

## SPOSOBNOST SINTRANJA KOMPOZITOV NiO-YSZ PRIPRAVLJENIH Z ZGOREVALNO SINTEZO

### THE SINTERING PROPERTIES OF COMBUSTION-DERIVED NiO-YSZ COMPOSITES

Pierre Dequier<sup>1</sup>, Marjan Marinšek<sup>2</sup>, Klementina Zupan<sup>2</sup>, Jadran Maček<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ecole Polytechnique Universitaire de Grenoble, BP 53, 38041 Grenoble, CEDEX 9, France

<sup>2</sup>Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa – received: 2003-10-01; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-12-22*

Kompozitna materiala na osnovi niklja in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (Ni-YSZ) in ionski prevodnik YSZ sta bila pripravljena po metodi zgorevalne sinteze oziroma z uporabo gelske precipitacijske metode. Pripravljeni kermet Ni-YSZ je vseboval prostorninski delež niklja od 30 % do 60 %. Po sintezi je bil ionski prevodnik YSZ toplotno obdelan (sušen in kalciniran). Difuzijski členi so bili pripravljene s stiskanjem mešanega oksida NiO-YSZ v tabletko in kasnejšim nanašanjem tankega sloja ionskega prevodnika s tehniko tiskanja. YSZ je bil natisnjen na surovce NiO-YSZ, na predhodno sintrane tabletko NiO-YSZ (1400 °C) in na predsintrane tabletko NiO-YSZ (1100 °C). Po ko-sintranju difuzijskih členov v vzorcih ni bilo opaziti razslojevanja med posameznimi plastmi. Tudi po redukciji nikljevega oksida do niklja v ko-sintranjih vzorcih YSZ in kompozitih NiO-YSZ, kjer prostorninska vsebnost niklja v končnem materialu Ni-YSZ ni preseгла 50 %, je bila med plastema opažena dobra oprijemljivost in sinterabilnost. Z redukcijo NiO do Ni postane anodni material porozen, medtem ko YSZ elektrolit ohrani razmeroma visoko relativno gostoto. Mikrostrukturne in nekatere morfološke lastnosti ko-sintranjih vzorcev ter čistih izhodnih spojin smo spremljali z optično mikroskopijo in SEM-analizo.

Ključne besede: kompozitni materiali, YSZ, mešani oksidi NiO-YSZ, difuzijski členi

Ni-YSZ composite powder mixtures and ionic-conductive material YSZ were prepared from reactive citrate-nitrate gels using the combustion route or sol-gel technique, respectively. The final Ni-YSZ cermets contained 30-60 vol. % of nickel. Pure ionic-conductive YSZ material was, after the synthesis, dried and calcined. Diffusion couples were prepared by pressing NiO-YSZ into tablets and with subsequent screen-printing of YSZ. This printing was performed on NiO-YSZ green bodies, sintered NiO-YSZ tablets (1400 °C) or presintered NiO-YSZ tablets (1100 °C). After the co-sintering of the diffusion couples no delamination of the layers was observed. The adhesion of the individual layers was preserved after the reduction of NiO to nickel as well as if the amount of Ni in the final Ni-YSZ cermet did not exceed 50 vol. %. Because the sintered, non-reduced samples are rather dense, the volume contraction during the reduction of NiO to nickel increases the porosity of the samples. The microstructure and some of the morphological properties of the co-sintered samples, as well as those of the pure precursors, were monitored using optical and SEM microscopy.

Key words: composite powder mixtures, YSZ, mixed metal oxides NiO-YSZ, diffusion couples

## 1 UVOD

V zadnjem času so raziskave na področju zagotavljanja preskrbe z energijo usmerjene predvsem k iskanju alternativnih virov energije v kombinaciji z modernimi metodami energijske pretvorbe. V tem pogledu se je tehnologija gorivnih celic pokazala kot možnost učinkovite energijske pretvorbe kemijsko vezane energije reaktantov v električno energijo brez vmesne stopnje – toplote<sup>1</sup>. Najvišjo stopnjo učinkovitosti energijske pretvorbe med gorivnimi celicami dosegajo t. i. visokotemperaturne gorivne celice (SOFC), ki jih lahko izdelamo v štirih osnovnih različicah (planarna, segmentna, cevna in monolitna).<sup>2,3</sup> V planarni izvedbi SOFC so združene štiri različne plasti celice: katoda perovskitnega tipa, kompozitna anoda kovina – keramika (nikelj – keramični ionski prevodnik npr. z itrijem stabiliziran cirkonijev oksid Ni-YSZ), elektrolit, ki je ionski prevodnik (npr. YSZ) in je med elektrodama, posamezne celice pa so med seboj povezane z vmesnikom perovskitnega tipa ali v zadnjem času iz visokokvalitetnih jekel<sup>4,5</sup>. Eden izmed glavnih problemov pri

razvoju materialov za visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom je prilagoditev temperaturnih razteznostnih koeficientov (TEC) vseh njenih sestavnih delov, tako da med delovanjem celice ne prihaja do razslojevanja med posameznimi sestavnimi deli. Ker velike razlike v TEC posameznih sestavnih delov celice bistveno skrajšajo njeno življenjsko dobo, morajo imeti materiali, ki jih uporabljajo v SOFC, v širokem temperaturnem intervalu (navadno do 1300 °C) podobne karakteristike sintranja in podobne TEC.

V anodnem materialu je nikelj kot elektrokatalizator za zagotovitev anodne reakcije. Za znižanje depozicije ogljika znotraj anodnega materiala se Ni lahko delno zamenja tudi z drugimi kovinami, npr. Cu, Au, Pd<sup>6,7</sup>. Keramična faza anodnega kompozita ima vlogo moderatorja mehanskih lastnosti ter zaradi ionske prevodnosti kisikovih ionov zagotovi, da se trojna faza meja elektrokatalizator – ionski prevodnik – gorivo premakne v notranjost anodnega sloja. Z nižanjem temperature delovanja celice se ionski prevodnik YSZ vse bolj nadomešča z drugimi oksidi, kot so dopirani cerijev oksid, lantanov galat ali barij cirkonat<sup>8-12</sup>. Sestava anodnega

materiala je pravzaprav kompromis med željo po čim večji prevodnosti, se pravi čim večji volumenski koncentraciji kovinskega katalizatorja in po čim boljši dolgoročni stabilnosti, kar pomeni čim manjši delež kovinske faze. Zaradi relativno velikih razlik v TEC (kovina, npr. Ni, ima večji TEC kot keramika, npr. YSZ) obstaja velika možnost delaminacije elektrolita in anodne plasti med pripravo SOFC in njenim kasnejšim obratovanjem. V primeru Ni-YSZ anodnega materiala TEC anodne plasti narašča linearno z večanjem deleža niklja v njej. Porozna elektroda s prostorninskim deležem Ni več kot 30 %, ima že znatno večji TEC kot YSZ<sup>13,14</sup>. Za zmanjšanje možnosti delaminacije anodne plasti in vmesnika je bilo predloženih nekaj rešitev, npr: izboljšanje lomne žilavosti elektrolita, ki naj bi prenesla napetosti v razlikah TEC<sup>15</sup>, prilagoditev debelin posameznih plasti celice<sup>14</sup>, alternativna mikrostruktura anode, ki naj bi vključevala delce YSZ široke velikostne porazdelitve<sup>16</sup> ter pazljivo izbrana kemijska sestava anodnega materiala<sup>17</sup>.

Namen raziskovalnega dela je bil študij procesov razslojevanja na fazni meji v dvoslojnem sistemu anodni material (Ni-YSZ) elektrolit (YSZ).

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Material za elektrolit (YSZ) je bil pripravljen po metodi gelske precipitacije iz vodne raztopine. V raztopino odgovarjajočih kloridov smo počasi uvajali plinasti amoniak do končne pH-vrednosti 8. Dobljeni mešani gel smo sprali z vodo (do negativne reakcije na kloridne ione), posušili (2 uri, 120 °C), zmelili v krogličnem planetarnem mlinu in kalcinirali (2 uri, 900 °C). Povprečna velikost zmeletega prahu YSZ je bila 0,84 µm.

Kompozitni material NiO-YSZ je bil pripravljen po metodi zgorevalne sinteze iz citratno-nitratnih reakcijskih zmesi. Reakcijske zmesi so bile pripravljene z raztapljanjem  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , citronske kisline in dušikove kisline v minimalni količini vode. Masa posamezne komponente je bila preračunana glede na želeno končno sestavo kompozitnega materiala (različne vsebnosti Ni v YSZ – molska deleža: 10 %  $Y_2O_3$  in 90 %  $ZrO_2$ ). Po raztapljanju smo raztopino sušili s segrevanjem v vakuumu (3 ure, 60 °C, 26,6 mbar). Začetno citratno/nitratno razmerje v reakcijskih zmesih je bilo 0,18. Posušene reakcijske zmesi smo zmelili in stisnili v tabletko (70 MPa,  $\phi = 12$  mm,  $h \approx 30$  mm). Reakcijo med citratom in nitratom smo sprožili na vrhu tabletko.

Mešane okside (NiO-YSZ) po zgorevalni reakciji smo strli v ahadni terilnici in nato stisnili v tabletko (70 MPa,  $\phi = 6$  mm,  $h \approx 3$  mm). YSZ, pripravljen po metodi gelske precipitacije, smo na pripravljene tabletko mešanega oksida NiO-YSZ nanašali s tiskanjem. Pred tiskanjem sloja elektrolita YSZ smo tabletko toplotno obdelali na tri načine: 1) sintrali 2 uri pri 1400 °C, 2) predsinttrali 2 uri pri 1260 °C in 3) tabletko nismo sintrali (Tabela 1). Potiskane tabletko smo sušili 15 min pri temperaturi 150 °C ter nato sintrali 2 uri pri 1400 °C. Pred določitvijo mikrostrukture na fazni meji anoda (Ni-YSZ) – elektrolit (YSZ) smo vse vzorce reducirali pri 1000 °C 1 uro v atmosferi  $Ar/H_2$ ,  $\phi = 4$  %.

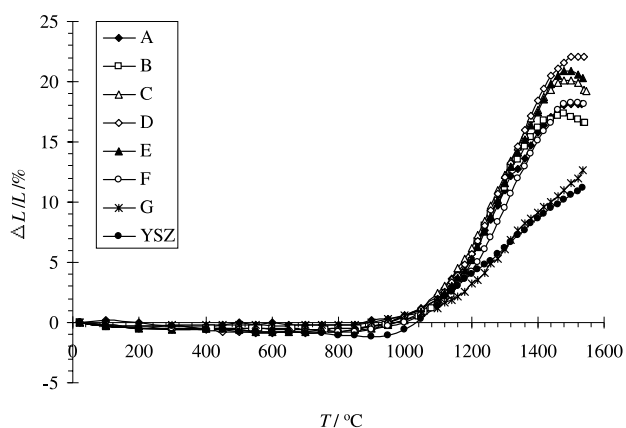
## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Anodni material in elektrolit sta po kemijski sestavi podobna (oba vsebujeta YSZ fazo), vendar se razlikujeta v TEC, ker anodni material vsebuje tudi kovinski nikelj (anoda ima večji TEC kot elektrolit YSZ). Če so razlike v TEC med anodo in elektrolitom prevelike, se lahko sestavna dela celice razslojita. Za potencialne sestavne dele SOFC je bistvenega pomena, da izberemo anodni material in elektrolit, ki se skozi širok temperaturni interval vede podobno, ter takšen način priprave celice, ki minimizira različno vedenje materialov pri termičnih obremenitvah. Za spremljanje dimenzijskih sprememb elektrolita YSZ in izhodnih anodnih prahov (NiO-YSZ)

**Tabela 1:** Opis načina priprave vzorcev

**Table 1:** Sample preparation

Vzorec	Priprava anodnega substrata	Prostorninski delež Ni v anod. komp., $\phi$ /%	Vzorec	Priprava anodnega substrata	Prostorninski delež Ni v anod. komp., $\phi$ /%
A <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	30	E <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	50
A <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	30	E <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	50
A <sub>3</sub>	/	30	E <sub>3</sub>	/	50
B <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	35	F <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	55
B <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	35	F <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	55
B <sub>3</sub>	/	35	F <sub>3</sub>	/	55
C <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	40	G <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	60
C <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	40	G <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	60
C <sub>3</sub>	/	40	G <sub>3</sub>	/	60
D <sub>1</sub>	sintran 2 uri, 1400 °C	45			
D <sub>2</sub>	predsintran 2 uri, 1260 °C	45			
D <sub>3</sub>	/	45			



**Slika 1:** Krivulje sintranja anodnih kompozitnih materialov in materiala za elektrolit

**Figure 1:** Shrinkage curves during sintering of YSZ and different anode composites

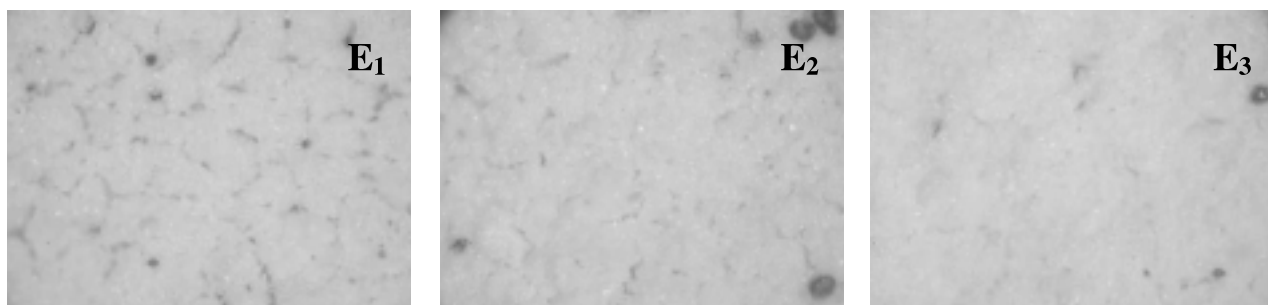
smo uporabili segrevalni mikroskop. Rezultati krčenja tabletiranih materialov med sintranjem so prikazani na **sliki 1**.

Krčenje anodnih kompozitnih materialov (vzorci A-G) med termično obdelavo je podobno, razen za vzorec G (60 % Ni v končnem anodnem kompozitu). Vzorec G vsebuje največji delež NiO. Krčenje vzorcev (A – F) se konča pri temperaturi 1480 °C, linearni skrčki

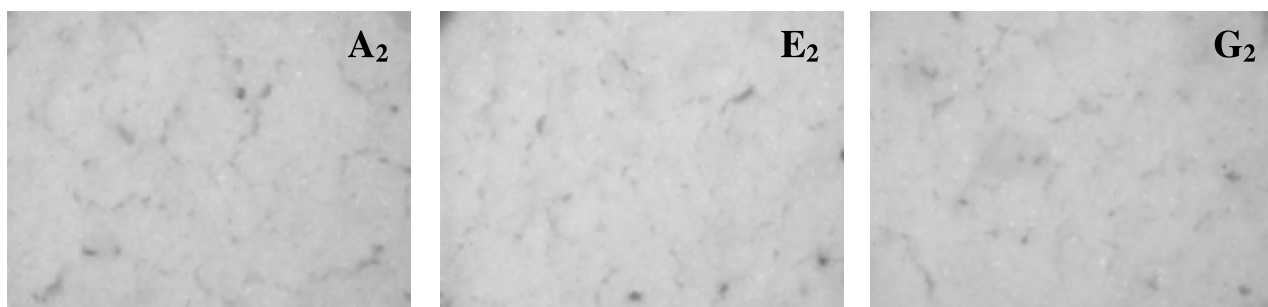
med termično obdelavo pa so v intervalu med 17 % in 21 %. Nekoliko drugačna oblika krivulje sintranja v primeru vzorca G je verjetno posledica različnega režima med zgorevalno sintezo. Visoka vsebnost Ni v začetni snovi v reakcijskem gelu, pomeni tudi počasnejše sušenje gela in posledično nižjo temperaturo sinteze kovinskih oksidov. Po drugi strani pa visoka vsebnost Ni v začetni snovi, povečuje hitrost napredovanja zgorevalnega vala, kar dodatno spremeni karakteristike sintetiziranega mešanega oksida.

Na osnovi segrevalnih krivulj sta bili določeni temperaturi sintranja in predsintiranja anodnih substratov, in sicer 1400 °C (2 uri) oz. 1260 °C (2 uri). S predsintanjem kompozita NiO-YSZ smo želeli kar najbolj približati skrčke anodnega sloja in elektrolita med nadaljnjo termično obdelavo. Na sintrane (način 1), predsintane (način 2) ali nesintane (način 3) anodne substrate smo s tiskanjem nanесли suspenzijo YSZ. Potiskani vzorci so bili sintrani pri 1400 °C 2 uri. Uspešnost tiskanja smo spremljali z optičnim mikroskopom (**Slika 2**).

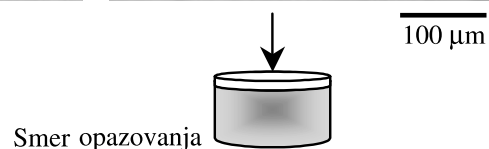
S **slike 2a** je razvidno, da je površina potiskanega YSZ-sloja na anodnem substratu najgostejša v primeru nesintiranih substratov (način priprave 3). V tem primeru po površini YSZ-sloja ni bilo opaziti večjih razpok. V primeru sintranih anodnih substratov (način priprave 1) so bile v potiskanem YSZ-sloju vedno razpoke. Nasta-



a) Vpliv termične obdelave anodnega substrata

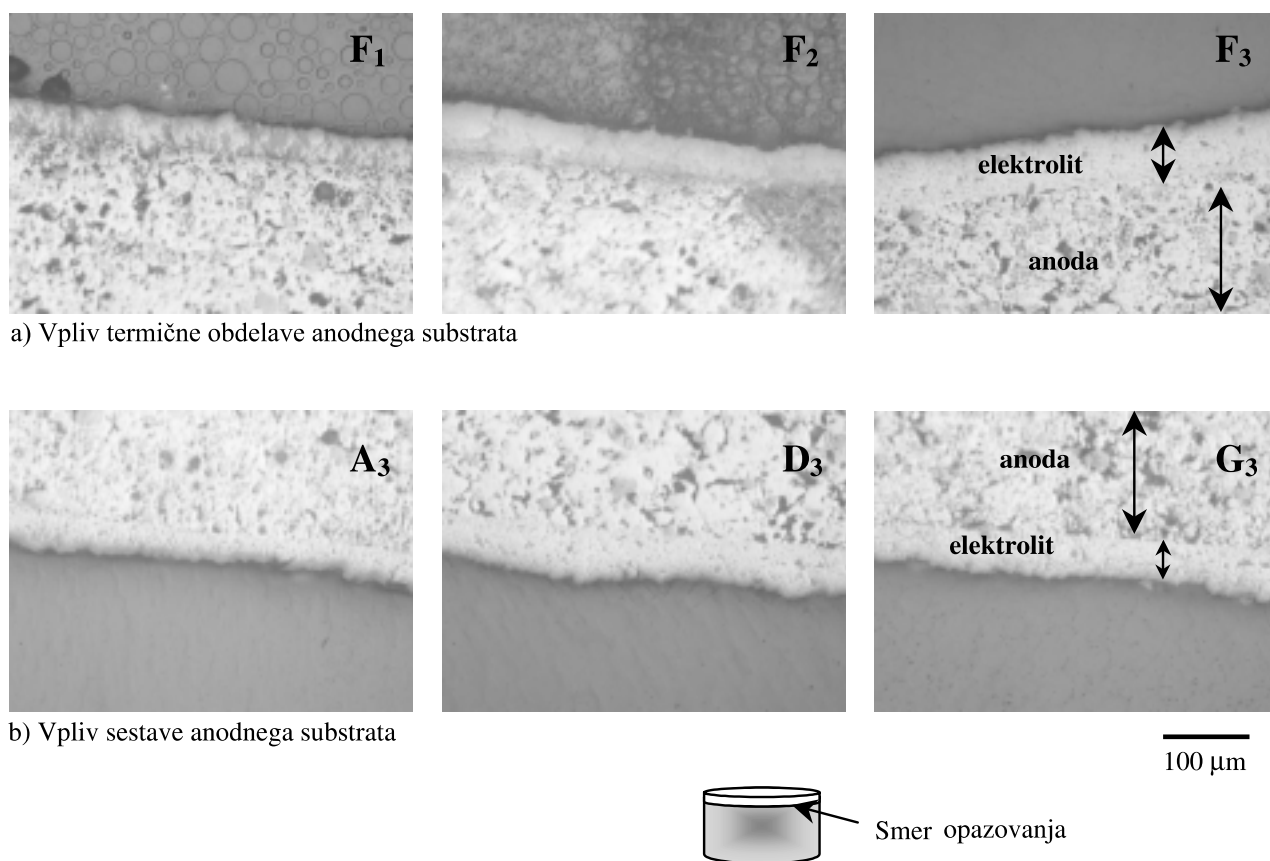


b) Vpliv sestave anodnega substrata



**Slika 2:** Mikrostruktura natisnjene YSZ-sloja na substratu NiO-YSZ po sintranju

**Figure 2:** Microstructure of screen-printed YSZ layer on NiO-YSZ substrate after sintering



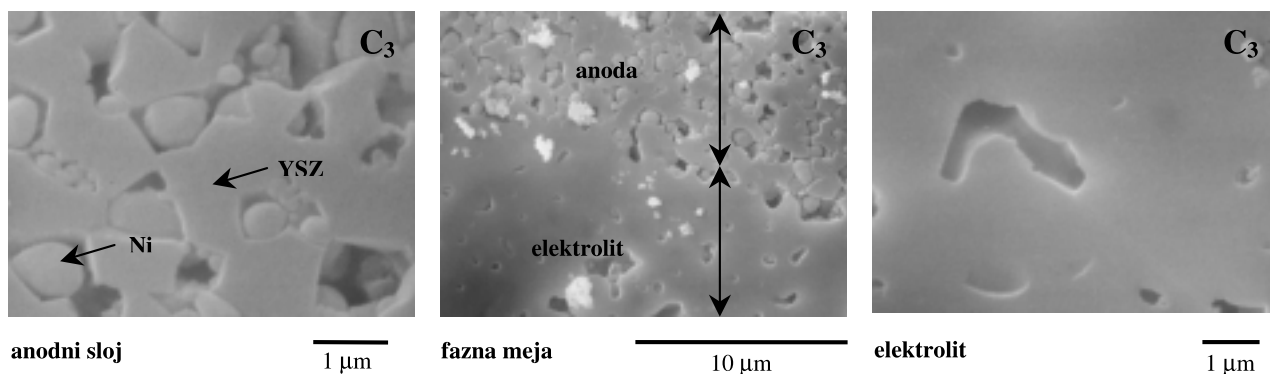
**Slika 3:** Mikrostruktura fazne meje elektrolit – anodni sloj  
**Figure 3:** Microstructure at the phase-boundary YSZ layer on NiO-YSZ substrate after sintering

nek razpok med sintranjem potiskanega YSZ-sloja je posledica različnih skrčkov posameznih slojev med termično obdelavo. Če je bil anodni substrat pred tiskanjem YSZ-sloja že sintran, se med nadaljnjo termično obdelavo ni več krčil. Nasprotno se je potiskani YSZ-sloj še vedno krčil, kar je pripeljalo do nastanka razpok v potiskanem sloju.

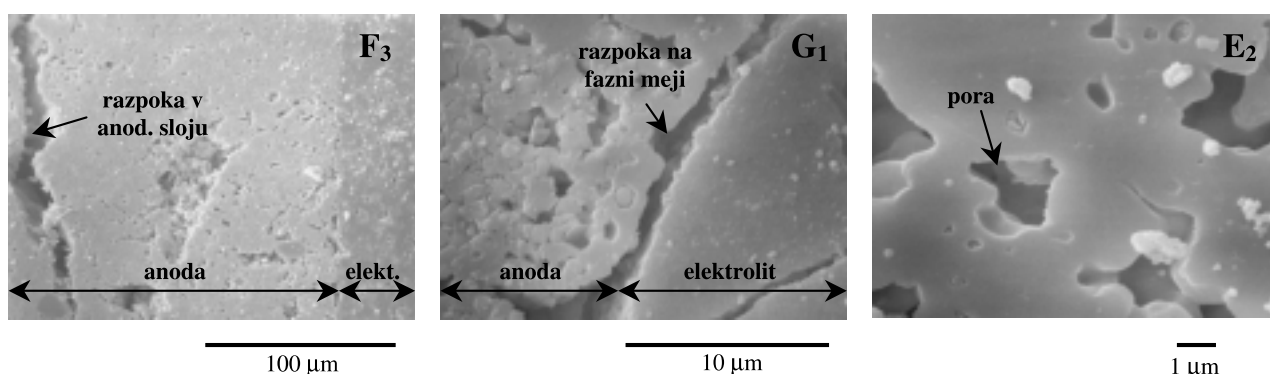
Če je delež NiO v anodnem substratu večji, je v natisnjem YSZ-sloju manj razpok (**slika 2b**). Vendar pa večji delež NiO v anodnem substratu lahko vodi do dimenzijske spremembe anodnega sloja med redukcijo

NiO do Ni, kar lahko posledično pomeni nastanek razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit.

Za delovanje celice je odločilnega pomena, da med njeno pripravo in kasnejšim obratovanjem ne pride do razslojevanja plasti. Mikrostruktura vzdolž fazne meje anodni sloj – elektrolit po kosintranju obeh slojev je predstavljena na **sliki 3**. Izkaže se, da nastanek razpok na fazni meji omejimo, če anodni substrat pred kosintranjem termično ne obdelamo (način priprave 3) (**slika 3a**). Tiskanje YSZ-sloja na predhodno sintran anodni sloj (način priprave 1) praviloma vedno vodi do nastanka



**Slika 4:** Mikrostruktura blizu fazne meje anodni sloj – elektrolit vzorca C<sub>3</sub> po redukciji  
**Figure 4:** Microstructure near phase-boundary YSZ layer on Ni-YSZ substrate after reduction of sample C<sub>3</sub>



**Slika 5:** Mikrostrukture vzorcev F<sub>3</sub>, G<sub>1</sub> in E<sub>2</sub> po redukciji  
**Figure 5:** Microstructures of samples C<sub>3</sub>, G<sub>1</sub> and E<sub>2</sub> after reduction

razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit. Razpoke v potiskanem YSZ-sloju na predhodno sintranem anodnem substratu lahko potekajo skozi celoten sloj elektrolita, kar pomeni, da takšen YSZ-sloj ne zagotavlja več tesnosti za pline in ne ločuje anodnega in katodnega plina, ter je kot takšen neprimeren za potencialno rabo v gorivni celici. Tudi predsintiranje anodnega sloja (način priprave 2) večinoma vodi do nastanka razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit. Število in dolžina razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit v tem primeru nista tako izrazita kot pri pripravi vzorcev po načinu 1, vendar pa razpoke na fazni meji vedno zmanjšujejo učinkovitost gorivne celice.

V primeru nesintranih anodnih substratov (način priprave 3) razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit ni opaziti, ne glede na delež NiO v anodnem substratu (slika 3b).

Bolj podrobno analizo posameznih slojev in fazne meje po redukciji NiO do Ni smo izvedli z elektronskim mikroskopom. Podobno kot v primeru optične mikroskopije tudi posnetki, narejeni z elektronskim mikroskopom pokažejo, da je za preprečitev nastanka razpok v posameznih slojih ali na fazni meji ugodneje, če anodni substrat pred tiskanjem termično ne obdelamo (način priprave 3). S stališča sestave anodnega substrata manjši delež Ni zmanjšuje možnost nastanka razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit ter izboljša adhezijo potiskane YSZ-sloja. Na fazni meji vzorcev A3, B3 in C3 nismo našli razpok (Slika 4). Pri teh treh vzorcih je natisnjeni YSZ sloj relativno gost in brez večjih razpok, v anodnem sloju pa je Ni homogeno porazdeljen v YSZ-matrici. Velikost zrn Ni v anodnem sloju je mikrometrskega oziroma pod-mikrometrskega razreda. Takšna mikrostruktura anodnega sloja zagotavlja tudi primerne električne lastnosti ( $\sigma = 257$  S/cm).

Če prostorninski delež Ni v anodnem sloju preseže 40 %, se na fazni meji ali v njeni bližini med redukcijo NiO do Ni pojavijo razpoke (slika 5, vzorec F<sub>3</sub>). Pogostost razpok in njihova dolžina narašča z naraščajočo vsebnostjo Ni v anodnem sloju. Prav tako so razpoke na fazni meji anodni sloj – elektrolit vedno prisotne, če je bil anodni substrat pred tiskanjem termično obdelan

(Slika 5, vzorec G<sub>1</sub>). Sintranje ali predsintiranje anodnega substrata pa ima za posledico tudi večjo poroznost natisnjene YSZ-sloja (Slika 5, vzorec E<sub>2</sub>).

#### 4 SKLEP

Za pripravo anodnih kompozitnih materialov Ni-YSZ smo uporabili metodo zgorevalne sinteze iz citratno-nitratne reakcijske zmesi. Elektrolit YSZ (molski delež Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10 %) smo pripravili po metodi gelske precipitacije. Uspešnost kosintranja anodnega sloja in elektrolita je odvisna od predhodne termične obdelave anodnega sloja in njegove sestave. Sintranje ali predsintiranje anodnega substrata pred tiskanjem YSZ-nanosa vodi do nastanka razpok na fazni meji anodni sloj – elektrolit, ne glede na sestavo anodnega kompozita. Razpoke na fazni meji nastanejo že med kosintranjem in so posledica različnih krčenj obeh slojev. Dobra adhezija YSZ-nanosa na nesintranem substratu NiO-YSZ se med redukcijo NiO do Ni poruši, če prostorninski delež Ni v anodnem kompozitu preseže 40 %. V tem primeru je razslojitev posameznih plasti v največji meri posledica krčenja anodne plasti med redukcijo NiO do Ni.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> S. M. Haile, *Materials for fuel cells*, *Materials Today*, 6 (2003) 3, 24–29
- <sup>2</sup> N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 3, 563–88
- <sup>3</sup> K. Ledjeff, T. Rohrbach, G. Shaumberg, *Internal reforming for solid oxide fuel cells*, in *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities, (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 323–333
- <sup>4</sup> M. Hrovat, J. Holc, *Keramični materiali za visokotemperaturne gorivne celice – Literaturni pregled*, *Elektrotehniški vestnik*, 61 (1994) 5, 292–306
- <sup>5</sup> S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Oxygen Ion Conductors*, *Materials Today*, 6 (2003) 3, 30–36
- <sup>6</sup> E. P. Murray, *A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode*, *Nature* 400 (1999) 649–651
- <sup>7</sup> S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*, *Nature*, 404 (2000), 265–267

- <sup>8</sup>H. G. Bohn, T. Schober, Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub>, *J. of Amer. Cer. Soc.* 83 (2000) 4, 768
- <sup>9</sup>C. Milliken, S. Guruswamy, Properties and performance of cation-doped ceria electrolyte materials in solid oxide fuel cell applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 10, 2479
- <sup>10</sup>M. Feng, J. B. Goodenough, A superior oxide-ion electrolyte, *J. Solid State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 8/9, 663–672
- <sup>11</sup>T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ion conductor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 116 (1994) 9, 3801–3803
- <sup>12</sup>K. D. Kreuer, Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides, *Solid State Ionics* 125 (1999) 1–4, 285–302
- <sup>13</sup>N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 3, 563–588
- <sup>14</sup>S. Majumdar, T. Claar, B. Flandermeyer, Stress and fracture behavior of monolithic fuel cell tapes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 628–33
- <sup>15</sup>J. P. Singh, A. L. Bosak, D. W. Dees, C. C. McPheeters, Improved fracture toughness of ZrO<sub>2</sub> electrolyte for solid oxide fuel cell, 1988 Fuel Cell Seminar Abstracts (Long Beach, CA, Oct. 23–26, 1988, Courtesy Associates, Washington, DC, 1988, 145–48
- <sup>16</sup>H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, N. Mori, T. Watanabe, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, Anode materials; Properties of Ni-YSZ with new conceptual microstructure, Proc. of 2<sup>nd</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ed. by B. Thorstensen, Proc. Vol. 1, Oslo, Norway, 1996, 453–462
- <sup>17</sup>M. Marinšek, J. Maček, Microstructure development of Ni-YSZ composite materials prepared by gel-precipitation method, *Key Engineering Materials* 132–136 (1997), 948–951