

PRIPRAVA KOMPOZITOV Ni-YSZ Z UPORABO GEL-PRECIPITACIJSKE METODE: VPLIV REAKCIJSKIH POGOJEV NA MORFOLOŠKE LASTNOSTI SVEŽIH GEL-PRECIPITATOV TER KEMIJSKO SESTAVO KONČNIH KOMPOZITOV Ni-YSZ

PREPARATION OF NI-YSZ COMPOSITES BY THE GEL-PRECIPITATION METHOD: MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF INTERMEDIATES AND CHEMICAL COMPOSITION OF Ni-YSZ COMPOSITES

Marjan Marinšek, Jadran Maček

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
marjan.marinsek@uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2000-10-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-08-28

Kompozitne materiale Ni-YSZ smo pripravili po gel-precipitacijski metodi na osnovi preliminarnih poskusov priprave čistih cirkonijevih, itrijevih in nikljevih gelov.

Povprečna velikost aglomeratov v suspenziji z višanjem končne pH-vrednosti suspenzije in temperaturo pada kot posledica stabilizacije površine aglomeratov z oddaljevanjem od izoelektrične točke in višanja dinamike polimerizacijskih reakcij. Zviševanje začetnega ionskega razmerja $Ni^{2+}: Zr^{4+}$ vodi do zmanjševanja velikosti nastalih aglomeratov. Omenjene odvisnosti veljajo tako za vodni kot za metanolni medij, vendar je vpliv med posameznimi nabitimi delci v metanolnem mediju, kot mediju z manjšo dielektrično konstanto in manjšim dipolnim momentom, večji.

Maksimalno množino niklja v končnem kompozitu pripravimo iz reakcijske suspenzije s pH-vrednostjo 8. Pod to vrednostjo je obarjanje nikljevega hidroksida nepopolno, nad pH 8 pa se nikljev hidroksid v amoniaku raztaplja.

Ključne besede: Ni-YSZ kompozitni materiali, sestava reakcijske zmesi, pH reakcijske zmesi, velikost aglomeratov

Ni-YSZ composite materials were prepared by the gel-precipitation method according to the preliminary results on separate zirconia, yttria and nickel hydroxide reaction systems.

The average size of the agglomerate in the suspension diminishes with the increasing final pH value as a consequence of the agglomerate surface stabilization. In contrast, an increase in the initial $Ni^{2+}: Zr^{4+}$ molar ratio favors smaller agglomerate sizes. Similar behavior was observed in methanol and aqueous media. Methanol has a lower dielectric constant and dipole moment than water, therefore the mutual influence of charged particles in the suspension is greater in the methanol.

The highest nickel content in the final composite was obtained when the gel-precipitation was carried out up to a final pH value of 8. Below that value the precipitation of nickel hydroxide is in complete, while above a pH value of 8 the already-precipitated nickel hydroxide dissolves again in the excess of ammonia forming a violet soluble complex.

Key words: Ni-YSZ composite materials, reaction mixture composition, pH value of the reaction mixture, agglomerate size

1 UVOD

Kot anodni materiali za gorivne celice s trdnim elektrolitom se navadno uporabljajo kompozitni materiali kovina-keramika. Do danes so kljub nekaterim pomanjkljivostim (npr. sintranju nikljeve faze pri delovni temperaturi celice ter precej različnim temperaturnim raztezkom faz) najboljše rezultate dosegli z uporabo kompozitov nikelj-stabiliziranega cirkonijevega oksida (Ni-YSZ) kot anodnih materialov¹.

Disperzijo niklja v keramičnem nosilcu lahko pripravimo na več načinov. Največkrat se takšna mešanica pripravlja z mešanjem prahu nikljevega oksida ali niklja mikrometrskih velikosti s prahom keramike². Vendar relativno grobi delci mikrometrskih velikosti po mešanju

le težko zagotovijo veliko aktivno specifično površino, ki je potrebna, da v celici poteka oksidacija goriva. Omenjenim težavam se izognemo, če lahko v celici zagotovimo večjo medfazno površino elektrokatalizator-elektrolit-gorivo. Takšen koncept zahteva delce kermeta submikrometrskih velikosti, ki jih lahko pripravimo z različnimi postopki t. i. mokre sinteze³. V tem pogledu so se sol-gel postopki priprave kompozitnih materialov pokazali kot posebej zanimivi, saj omogočajo praktično skoraj idealno pomešanje izhodnih materialov že v izhodni raztopini^{4,5}.

Namen dela je bil študij vpliva reakcijskih pogojev priprave kermeta na morfološke lastnosti svežih gel-precipitativ ter kemijsko sestavo končnih kompozitov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Mešane gel-precipitate $ZrO_2 \cdot xH_2O/Y(OH)_3/Ni(OH)_2$ smo pripravljali po metodi gelske-precipitacije na osnovi preliminarnih poskusov^{6,7}. Kot izhodne spojine smo uporabili $ZrCl_4$, Y_2O_3 in $NiCl_2 \cdot 8H_2O$. pH reakcijske mešanice smo uravnavali z uvajanjem plinastega amoniaka. Optimalni končni pH reakcijske suspenzije je bil 8, kot reakcijski medij pa smo uporabili bodisi metanol ali vodo. Stabilizacijo kubične kristalne strukture cirkonijevega oksida po termični obdelavi smo zagotovili z dodatkom itrijevega oksida v začetno reakcijsko mešanico v množini, ki je v končnem produktu zagotovila molsko razmerje $Y_2O_3 : ZrO_2 = 10 : 90$. V primeru ko smo mešane gel-precipitate pripravljali v metanolu, smo za reakcijo potrebno množino vode zagotovili z dodatkom vodne raztopine HCl (36 %), v kateri smo raztopili Y_2O_3 . Hidrolizne in kondenzacijske reakcije vseh treh začetnih snovi smo ob intenzivnem mešanju reakcijske zmesi zagotovili z uvajanjem plinastega amoniaka. Po končani gel-precipitaciji smo produkt odfiltrirali, sprali do negativne reakcije na kloridne ione, sušili (120 °C, 6 ur), zmelili v krogličnem planetarnem mlinu (30 min), kalcinirali (950 °C, 2 uri), oblikovali tabletko (Φ 6 mm), sintrali (1300 °C, 2 uri) in nato še reducirali (1000 °C, 2 uri v atmosferi Ar/4 vol. % H_2). Končni produkt termične obdelave mešanega gela je kermet Ni-YSZ.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mnoge lastnosti anodnih kompozitnih materialov, npr. mikrostruktura in morfološke lastnosti ter s tem posredno povezane tudi električne lastnosti, so v veliki meri odvisne že od samega procesa gelske-precipitacije, npr. s spreminjanjem medija obarjanja, temperature,

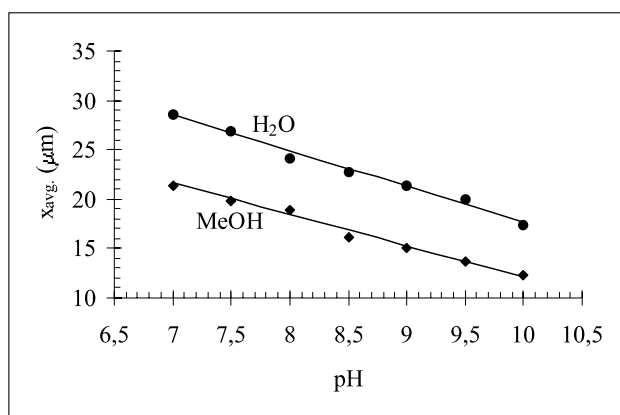


Diagram 1: Povprečna velikost aglomeratov mešanega gel-precipitata, pripravljenega v metanolnem ali vodnem mediju kot funkcija končne pH vrednosti reakcijske mešanice ($T = 10$ °C, $Ni^{2+}/Zr^{4+} = 2,07$)

Figure 1: Average particle size of mixed gel-precipitate prepared from aqueous or methanol media as a function of final reaction media pH value ($T = 10$ °C, $Ni^{2+}/Zr^{4+} = 2,07$)

končne pH-vrednosti reakcijske suspenzije, začetne koncentracije reaktantov, hitrostjo mešanja itd.

Pri določevanju odvisnosti povprečne velikosti aglomeratov svežih gel-precipitativ od pH priprave, smo tako v metanolnem kakor tudi v vodnem mediju določili linearno odvisnost (**Diagram 1**). Povprečna velikost aglomeratov v suspenziji z višanjem končne pH-vrednosti suspenzije pada.

Stabilizacija suspendiranih delcev gel-precipitata zavisi od privlačnih van der Waalsovih sil in elektrostatskega odboja enako nabitih delcev. Odbojna sila med delci je odvisna od dveh tipov ionov v raztopini, i) ionov, ki določajo naboj površine delcev (charge-determining ions) in ii) nasprotnih ionov (counterions)⁸. Ioni, ki določajo naboj površine hidratiziranih oksidov s protonacijo ali deprotonacijo M-OH skupin, so ioni H^+ in OH^- . Suspenzija postane nestabilna pri tistem pH, ko je naboj vseh delcev nevtralen. V splošnem velja, da bo stabilizacija delcev v suspenziji nastopila, če bodo imeli vsi delci v suspenziji enak naboj in če bo v raztopini čim manj nasprotnih ionov (elektrolitov), ki bi lahko prekrili nabito površino suspendiranih delcev. Z višanjem pH-vrednosti suspenzije od 7 proti 10 se po eni strani sicer povečuje koncentracija števnih ionov v raztopini. Po drugi strani pa se z višanjem pH suspenzije vedno bolj oddaljujemo od PZC-vrednosti nastalega gel-precipitata (Point of Zero Charge, tj. vrednost pH, ko je površina delca nenabita; $PZC_{ZrO_2} = \sim 6,5$)⁹, s čimer delci v suspenziji postajajo vedno bolj stabilni. V bližini PZC-vrednosti je na površini delca namreč dovolj tako protoniranih skupin M-OH₂⁺ kot tudi deprotoniranih M-O⁻, kar olajša združevanje delcev.

S povečevanjem začetnega ionskega razmerja Ni^{2+}/Zr^{4+} povprečna velikost aglomeratov gel-precipitata pada (**Diagram 2**). Višje začetno ionsko razmerje Ni^{2+}/Zr^{4+} smo zagotovili tako, da smo konstantni množini ionov Ni^{2+} dodajali vedno manjše množine ionov Zr^{4+} . S tem se v sistemu z višanjem začetnega razmerja Ni^{2+}/Zr^{4+}

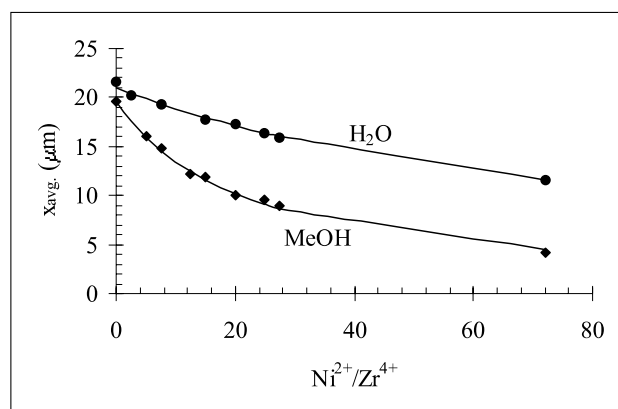


Diagram 2: Povprečna velikost aglomeratov mešanega gel-precipitata, pripravljenega v metanolnem ali vodnem mediju kot funkcija začetnega ionskega razmerja $Ni^{2+} : Zr^{4+}$ (10 °C; pH = 8)

Figure 2: Average particle size of mixed gel-precipitate prepared from aqueous or methanol media as a function of initial ion molar ratio $Ni^{2+} : Zr^{4+}$ (10 °C; pH = 8)

ob konstantnem pH dejansko manjša množina nasprotnih ionov, ki vplivajo na stabilizacijo pripravljene suspenzije. Večje začetno ionsko razmerje $\text{Ni}^{2+}:\text{Zr}^{4+}$ ima po drugi strani za posledico večji delež nikljevega hidroksida v produktu, tj. mešanem gel-precipitatu. Ker $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v primerjavi z $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tvori bolj precipitate manjših povprečnih velikosti, se tudi povprečna velikost aglomeratov mešanega gel-precipitata z višanjem vsebnosti $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v njih manjša⁷.

Povprečna velikost aglomeratov mešanega gel-precipitata, ob konstantni vrednosti začetnega ionskega razmerja in konstantni pH vrednosti priprave, s temperaturo pada (**Diagram 3**). V splošnem lahko trdimo, da polimerizacijske reakcije pri višjih temperaturah potečejo hitreje, kar po teoriji mehanizma rasti precipitata iz prenasičene raztopine (LaMerov diagram)¹², vodi do nastanka manjših delcev gel-precipitata. Pri povišanih temperaturah sta po drugi strani sicer bolj izraženi tudi agregacija in aglomeracija nastalih delcev gel-precipitata. Vendar mora biti temperatura sistema dovolj visoka, da lahko delci zaradi Brownovega gibanja presežejo elektrostatsko bariero.

Primerjava metanola in vode kot reakcijskega medija pokaže, da je povprečna velikost aglomeratov, pripravljenih v metanolu manjša, kot povprečna velikost aglomeratov pri enakih pogojih, pripravljenih v vodi. Topilo ima pri sol-gel postopkih velik vpliv na lastnosti končnega produkta, ker igra pomembno vlogo v fazi priprave gela. Metanol kot reakcijski medij ima v primerjavi z vodo manjšo dielektrično konstanto (ϵ) in manjši dipolni moment (μ), kar pomeni, da ima elektrostatski potencial, ki se ustvari okoli delcev v suspenziji, večji vpliv v metanolni raztopini ($\epsilon_{\text{MeOH}}^{25^\circ\text{C}} = 32,6$; $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = 78,5$; $\mu_{\text{MeOH}} = 1,70$; $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84$)^{8,10}. Naboj delcev ima v prvi fazi njihovega nastanka enak predznak. Dipolni moment topila določa razdaljo, pri kateri naboj posameznih nabitih delcev sola vpliva na

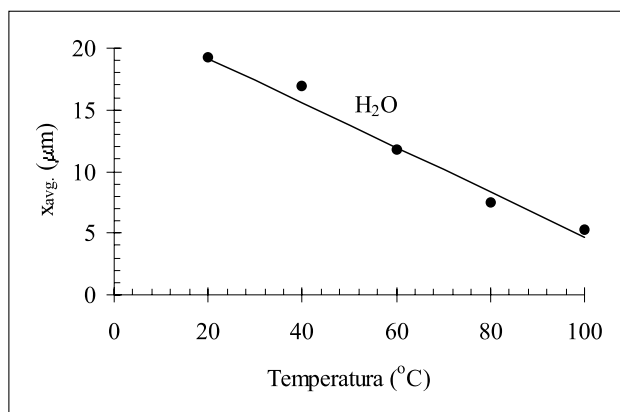


Diagram 3: Povprečna velikost mešanih gel-precipitativ, pripravljenih v vodnem mediju kot funkcija temperature priprave gela ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{4+} = 8,11$)

Figure 3: Average particle size of mixed gel-precipitate prepared from aqueous media as a function of gel preparation temperature ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{4+} = 8,11$)

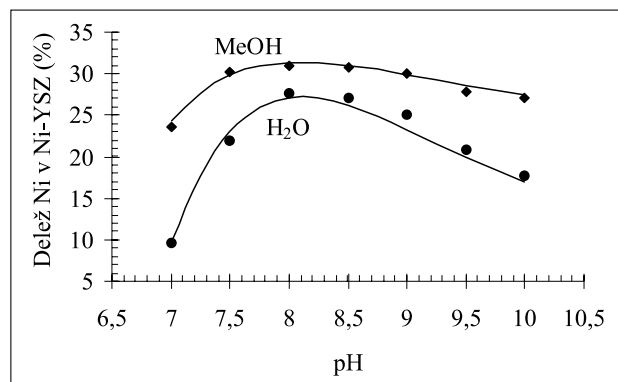


Diagram 4: Delež Ni v končnem kompozitu Ni-YSZ, pripravljenem iz metanolnega ali vodnega medija kot funkcija končne pH vrednosti reakcijske mešanice ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{4+} = 2,07$)

Figure 4: Amount of Ni in the final composite Ni-YSZ prepared from an aqueous methanol solution as a function of final reaction media pH value ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Zr}^{4+} = 2,07$)

sosednje nabite delce. Tako je elektrostatska stabilizacija suspenzije bolj izražena v metanolu kot topilu z manjšim dipolnim momentom.

Na delež Ni v končnem kompozitu Ni-YSZ ima vpliv tako proces priprave mešanega gel-precipitata, kakor tudi njegova sekundarna obdelava, npr. spiranje gela (Diagram 4 in 5). S preliminarnimi poskusi priprave mešanega gela smo z atomsko absorpcijo pokazali, da je topnost kompleksa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, ki nastaja kot posledica reakcije med $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in amoniakom, v metanolu z majhnim dodatkom vode minimalna (pod 100 ppm)⁷. Torej bi metanol kot reakcijski medij ob minimalnih izgubah pri Ni lahko zagotovil visoke vsebnosti niklja v končnem kompozitu. Vendar pa kljub praktično popolnem obarjanju nikljevega hidroksida v metanolnem mediju nastopijo izgube med spiranjem. Pri pH-vrednosti priprave mešanega gela 8 in sobni temperaturi so izgube pri niklju zaradi spiranja približno 40 %. Zaradi

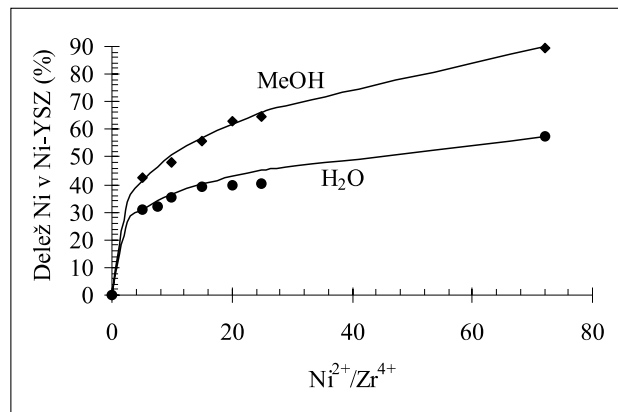
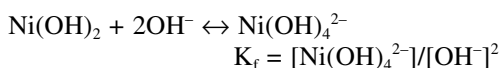
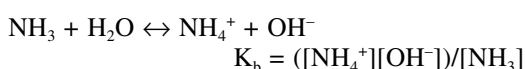
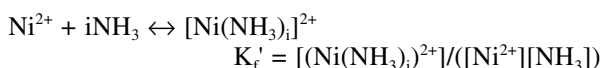
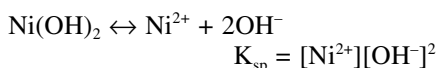


Diagram 5: Delež Ni v končnem kompozitu Ni-YSZ, pripravljenem iz metanolnega ali vodnega medija kot funkcija začetnega ionskega razmerja $\text{Ni}^{2+}:\text{Zr}^{4+}$ ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

Figure 5: Amount of Ni in the final composite Ni-YSZ prepared from methanol or aqueous media as a function of initial ion molar ratio $\text{Ni}^{2+}:\text{Zr}^{4+}$ ($T = 10^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$)

povišane topnosti $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ v vodi so izgube pri niklju v primeru priprave mešanega gel-precipitata v vodnem mediju še večje. Optimalni pH priprave mešanega gel-precipitata je zaradi topnosti $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v presežku amoniaka 8. Pod pH 8 obarjanje niklja ni popolno, nad to vrednostjo pa je topnost $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prevelika.

S stališča raztapljanja niklja bi lahko pomembnejše ravnotežne reakcije, ki vplivajo na topnost precipitiranega nikljevega (II) hidroksida, napisali kot:¹¹



Enačbo koncentracije Ni^{2+} ionov v raztopini lahko potemtakem zapišemo kot:

$$[\text{NH}_3]_{\text{total}} = [\text{NH}_3]_{\text{razt.}} + [\text{OH}^-] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_i]^{2+} + [\text{Cl}^-]$$

Z odvajanjem zadnje od enačb po koncentraciji OH^- ionov in določevanjem ekstrema lahko izračunamo optimalen pH, pri katerem je topnost nastalega nikljevega hidroksida najmanjša. Funkcija topnosti nikljevega (II) hidroksida v odvisnosti od pH raztopine ima obliko "V"-krivulje¹³.

Vsa zgornja ravnotežja so odvisna od temperature. Pri povišani temperaturi je topnost NH_3 v reakcijskem mediju zmanjšana. S tem se posledično spremeni tudi koncentracija NH_4^+ in OH^- ionov. Sprememba koncentracije NH_3 premakne ravnotežje nastanka nikljevega amino kompleksa v smer njegove disociacije, kar pomeni, da bo večji delež niklja v obliki $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in manj kot Ni-amino kompleks. Navadno se topnost plinov v raztopini s temperaturo spreminja hitreje kot topnost trnih oborin. To pomeni, da se bo koncentracija raztopljenega amoniaka s temperaturo zmanjševala hitreje, kot pa se bo povečevala topnost $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Če upoštevamo še, da sprememba v ravnotežju nastanka Ni-amino kompleksa vpliva na koncentracijo ionov Ni^{2+} v raztopini in s tem tudi na nastanek $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lahko predpostavimo, da mora imeti funkcija, ki bi opisovala odvisnost deleža niklja v (topni) Ni-amino kompleksu oziroma netopni obliki ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), v nekem temperaturnem intervalu svoj ekstrem. To pomeni, da se med počasnim povečevanjem temperature v prvi fazi delež niklja v topni obliki amino kompleksa povečuje. Ko temperatura počasni narašča, se povečuje topnost $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Čeprav se s tem manjša tudi koncentracija NH_3 v raztopini, se K_f in K_{sp} s temperaturo ne spreminjata enako. Z nadaljnjim povečevanjem temperature v raztopini ostaja vedno manj NH_3 , spremenijo pa se tudi vrednosti K_f , K_f' in K_{sp} . S tem se počasi spremeni tudi režim, ki odločilno vpliva na obliko, v kateri se nahaja

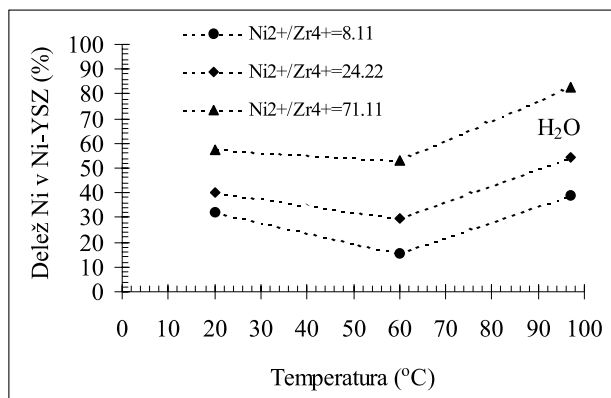


Diagram 6: Delež Ni v končnem kompozitu Ni-YSZ, pripravljenem iz vodnega medija kot funkcija temperature priprave gela

Figure 6: Amount of Ni in the final composite Ni-YSZ prepared from aqueous media as a function of gel preparation temperature

nikelj. Pri dovolj visokih temperaturah je koncentracija NH_3 v raztopini majhna, s tem pa je majhen tudi delež niklja, ki se nahaja v topni obliki (Diagram 6).

Na delež niklja v obliki amino kompleksa lahko sklepamo tudi po barvi reakcijske mešanice. Pri 97 °C je barva reakcijske mešanice svetlo zelena, zelo podobna barvi $\text{Ni}(\text{OH})_2$, kar kaže na relativno majhen delež nikljevega amino kompleksa. Pri 20 in 60 °C je situacija ravno nasprotna. Pri teh dveh temperaturah je barva reakcijske mešanice mnogo bolj podobna modro-vijolični nikljevega amino kompleksa.

Vpliv končne pH-točke obarjanja mešanega gela ter koncentracije začetnih snovi v izhodni reakcijski zmesi na nekatere morfološke lastnosti svežih gel-precipitativ in kemijsko sestavo končnih kompozitnih Ni-YSZ materialov smo skušali podati tudi v matematični zvezi (Tabela 1). Predstavljene funkcijske zveze smo pred-

Tabela 1: Predpostavljene matematične zveze pripravljenih kompozitnih materialov

Table 1: Some proposed mathematical correlations of prepared composite materials

Tip funkcijske zveze	medij priprave	
	metanol	voda
$x_{\text{avg.}} = A(\text{pH}) + B$	T = 10 °C; Ni ²⁺ /Zr ⁴⁺ = 2,07 A = -3,19	T = 20 °C; Ni ²⁺ /Zr ⁴⁺ = 2,07 A = -3,60
$x_{\text{avg.}} = \frac{B}{A\left(\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Zr}^{4+}}\right) + C}$	T = 10 °C; pH = 8 A = 0,023	T = 20 °C; pH = 8 A = 0,017
$x_{\text{avg.}} = AT + B$		pH = 8; Ni ²⁺ /Zr ⁴⁺ = 8,11 A = -0,18
$\% \text{Ni} = (f(\text{pH}))^{A/\text{pH}} + B$ f(pH) = polinom	T = 10 °C; Ni ²⁺ /Zr ⁴⁺ = 2,07 A = 8	T = 10 °C; Ni ²⁺ /Zr ⁴⁺ = 2,07 A = 10
$\% \text{Ni} = B\left(\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Zr}^{4+}}\right)^A$	T = 10 °C; pH = 8 A = 0,29	T = 20 °C; pH = 8 A = 0,23

postavili na osnovi opravljenih poskusov in so matematični približki, ki veljajo v omejenem koncentracijskem in pH-področju. Matematična zveza, ki povezuje različne parametre priprave mešanih gelov ter njihove lastnosti, lahko v veliki meri pripomore k napovedovanju karakteristik končnih kermetov ter njihove uporabnosti kot anodnih materialov v gorivnih celicah.

4 SKLEP

Kompozitne materiale Ni-YSZ smo pripravili na osnovi preliminarnih poskusov priprave čistih cirkonijevih, itrijevih in nikljevih gelov. Temperatura priprave mešanega gela, končna pH točka obarjanja ter koncentracija snovi v izhodni reakcijski zmesi bistveno vplivajo na kemijsko sestavo in morfološke lastnosti svežih gel-precipitativ.

Povprečna velikost aglomeratov v suspenziji z višanjem končne pH-vrednosti suspenzije in temperature pada kot posledica stabilizacije površine aglomeratov z oddaljevanjem od PZC in pospeševanjem polimerizacijskih reakcij. Zviševanje začetnega ionskega razmerja $\text{Ni}^{2+}:\text{Zr}^{4+}$ po drugi strani vodi do zmanjševanja velikosti nastalih aglomeratov. Omenjene odvisnosti veljajo tako za vodni, kot za metanolni medij, vendar je vpliv med posameznimi nabitimi delci v metanolnem mediju, kot mediju z manjšo dielektrično konstanto in manjšim dipolnim momentom večji.

Maksimalno množino niklja v končnem kompozitu pripravimo iz reakcijske suspenzije s pH-vrednostjo 8. Pod to vrednostjo je obarjanje nikljevega hidroksida nepopolno, nad pH 8 pa se nikljev hidroksid v amoniaku raztaplja. Topnost $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v presežku amoniaka lahko bistveno zmanjšamo, če poskuse priprave mešanega gela vodimo pri povišanih temperaturah.

5 LITERATURA

- ¹ N. Q. Minh, *High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell*, Chemtech, 2 (1991), 120-126
- ² S. Murakami, Y. Miyake, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Saito and N. Furukawa, *A study on Composite Anode of Solid Oxide Fuel Cells*, in Proc. of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Science House, Tokyo, Japan, 1990, 187-90
- ³ J. Grobmann, 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, Aachen, Germany, 1994, 1319-22
- ⁴ W. Johnson, Jr., *Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass*, Ceramic Bulletin, 64 (1985) 12, 1597-1602
- ⁵ M. Valigi, D. Gazzoli, R. Dragone, M. Gherardi and G. Minelli, *Nickel Oxide-Zirconium Oxide: Ni²⁺ Incorporation and its Influence on the Phase Transition and Sintering of Zirconia*, J. Mater. Sci., 5 (1995) 1, 183-89
- ⁶ J. Maček and M. Marinšek, *The Preparation of Nickel/Zirconia Dispersions from Nickel Hydroxide/Hydrous Zirconium Oxide Gel-Precipitate Precursors: Influence of the Reaction Conditions on the Characteristics*, Informacije Midem, 26 (1996) 2, 86-93
- ⁷ M. Marinšek, Master's Degree: (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell), Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1996
- ⁸ C. J. Brinker, G. W. Sherer, *Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, 1990, 36-37, 127-130, 236-262
- ⁹ *Chemical Processing of Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994, 157-186
- ¹⁰ C. Williams, T. Allen, *Handbook of Powder Technology*, Vol. 7, R. D. Nelson, *Dispersing Powders in Liquids*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988, 137-50
- ¹¹ F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1983, 43-44, 137-176, 314, 965
- ¹² *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*, Butterworth - Heinemann Ltd, Oxford, 1994, 1-38
- ¹³ J. R. Conner, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, 36