

PRIMERJAVA RAZLIČNIH METOD PRIPRAVE KOMPOZITNIH MATERIALOV Ni-YSZ ZA VISOKOTEMPERATURNE GORIVNE CELICE: VPLIV NAČINA PRIPRAVE IN EKSPERIMENTALNIH POGOJEV NA MIKROSTRUKTURNE LASTNOSTI KONČNIH, DOBLJENIH KOMPOZITOV

A COMPARISON OF THE METHODS FOR THE PREPARATION OF Ni-YSZ ELECTRODES FOR SOLID-OXIDE FUEL CELLS AND THEIR INFLUENCE ON THE MICROSTRUCTURE OF THE OBTAINED COMPOSITES

Marjan Marinšek, Jadran Maček

FKKT, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
marjan.marinsek@uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2001-10-03; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-05-21

Kljub nekaterim pomanjkljivostim, kot je sintranje nikljeve faze med obratovalnimi razmerami, je kompozit Ni-YSZ najširše uporabljen anodni material v visokotemperaturnih gorivnih celicah. Ni-YSZ se lahko pripravi na več načinov, bodisi z mešanjem komponent bodisi z uporabo nekaterih alternativnih metod, ki zagotovijo dobro pomešanje različnih faz v končnem kompozitu. Kermete na osnovi Ni-YSZ smo pripravljali z mešanjem predhodno pripravljenih komponent Ni ali NiO in YSZ z uporabo metode sol-gel sinteze, po zgorevalni sintezi in s kombiniranjem teh treh metod. Izkazalo se je, da je v kermetih, pripravljenih z metodama sol-gel in zgorevalne sinteze, porazdelitev nikljeve faze v matrici YSZ najbolj homogena. S kombiniranjem različnih metod priprave lahko modificiramo nekatere mikrostrukturalne lastnosti končnih kermetov v smeri povečanja poroznosti, povečanja površine trojne fazne meje kovina-keramika-gorivo in kontrole porazdelitve velikosti por ter zrn različnih faz.

Ključne besede: visokotemperaturne gorivne celice, anodni kompoziti Ni-YSZ, sinteza, mikrostruktura, električne lastnosti

Ni-YSZ cermet is, despite some disadvantages, like sintering of the Ni phase during the cell operating conditions, the most commonly used anode material in high-temperature fuel cells. Metal-ceramic Ni-YSZ composites can be prepared in several ways, e.g. by mixing pre-prepared metal oxides or by using an alternative method, which by the specific preparation path assures the high homogeneity of the final composite. Cermetes based on Ni-YSZ were prepared by the mechanical mixing of Ni or NiO and YSZ powders, by the sol-gel method, by combustion synthesis, or by a combination of some of these methods. Our results showed that the amount of single-phase (metal or ceramic) in the final cermet is smaller if the cermet was prepared by the sol-gel or by the combustion synthesis. A combination of different preparation techniques can lead to the modification of the composite microstructure, e.g. an increase of the cermet porosity, enlargement of a triple-phase boundary metal—ceramic—fuel, and the control of the pore and particle size distribution.

Key words: high-temperature fuel cells, anode composites Ni-YSZ, synthesis, microstructure, electrical properties

1 UVOD

Gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC) spadajo zaradi svoje zelo učinkovite energijske pretvorbe in do okolja prijaznega delovanja med najobetavnejše generatorje električne energije^{1,2}. Materiali, ki se najpogosteje uporabljajo v SOFC-sistemu so: stabiliziran cirkonijev oksid (YSZ) kot elektrolit, prevodni oksidi na osnovi $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) kot katodni materiali, kermet niklja in YSZ kot anoda ter dopiran lantanov kromit $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{CrO}_3$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) kot povezovalni material³⁻⁷. Uporabo niklja v anodnem kompozitu zahteva predvsem njegova visoka katalitska aktivnost za reforming in kasnejšo oksidacijo goriva ter relativna cenenost⁸. V takšnem anodnem kompozitnem materialu se rabi YSZ kot nosilec aktivne komponente (Ni), ki zagotavlja kompatibilnost kompozita z drugimi

elementi celice⁹. V SOFC mora biti kompozit Ni/YSZ električno prevoden, imeti mora porozno strukturo (približno 30 % odprte poroznosti), trojna fazna meja Ni/YSZ/gorivo mora biti pomaknjena čim dlje v notranjost kompozita, sam kompozit pa mora biti kemijsko in fizikalno obstojen¹⁰.

Največji poudarek pri pripravi anodnih kompozitnih materialov na osnovi Ni/YSZ je na razvoju primerne mikrostrukture (npr. velikosti in porazdelitve velikosti zrn ter deleža posameznih faz, stopnji aglomeracije in poroznosti)¹¹⁻¹³. Kompozitni materiali Ni/YSZ se lahko pripravijo na več načinov, vsaka izmed uporabljenih sinteznih tehnik pa omogoča pripravo tega materiala z nekaterimi specifičnimi lastnostmi. Najbolj navadna sintezna pot vključuje mešanje predhodno pripravljenih kovinskih oksidov nato redukcijo NiO v Ni¹⁴. Vendar pa mešanje oksidov le težko zadosti pogoju po močno

izraženi trojni fazni meji Ni/YSZ/gorivo. Kompoziti z enakomerno porazdelitvijo Ni-faze v nosilcu YSZ se lahko pripravijo z uporabo sinteze, ki omogoča mešanje izhodnih raztopin že v sami reakcijski zmesi, npr. metoda gelske precipitacije¹⁵. V zadnjem času se za pripravo mešanih oksidnih materialov nano-velikostnega razreda ter ozke porazdelitve velikosti uporablja tudi t. i. tehnika zgorevalne sinteze^{16, 17}. Ta tehnika izkorišča za pripravo oksidnih materialov eksotermno naravo redoks-sistema, ki je navzoč med sintezo.

Namen dela je bil pripraviti kompozitne materiale Ni/YSZ z uporabo različnih sinteznih tehnik in nato primerjati pripravljene kompozite glede na njihove mikrostrukturne, morfološke in električne lastnosti.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Kompozitne materiale Ni/YSZ smo pripravljali na tri različne načine: 1) z mešanjem predhodno pripravljenih oksidov (Vzorec A), 2) po metodi gelske precipitacije (Vzorec B) in 3) po metodi zgorevalne sinteze (Vzorec C). Glede na način priprave kompozitnih materialov se tudi njihove morfološke in mikrostrukturne lastnosti precej razlikujejo (**Slika 1**).

1) Metoda mešanja predhodno pripravljenih oksidov vključuje separarno obarjanje $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Oborine so bile pripravljene iz metanolnih raztopin ustreznih kovinskih kloridov z dodatkom dvakratne teoretične stehiometrijske množine vode, v katere smo postopoma dodajali plinasti NH_3 do končne pH-vrednosti 8. Dodatek itrijevega vira v končnem YSZ

zagotovi molsko razmerje $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2 = 10:90$. Po obarjanju smo oborini odfiltrirali, posušili (6 ur, 120 °C), kalcinirali (2 uri, 500 °C) in zmleli v planetarnem mlinu. Analiza kristalnih faz je pokazala, da sta bili po kalcinaciji navzoči dve kristalni fazi, NiO in kubični ZrO_2 . Po ločeni pripravi NiO in kubičnega ZrO_2 smo kompozite pripravljali z mokrim mletjem v planetarnem mlinu (2 uri). Dodatek NiO v YSZ smo določili tako, da je bila končna vsebnost Ni v vzorcu po termični obdelavi 40 vol. %. Po mletju smo stisnili tablete (49 MPa, ϕ 8 mm), vzorce sintrali (2 uri) in nato reducirali (2 uri, 950 °C) v dinamični atmosferi H_2/Ar (4 vol. % H_2).

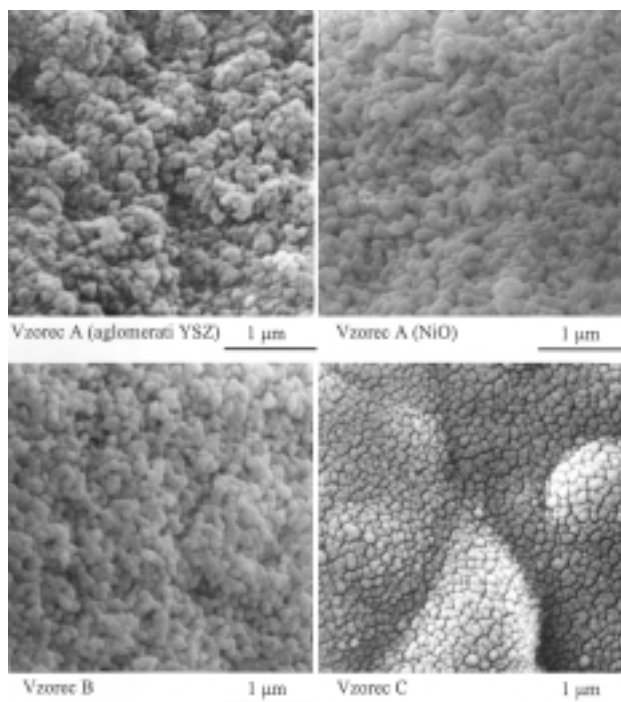
2) Mešani gel $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ smo pripravljali s hkratnim obarjanjem vseh komponent iz metanolne raztopine ustreznih kovinskih oksidov. Priprava mešanega gela je bila identična že opisani separtni pripravi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in $\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dodatek $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v metanolno raztopino Zr- in Y-klorida smo določili tako, da je bila končna vsebnost Ni v vzorcu po termični obdelavi 40 vol. %. Po kalcinaciji sta bili v mešanem oksidu fazi NiO in kubični ZrO_2 . Termična obdelava mešanega oksida je bila identična kot pri prejšnjem vzorcu.

3) Reakcijska zmes za zgorevalno sintezo je bila pripravljena z raztapljanjem ustreznih množin $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in citronske kisline v vodi. Dodatek izhodnih reagentov je v končnem kompozitu zagotovil 40 vol. % Ni in 10 mol. % Y_2O_3 v YSZ. Željeno citratno/nitratno razmerje $c/n = 0,28$, (0,28 je stehiometrijsko razmerje) smo zagotovili z dodatkom HNO_3 . Reakcijsko zmes smo pred sintezo sušili (3 ure, 60 °C) v vakuumu (26,7 mbar). Pred sintezo je bila reakcijska mešanica stisnjena v tableto (17 MPa, $\phi = 12$ mm, $h = 30$ mm). Reakcijo smo inicirali točkovno na zgornji ploskvi tablete. Po sintezi je bil vzorec zmlet v planetarnem mlinu (5 min), stisnjen v tableto (49 MPa, ϕ 8 mm) ter sintran in reduciran, identično kot v prejšnjih primerih. Analiza kristalnih faz po sintezi je pokazala, da je vzorec dobro kristaliziran in da vsebuje NiO, Ni ter kubični ZrO_2 .

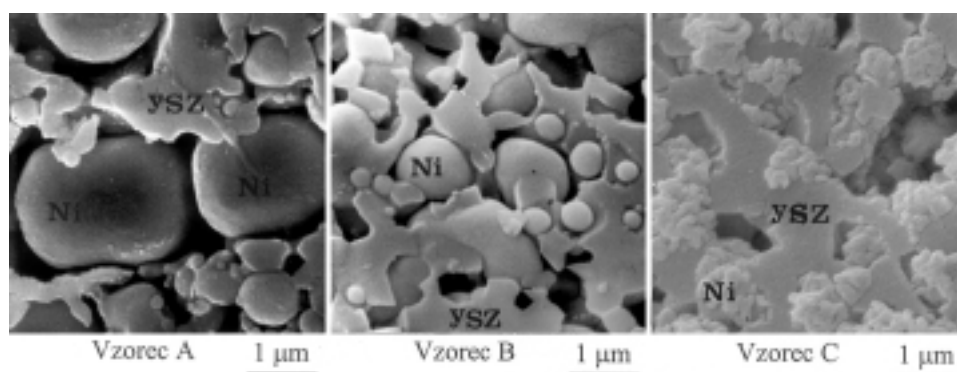
3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Delovanje anodnega kompozitnega materiala v gorivni celici je v veliki meri odvisno od njegovih mikrostrukturnih in morfoloških lastnosti ter kemijske sestave. S primerno mikrostrukturno anodnega materiala lahko trojno fazno mejo Ni/YSZ/gorivo premaknemo iz meje med elektrolitom in anodo v notranjost anodnega sloja in jo precej razširimo. Prav tako lahko povečamo trojno fazno mejo z zmanjšanjem povprečne velikosti zrn kovinske in keramične faze kompozita.

Mikrostrukturne in morfološke lastnosti pripravljenih kompozitnih materialov smo ugotavljali s SEM-analizo. Rezultati te analize so predstavljeni na **sliki 2**. V vseh primerih so zrna Ni sferične oblike. Poleg zrn Ni se navadno nahaja pora, kar je posledica priprave kompo-



Slika 1: SEM prahov oksidov vzorcev A, B in C pred sintranjem
Figure 1: SEM image of a surface of as-prepared powders A, B and C



Slika 2: Mikrostruktura površine tabletiranih in poliranih vzorcev po redukciji
Figure 2: SEM micrographs of polished samples after reduction

Tabela 1: Zgoščevanje materiala med sintranjem

Table 1: Shrinkage of the material during the sintering

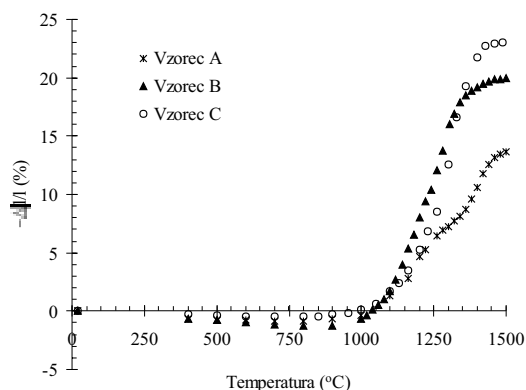
Vzorec	Način priprave	$\rho_{zel.}$ (g/cm ³)	$-\Delta l/l$ (%)	$\rho_{sintr.}$ (g/cm ³)	relativna $\rho_{sintr.}$ (%)
A	Mešanje oksidov	3,35	13,57	4,56	69,01
B	Sol-gel sinteza	3,36	20,01	5,61	91,90
C	Zgorevalna sinteza	2,68	23,20	5,60	91,74

zitrnih materialov. Ker zadnja stopnja termične obdelave vključuje redukcijo NiO do Ni, se zaradi izgube mase poleg novonastalega zrna Ni formira pora. Rigidno strukturo kompozita tvori faza YSZ. Bistvena razlika v morfologiji pripravljenih vzorcev je v velikosti zrn Ni in YSZ faze. V vzorcu A so velikosti zrn Ni med 0,5 in 7 μm . Zrna Ni so v vzorcih B in C manjša, prav tako pa je tudi porazdelitev velikosti v slednjih dveh primerih ožja (300 nm - 1 μm). V vzorcu C so zrna Ni sestavljena iz manjših delcev (≈ 100 nm), ki se združujejo v večje aglomerate (≈ 1 μm).

Velikost zrn in razporeditev Ni in YSZ faze v končnem kompozitu je posledica izbrane metode priprave vzorca in termičnega režima med njegovo nadaljnjo obdelavo. Ker sta zadnji stopnji termične obdelave (sintranje in redukcija) v vseh treh primerih identični, nastopi razlika v mikrostrukturi vzorcev predvsem zaradi njihove različne predpriprave, kjer pa izbrana sintezna pot igra odločilno vlogo. Metodi gelske precipitacije in zgorevalne sinteze omogočata mešanje Ni-, Zr- in Y-vira že v sami začetni raztopini. Tako je vsaj teoretično omogočeno idealno pomešanje izhodnih snovi na molekularnem nivoju. Med sintezo mešanega gela $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (gelska-precipitacija) in njegovo kasnejšo kalcinacijo ter sintezo mešanega oksida $\text{NiO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (zgorevalna sinteza) nismo opazili razslojevanja med komponentami. Velikost posameznih zrn oksida po kalcinaciji (Vzorec B) oziroma po zgorevalni sintezi (Vzorec C) je med 50 in 80 nm (Slika 1). Med kasnejšo termično obdelavo (sintranje in redukcija) zrna sicer zrastejo, vendar je njihova končna velikost za velikostni razred manjša kot v primeru priprave kompozita z mešanjem oksidov (Vzorec A). Povprečna velikost zrn po kalcinaciji

separatno sintetiziranih oksidov, iz katerih je bil pripravljen vzorec A, je zelo podobna velikosti zrn vzorca B po kalcinaciji, vendar pa so zrna oksida povezana v večje aglomerate velikosti 300 nm - 1 μm . Kljub različni stopnji aglomeriranosti imajo vsi trije vzorci po sintezi in kalcinaciji podobno specifično površino (11,30 m^2/g za vzorec A, 19,00 m^2/g za vzorec B in 11,18 m^2/g za vzorec C). Kasnejše mešanje oksidov med mletjem v planetarnem mlinu ne zagotovi homogenizacije vzorca na istem velikostnem nivoju kot v primeru uporabe gelske precipitacije ali zgorevalne sinteze.

Velikost zrn in stopnja aglomeriranosti vplivata tudi na proces sintranja vzorcev in razvoj mikrostrukture. Podatki o zeleni gostoti vzorcev, relativnem skrčku med sintranjem in sintrani gostoti so bili izračunani za vzorce, sintrane 2 uri pri 1350 $^{\circ}\text{C}$, in zbrani v tabeli 1.



Slika 3: Relativni skrček vzorcev A-C med sintranjem

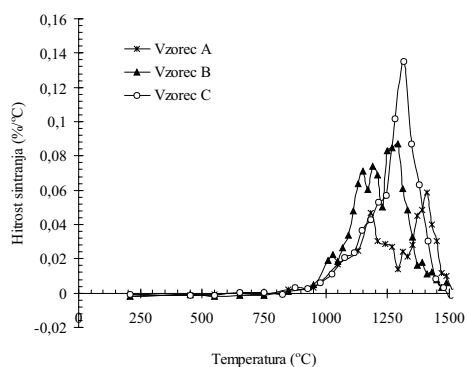
Figure 3: Relative linear shrinkage versus temperature of samples A-C

Karakteristike sintranja vzorcev, stisnjenih v tablete smo spremljali z določevanjem krivulj sintranja (Slika 3). V vseh treh primerih lahko v krivuljah sintranja identificiramo tri različna področja. V temperaturnem območju 20 - 900 °C vzorci kažejo normalno volumsko ekspanzijo zaradi segrevanja. Nad 1000 °C se vzorca B in C krčita zelo hitro, medtem ko se zgoščevanje teh dveh vzorcev po 1350 °C precej upočasni. Vzorec A se sintra pri nekoliko višjih temperaturah in z nekoliko manjšim skrčkom kot vzorca B in C.

Vzorec A se v območju hitrega zgoščevanja (med 1000 in 1300 °C) zgoščuje v dveh stopnjah. Sprememba hitrosti zgoščevanja se zgodi v temperaturnem območju med 1200 in 1250 °C (Slika 4). Ker je vzorec A pripravljen z mešanjem oksidov NiO in YSZ, je pred termično obdelavo v večji meri aglomeriran kot vzorca B in C. Posamezni aglomerati pa so sestavljeni večinoma samo iz NiO ali YSZ. Sprememba hitrosti zgoščevanja materiala je predvsem posledica sintranja znotraj aglomeratov in sintranja med aglomerati. Sintranje znotraj aglomeratov poteka pri nižjih temperaturah kot sintranje med aglomerati. Takšno sintranje delno aglomeriranega vzorca posledično poteka do nižjih končnih sintranih gostot. Različne hitrosti sintranja so pri vzorcih B in C mnogo manj opazne.

Temperatura sintranja za vzorec C je bila 1420 °C, kar je približno 50 °C višje kot pri vzorcu B. Dinamika sintranja zrn pri vzorcu C je verjetno posledica narave reakcije med pripravo mešanega oksida. Zgorevalna sinteza namreč poteka pri relativno visokih temperaturah (>1000 °C) in velikih izgubah mase zaradi hlapnih produktov. Izhajanje hlapnih komponent lahko razrine nastala oksidna zrna, kar ima za posledico intenzivnejše krčenje materiala med kasnejšim sintranjem.

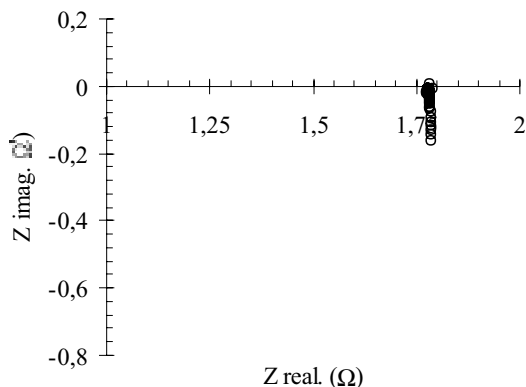
Električne karakteristike anodnih kompozitnih materialov so močno odvisne od njihovih mikrostrukturnih lastnosti, kot so: poroznost, porazdelitev faz, velikost zrn posameznih faz in kontakt med zrn^{13,18}. Glede na izmerjene vrednosti električne upornosti so vsi vzorci električno prevodni, čeprav pri specifičnih električnih prevodnostih med njimi obstajajo razlike (električna



Slika 4: Relativna hitrost sintranja vzorcev A-C

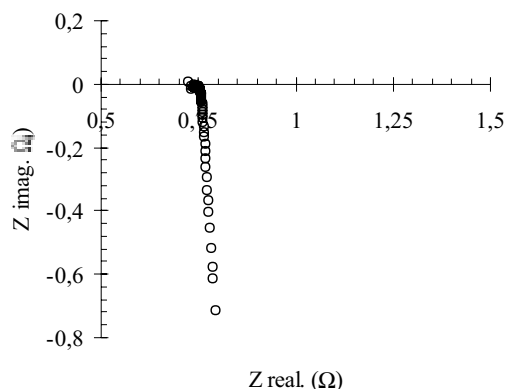
Figure 4: Relative rate of sintering versus temperature of samples A-C

prevodnost vzorca B je pri 1000 °C približno dvakrat večja od vzorca A). Impedančni spektri vzorcev so pri vseh temperaturah omejeni na eno samo točko (Slike 5-7). Vertikalni del pod realno osjo je verjetno posledica



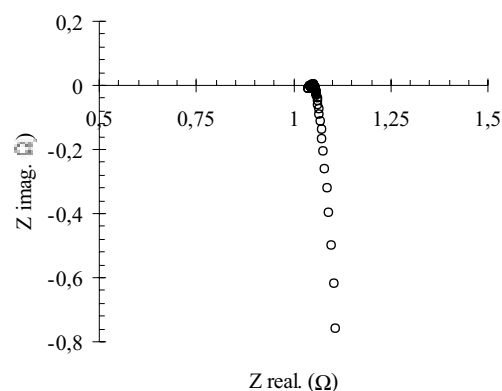
Slika 5: Impedančni odziv vzorca A pri 1000 °C v atmosferi H₂/Ar (4 vol. % H₂)

Figure 5: Impedance spectroscopy data of sample A produced via the mixing of pre-synthesized oxides, obtained in 96 vol. % Ar/4 vol. % H₂ atmosphere at 1000 °C



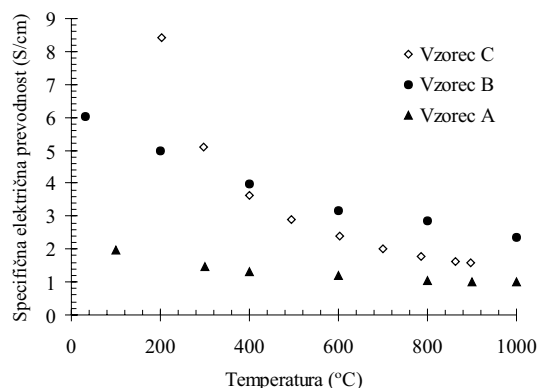
Slika 6: Impedančni odziv vzorca B pri 1000 °C v atmosferi H₂/Ar (4 vol. % H₂)

Figure 6: Impedance spectroscopy data of sample A produced via the gel-precipitation method, obtained in 96 vol. % Ar/4 vol. % H₂ atmosphere at 1000 °C



Slika 7: Impedančni odziv vzorca C pri 900 °C v atmosferi H₂/Ar (4 vol. % H₂)

Figure 7: Impedance spectroscopy data of sample A produced via the combustion synthesis, obtained in 96 vol. % Ar/4 vol. % H₂ atmosphere at 900 °C



Slika 8: Prevodnost kot funkcija temperature za vzorce A-C, merjena v atmosferi H₂/Ar (4 vol. % H₂)

Figure 8: Conductivity vs. temperature plots of samples A-C

induktivnih elementov eksperimentalne nastavitve impedančnih meritev (induktivne lastnosti so posledica vpliva vodnikov od instrumenta do vzorca v peči). Kapacitivne lastnosti glede na impedančne meritve v vzorcu niso izražene, kar je značilno za kovinske prevodnike.

Specifično električno prevodnost vzorcev smo izračunali na podlagi meritev impedančnih spektrov ter njihovih geometrijskih dimenzij (premer in višina tablete). Pri obratovalnih razmerah, značilnih za delovanje SOFC, je bila najvišja specifična električna prevodnost ugotovljena pri vzorcu B, ki je bil pripravljen po metodi gelske-precipitacije ($\sigma_{1000\text{ °C}} = 2,344\text{ S/cm}$).

Pri vzorcih se specifična električna prevodnost s temperaturo relativno malo spreminja. Z višanjem temperature se električna prevodnost rahlo zmanjšuje, kar je značilno za elektronski način prevajanja (Slika 8). Zmanjševanje specifične električne prevodnosti z višanjem temperature je najbolj izraženo pri vzorcu C, ki je bil pripravljen z zgorevalno sintezo. Takšna sprememba specifične električne prevodnosti v tem vzorcu verjetno ni samo posledica navadnega zvišanja električne upornosti elektronskih prevodnikov s temperaturo, ampak tudi sprememb v sami mikrostrukturi vzorca. Zrna Ni so pri vzorcu C sestavljena iz manjših delcev ($\sqrt{100\text{ nm}}$). Takšni majhni delci Ni imajo pri povišanih temperaturah med meritvijo relativno veliko tendenco sintranja. S tem se poti elektronskih vodnikov v vzorcu spreminjajo (nastajajo nove, nekatere pa se prekinejo). Po drugi strani se krivulji specifične električne prevodnosti σ za vzorca A in B spreminjata manj in sta si zelo podobni. To pomeni, da med meritvami pri teh dveh vzorcih ni prišlo do bistvenih sprememb njihovih mikrostrukturnih lastnosti in da je zmanjšanje vrednosti σ posledica naraščanja električne upornosti s temperaturo.

4 SKLEP

Kompozitni materiali Ni/YSZ so bili pripravljeni na tri načine: 1) z mešanjem predhodno pripravljenih oksidov, 2) po metodi gelske precipitacije, 3) po metodi

zgorevalne sinteze. Z izbiro sintezne poti in eksperimentalnih pogojev lahko bistveno vplivamo na mikrostrukturne in električne lastnosti pripravljenih kompozitov. Najmanjšo velikost zrn in s tem pomešanje kovinske in keramične faze na najnižjem nivoju smo dobili po metodah gelske precipitacije in zgorevalne sinteze. V teh dveh primerih je bila velikost zrn kovinske faze po termični obdelavi približno desetkrat manjša kot pri mešanju oksidov in ni preseгла vrednosti 1 μm .

Vsi vzorci so električno prevodni. Najvišjo specifično električno prevodnost pri obratovalnih temperaturah celice je dosegel vzorec B, pripravljen po metodi gelske precipitacije.

5 LITERATURA

- B. Riley, *Solid Oxide Fuel Cells - The Next Stage*, Journal of Power Sources, 29 (1990), 223-237
- N. Q. Minh, *Ceramic Fuel Cells*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 3, 563-88
- N. Q. Minh, *High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell*, Chemtech, (1991) 2, 120-126
- E. C. Subbarao, and H. S. Maiti, *Solid Electrolytes with Oxygen Ion Conduction*, Solid State Ionics, 11 (1984), 317-38
- J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya and T. Sasamoto, *Nonstoichiometry and Thermochemical Stability of the Perovskite-Type La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}*, Solid State Ionics, 49 (1991), 111-18
- S. Majumdar, T. Claar and B. Flandermeyer, *Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes*, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986), 628-33
- N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokia and T. Iwata, *Sinterability and Electrical Conductivity of Calcium-Doped Lanthanum Chromites*, J. Mater. Sci., 25 (1990), 4531-4534
- T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi and H. Arai, *Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 10, 2875-80
- C. H. Lee, C.-H. Lee, H. Y. Lee and S. M. Oh, *Microstructure and Anodic Properties of Ni/YSZ Cermets in Solid Oxide Fuel Cells*, Solid State Ionics, 98 (1997) 1,2, 39-48
- D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazek, *Conductivity of Porous Ni-ZrO₂-Y₂O₃ Cermets*, J. Electrochem. Soc., 134 (1987), 2141-46
- S. Primdahl and M. Mogensen, *Oxidation of Hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Cermet Anodes*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 10, 3409-19
- J. Abel, A. A. Kornyshev and W. Lehnert, *Correlated Resistor Network Study of Porous Solid Oxide Fuel Cell Anodes*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 12, 4253-59
- T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, *Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 10, 3042-47
- P. Cousin and R. A. Ross, *Preparation of Mixed Oxides: a Review*, Materials Science and Engineering, A130 (1990), 119-125
- J. Großmann, K. Rose and D. Sporn, *Processing and Physical Properties of Sol-Gel Derived Nanostructured Ni-ZrO₂ Cermets*, in Proc. of the 4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications, Electroceramics IV, Augustinus Buchhandlung, (Ed. R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg and Ch. Hoffmann), Aachen, Nemčija, 1994, 1319-22
- K. R. Venkatchari, Dai Huang, S. P. Ostrander, W. A. Schulze and G. C. Stangle, *A Combustion Synthesis Process for Synthesizing*

Nanocrystalline Zirconia Powders, J. Mater. Res., 10 (1995) 3, 748-755

¹⁷ A. Ringuede, J. R. Frade and J. A. Labrincha, *Combustion Synthesis of Zirconia-Based Cermet Powders*, Ionics, 6 (2000), 273-278

¹⁸ M. Mogensen, S. Primdahl and J. T. Rheinlander, *Composite Electrodes: Morphology and Properties*, Advanced Fuel Cells Programe Annex II, Modelling and Evaluation of Advanced Solid Oxide Fuel Cells, 7th SOFC Workshop, Norveška, 1995, 53-57