO_{2-δ}-YSZ with enhanced carbon tolerance in catalytic partial oxidation of methane - potential IT-SOFCs anode. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. **241**: 393.
55. Fuerte A., Valenzuela R.X., Escudero M.J. Role of dopants on ceria-based anodes for IT-SOFCs powered by hydrocarbon fuels. *Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering*. 2017. **5**(3): 45.
56. Li S., Lu X., Shi S., Chen L., Wang Z., Zhao Y. Europium-doped ceria nanowires as anode for solid oxide fuel cells. *Frontiers in Chemistry*. 2020. **8**(348).
57. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chemical Reviews*. 2016. **116**(10): 5987.
58. Vangelista S., Piagge R., Ek S., Sarnet T., Ghidini G., Martella C., Lamperti A. Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates. *Thin Solid Films*. 2017. **636**: 78.
59. Shin J.W., Oh S., Lee S., Yu J.-G., Park J., Go D., Yang B.C., Kim H.J., An J. Ultra-thin atomic layer deposited CeO₂ overlayer for high-performance fuel cell electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. **11**(50): 46651.
60. Matsui T., Li S., Inoue Y., Yoshida N., Muroyama H., Eguchi K. Degradation analysis of solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} cathode/Gd₂O₃-CeO₂ interlayer/Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte system: the influences of microstructural change and solid solution formation. *ECS Transactions*. 2019. **91**(1): 1247.
61. Ozmen O., Zondlo J.W., Lee S., Hackett G.A., Abernathy H., Sabolsky E.M. Bio-surfactant assisted infiltration of SOFC electrodes. *ECS Meeting Abstracts*. 2017. **3**(61).
62. Zhang L., Hu S., Li W., Cao Z., Liu H., Zhu X., Yang W. Nano-CeO₂-Modified cathodes for direct electrochemical CO₂ reduction in Solid Oxide Electrolysis Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. **7**(10): 9629.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНООКСИДА ЦЕРИЯ В ТВЕДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А.Н. Гринько^{1,2}, А.В. Брычка², О.Н. Бакалинская², Н.Т. Картель²

¹Национальный университет «Киево-Могилянская академия», ул. Сковороды, 2, Киев, 04070, Украина, e-mail: alinagrinko2@gmail.com

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

Обзор посвящен анализу современной литературы по применению материалов на основе наноразмерного оксида церия в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов. Описаны принцип работы топливных элементов, их классификация и разница в конструкциях топливных ячеек. Уникальные окислительно-восстановительные свойства наноразмерного оксида церия делают этот материал перспективным для использования в качестве компонентов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Церийсодержащие материалы в основном используют как твердый электролит, потому что они обладают высокой ионной проводимостью, высоким коэффициентом теплового расширения и низкой энергией активации при относительно низких температурах. Большая дефектность поверхности, которая определяется концентрацией кислородных вакансий, образованных на поверхности наноразмерного CeO_2 , способствует увеличению электронной проводимости даже при температурах 300 – 700 °С. Увеличить концентрацию поверхностных дефектов можно легированием поверхности наноксидов церия двух- и трехвалентными катионами. Методы синтеза, ионные радиусы и концентрация легирующих веществ влияют на ионопроводные и электрические свойства полученных нанокмозитов. Объяснена связь уменьшения частиц оксида церия до наноразмеров с концентрацией поверхностных и объемных дефектов в структуре образцов. Особое внимание уделено влиянию легирования наноразмерного CeO_2 катионами переходных металлов и лантаноидами на характеристики полученного материала, а именно на увеличение концентрации поверхностных дефектов за счет увеличения кислородных вакансий. Установлено, что наноразмерный оксид церия используют для разработки и внедрения основных компонентов ТОТЭ: электролита, анода и катода. Перечислены преимущества применения твердых электролитов на основе наноразмерного оксида церия над классическими электролитами. Активно разрабатываются и исследуются композиты на основе нано- CeO_2 для использования в электродах твердооксидных топливных элементов. Показано, что двойное и тройное легирование частиц оксида церия повышает ионную проводимость и уменьшает энергию активации, положительно влияет на его характеристики как электролита ТОТЭ. Церийсодержащие аноды устойчивы к оседанию углерода и примесей топлива, повышают каталитическую активность твердооксидных топливных элементов, и совместимы с другими его компонентами. Наноразмерные частицы оксида церия напыляют на катод чтобы предотвратить взаимодействия катода с электролитом. Проанализированы перспективы использования церийсодержащих материалов для преобразования химической энергии топлива в электрическую.

Ключевые слова: наноразмерный оксид церия, твердооксидные топливные элементы, легирование, твердые электролиты, анод, катод, ионная проводимость, поверхностные дефекты

APPLICATION OF NANO CERIUM OXIDE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.M. Grinko ^{1,2}, A.V. Brichka ², O.M. Bakalinska ², M.T. Kartel ²

¹National University of "Kyiv-Mohyla Academy", 2 Skovorody Str., Kiev, 04070, Ukraine,
e-mail: alinagrinko2@gmail.com

²Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

This review is analyzed the state of modern literature on the nanoceria based materials application as components for solid oxide fuel cells. The principle of operation of fuel cells, their classification and the difference in the constructions of fuel cells are described. The unique redox properties of nanosized cerium oxide make this material promising for application as components for solid oxide fuel cells (SOFC). Because of high ionic conductivity, high coefficient of thermal expansion and low activation energy at relatively low temperatures, cerium-containing materials are widely used as a solid electrolyte. On the surface of nanosized CeO₂ there many surface defects (which is determined by the concentration of oxygen vacancies) that lead to the electronic conductivity increases even at temperatures (300 – 700 °C). The concentration of surface defects can be increased by doping the surface of nanoceria by divalent and trivalent cations. The ionic and electrical properties of the obtained nanocomposites dependent from synthesis methods, ionic radii and concentration of doping cations. It is explained the effect of the transition in the size of cerium oxide particles in the nanoscale region on the concentration of surface defects and defects in the sample structure. Particular attention is paid to the effect of doping nanosized CeO₂ by transition metal cations and lanthanides on the characteristics of the obtained material, namely, on the increase of concentration of surface defects due to the increase of oxygen vacancies. It is established that nanosized cerium oxide is used for the development and implementation of the main components of SOFC: electrolyte, anode and cathode. Advantages of using solid electrolytes based on nanosized cerium oxide over the classical electrolytes are listed. It was shown that doping of cerium oxide by double and triple cations lead to increase the ionic conductivity and reduces the activation energy and has a positive effect on its characteristics as a SOFC electrolyte. Composites, based on nanoscaled cerium oxide, are actively developed and studied for use as electrodes of solid oxide fuel cells. Cerium-containing anodes are resistant to the deposition of carbon and fuel impurities, increase the catalytic activity of solid oxide fuel cells, and compatible with other components. Nanosized cerium oxide particles are sprayed onto the cathode to prevent the cathode from interacting with the electrolyte. The prospects for the use of cerium-containing materials for the conversion of chemical energy of fuel into electrical energy are analyzed.

Keywords: *nanoscaled cerium oxide, solid oxide fuel cells, doping, solid electrolytes, anode, cathode, ionic conductivity, surface defects*