

EGA-KARAKTERIZACIJA ZGOREVALNE SINTEZE IZ CITRATNO-NITRATNE ZAČETNE SNOVI

EGA CHARACTERIZATION OF COMBUSTION SYNTHESIS FROM CITRATE-NITRATE PRECURSOR

Marjan Marinšek, Jadran Maček

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

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

Mešani kovinski oksidi na osnovi NiO-YSZ so bili pripravljene z metodo zgorevalne sinteze iz ustreznih citratno-nitratnih izhodnih snovi. Na dinamiko zgorevalne sinteze ima odločilen vpliv začetno molsko razmerje med citratom in nitratom. Vpliv začetnega molskega razmerja na potek zgorevalne reakcije je bil določen z uporabo kemijske analize začetnih reakcijskih gelov in intermediatov ter termoanaliznih tehnik EGA in TG. Zgorevalna sinteza po različnih vmesnih stopnjah. Število vmesnih stopenj zgorevalne sinteze je odvisno od molskega razmerja gorivo/oksidant. Reakcijska zmes zgoreva najhitreje in z najvišjo temperaturo v primeru citratno/nitratnega razmerja 0,27. Med zgorevanjem se nitrat reducira do NO, ogljik iz citrata pa zapušča sistem kot ogljikov dioksid in ogljikov monoksid.

Ključne besede: mešani oksidi NiO-YSZ, zgorevalna sinteza, analiza EGA

NiO-YSZ powder mixtures were prepared from reactive citrate-nitrate gels using the combustion route. The influence of the fuel/oxidant molar ratio in the citrate-nitrate precursor on the combustion dynamics was studied by chemical analysis and a thermoanalytical set-up combining evolved-gas analysis and thermogravimetry. It was found that the citrate-nitrate combustion reaction proceeds through several separate steps which strongly depend on the citrate/nitrate ratio prior to the combustion. The highest combustion rate and highest combustion temperature were obtained in the case of a sample with a citrate/nitrate molar ratio of 0.27. According to the EGA results, nitrate was reduced to NO and no nitrogen was formed during the combustion, while carbon from the citrate left the reaction system as a mixture of carbon dioxide and monoxide.

Key words: mixed metal oxides NiO-YSZ, combustion synthesis, EGA analysis

1 UVOD

Najbolj navaden način priprave mešanih kovinskih oksidov je po metodi mehanskega mešanja predhodno pripravljenih posameznih komponent^{1,2}. Vendar reakcije v trdnem, kjer pri povišani temperaturi poteka difuzija, težko nadziramo, kar lahko vodi do določene nehomogenosti v sestavi večkomponentnega oksida. Zato v zadnjem času intenzivno razvijajo metode za pripravo specialnih keramičnih prahov s kontrolirano homogenostjo in porazdelitvijo velikosti zrn, kot so npr. sol-gel-metoda, metoda gelske precipitacije, metoda sušenja z razprševanjem ali zamrzovanjem itd.³⁻⁶ Metoda priprave mešanih kovinskih oksidov, ki poleg visoke homogenosti in kontrolirane morfologije zagotavlja tudi kristaliničnost produktov, je t. i. zgorevalna sinteza^{7,8}. Le-ta temelji na samovzdrževalnem redoks-sistemu, ki med reakcijo sprosti mnogo toplote, ki se porabi za nastanek želenih produktov in prenos toplote za segrevanje sosednjega, nezreagiranelega materiala. Napredovanje zgorevalnega vala skozi reakcijsko mešanico in s tem povezan termični razpad začetne redoks-snovi je študiral mogo avtorjev⁹⁻¹². Izmed mnogih redoks-sistemov, ki so primerni za zgorevalno sintezo, je citratno-nitratni sistem zaradi neeksplozijskega reagiranja še posebej zanimiv. Reakcijo med citratom in

nitratom v reakcijski coni navadno predstavimo z naslednjo reakcijsko shemo¹³:



Predstavljen reakcijska shema se lahko delno modificira, če reakcijo vodimo v oksidativni ali reduktivni atmosferi¹⁴.

Mešane kovinske okside na osnovi NiO-YSZ, pripravljene po metodi zgorevalne reakcije, so nekateri avtorji že uspešno sintetizirali, vendar so redoks-sistem zasnovali na uporabi glicina¹⁵, uree¹⁶ ali karbohidrazida¹⁷ kot goriva in nitrata kot oksidanta.

Namen prispevka je razjasniti vpliv eksperimentalnih pogojev na potek zgorevalne reakcije citratno nitratne začetne snovi ter nekatere lastnosti sintetiziranih mešanih oksidov NiO-YSZ.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Kompozitni materiali NiO-YSZ so bili pripravljene po modificirani metodi zgorevalne sinteze. Reakcijski sistem je bil zasnovan na redoks-reakciji med citratom (gorivo) in nitratom (oksidant). Molsko razmerje med citratom in nitratom (razmerje $r(c/n)$) smo spreminjali med 0,14 in 0,33 (**Tabela 1**). Reakcijsko zmes smo pripravili z raztapljanjem ustreznih množin $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Y_2O_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, citronske kisline in duši-

kove kisline (65 %) v minimalni količini vode. Dodatek $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je bil preračunan tako, da je v končnem kompozitnem materialu Ni-YSZ prostorninski delež Ni 40 %. Končna trdna raztopina YSZ je bila sestavljena iz molskih deležev Y_2O_3 10 % in ZrO_2 90 %. Zgorevalna zmes je bila pripravljena z uparovanjem raztopine pod znižanim tlakom (26,6 mbar) in povišani temperaturi (60 °C) 3 ure. Preostanek po uparovanju (reakcijska zmes) je bil oblikovan v tabletko ($\phi = 12$ mm, $h = 30$ mm). Reakcijo med citratom in nitratom smo sprožili na vrhu tabletkes.

Deleža Zr in Ni v posušeni reakcijski zmesi smo določili z EDTA-titracijo. Vsebnost vode v reakcijskem gelu je bila določena s Karl-Fisherjevo titracijo, za določevanje nitrata pa je bila uporabljena spektrofotometrična metoda. Stopnjo kristaliničnosti sintetiziranih mešanih kovinskih oksidov smo določevali z rentgensko praškovo analizo (Philips PW-1710). Za določitev termičnih lastnosti smo uporabili metodo TG-EGA (Netzsch STA 409 v kombinaciji z QMS 200 Leybold-Heraeus).

Tabela 1: Priprava vzorcev in parametri zgorevalne reakcije

Table 1: Sample preparation and some combustion-reaction parameters

Vzorec	Začetno molsko razmerje $r(c/n)$	Temperatura reakcije $T/^\circ\text{C}$	Hitrost zgorevanja $v/(g/s)$	Barva produkta
A0,14	0,14	460	večkratno iniciranje reakcije	svetlo zelena
B0,15	0,15	590	0,05	zeleno siva
C0,18	0,18	1180	0,09	zeleno siva
D0,23	0,23	1070	0,07	črna
E0,28	0,28	890	0,03	temno siva
F0,33	0,33	690	0,01	temno siva

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Glede na rezultate, zbrane v tabeli 1, $r(c/n)$ razmerje močno vpliva na temperaturo in hitrost zgorevanja reakcijske zmesi. Oba parametra sta najvišja v primeru vzorca C0,18 ($T = 1180$ °C, $v = 0,09$ g/s). Začetno razmerje $r(c/n)$ 0,14 (vzorec A0,14) ne zagotavlja enakomernega napredovanja zgorevalnega vala skozi reakcijsko zmes. V tem primeru je treba za zgorevanje citrata in nitrata tabletko večkrat inicirati.

Ker lahko med uparovanjem vode reakcijska zmes izgubi del nitrata v obliki dušikovih oksidov, smo pripravljene reakcijske zmesi kemijsko analizirali. Deleža Zr, Ni, vode in nitrata v posušeni reakcijski zmesi smo določili z opisanimi titracijskimi metodami in spektrofotometrično analizo. Med sušenjem reakcijske zmesi smo izstopajoče pline analizirali tudi z metodo EGA. Analiza EGA je pokazala da, v izstopnih plinih ni CO in CO_2 , kar kaže, da citrat med sušenjem ne razpada. S kombiniranjem rezultatov spektrofotometrične in

titracijskih analiz lahko izračunamo empirično formulo posušenega reakcijskega gela (**Tabela 2**).

Tabela 2: Kemijska sestava posušenih reakcijskih zmesi

Table 2: Chemical compositions of the dried gels

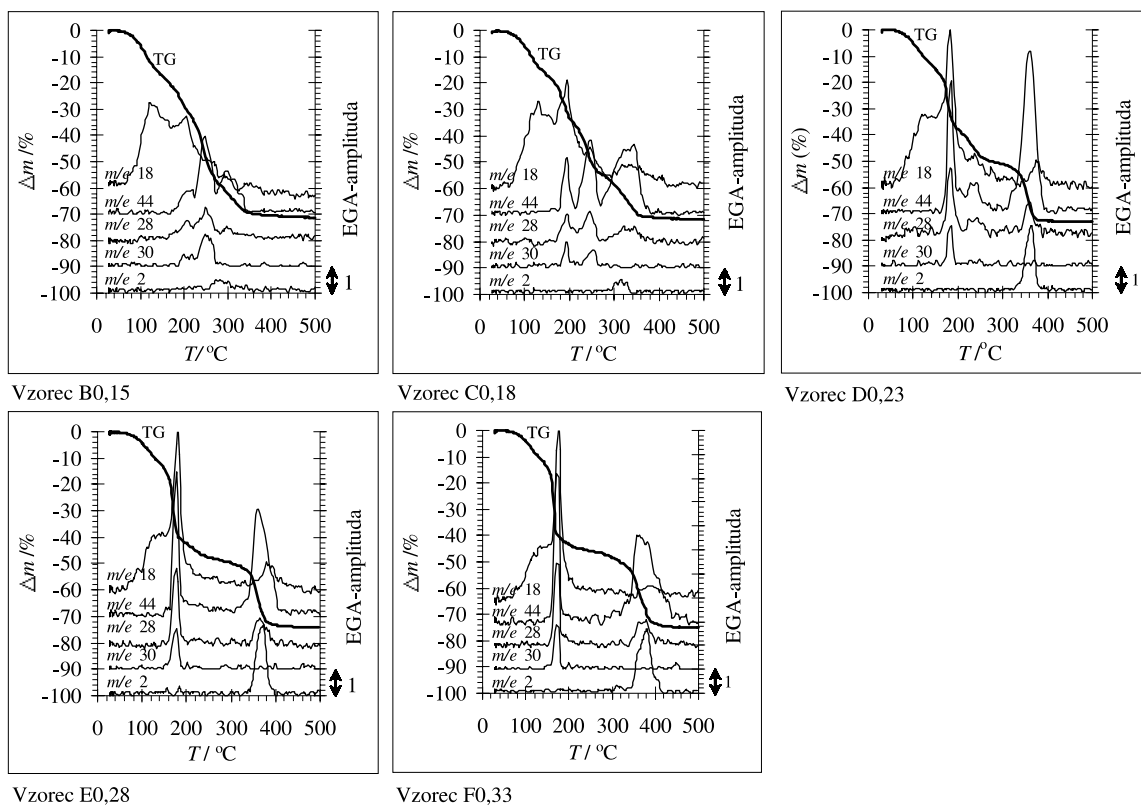
Vzorec	Predložena kemijska formula reakcijske zmesi	Končno molsko razmerje $r(c/n)$
A0,14	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,43}(\text{NO}_3^-)_{5,92}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{1,23}(\text{H}_2\text{O})_{11,05}$	0,21
B0,15	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,42}(\text{NO}_3^-)_{5,76}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{1,33}(\text{H}_2\text{O})_{10,97}$	0,23
C0,18	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,42}(\text{NO}_3^-)_{5,92}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{1,60}(\text{H}_2\text{O})_{9,64}$	0,27
D0,23	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,41}(\text{NO}_3^-)_{6,04}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{2,03}(\text{H}_2\text{O})_{7,64}$	0,34
E0,28	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,41}(\text{NO}_3^-)_{6,15}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{2,48}(\text{H}_2\text{O})_{6,75}$	0,41
F0,33	$\text{Zr}_{0,91}\text{Y}_{0,10}\text{Ni}_{2,41}(\text{NO}_3^-)_{6,33}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_{2,92}(\text{H}_2\text{O})_{6,70}$	0,46

Rezultati predloženih kemijskih formul reakcijske zmesi kažejo, da je sušenje zmesi uspešnejše, če je razmerje $r(c/n)$ visoko. Nizka vsebnost vode omogoča, da reakcijsko zmes pred reakcijo lažje stremo in oblikujemo v tabletko. Primerjava **tabel 1 in 2** pokaže, da se med sušenjem razmerje $r(c/n)$ precej poveča. Vzorec C0,18 ima razmerje $r(c/n)$ pred sušenjem 0,18, po njem pa naraste na vrednost 0,27. Razmerje $r(c/n)$ 0,28 je glede na nekatere literaturne navedbe propellantne kemije tudi teoretično razmerje za popolno reakcijo med citratom in nitratom do CO_2 , vode in N_2 , kar pomeni hkrati tudi najvišjo temperaturo zgorevanja reakcijske zmesi¹⁸.

Termične lastnosti in mehanizem zgorevalne reakcije citratno-nitrata sistema smo spremljali s kombinacijo analize TG-EGA (**Sliki 1 in 2**). Zgorevalno sintezo lahko opišemo kot serijo zaporednih delnih reakcij. Pri zgorevalni sintezi si te reakcije skozi različne cone v zgorevalni zmesi sledijo v zelo kratkih časovnih intervalih. Tipična vrednost temperaturnega gradienta v zgorevalni coni reakcijske zmesi je v velikostnem razredu $\approx 10^4$ K/s oziroma $\approx 10^4$ K/cm. V tem pogledu termična analiza morda ni idealen posnetek zgorevalne sinteze, vendar pa lahko s počasnim segrevanjem reakcijske zmesi, z relativno dolgimi časovnimi presledki med zaporednimi reakcijami in z analizo izstopajočih plinov dobimo boljši vpogled v naravo zgorevalnih reakcij.

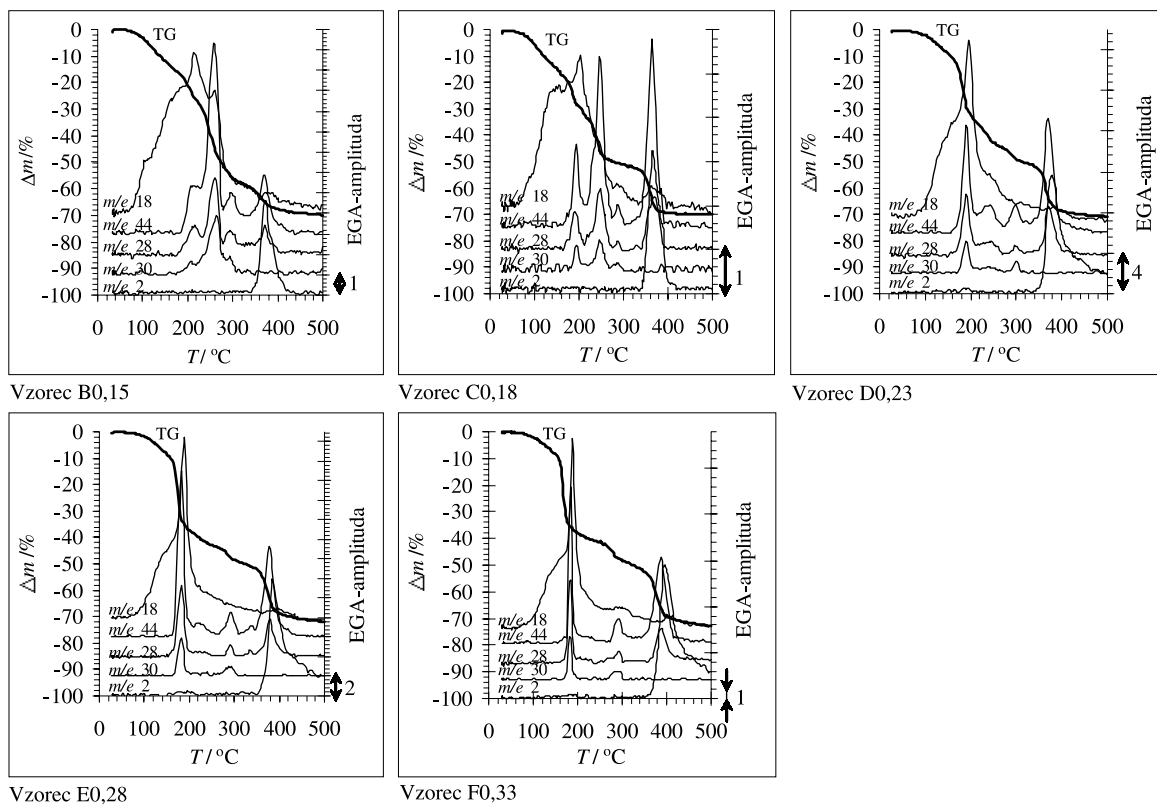
Zaporedne reakcije med zgorevalno sintezo vodijo do izgube mase reakcijske zmesi. V analiziranih sistemih (vzorci A0,14 – F0,33) lahko opišemo tri področja intenzivne izgube mase. Temperaturni interval prve intenzivne izgube mase je med 140 °C in 180 °C. Ta stopnja izgube mase je intenzivnejša, če je razmerje $r(c/n)$ višje (vzorci D0,23, E0,28 in F0,33). Nasprotno je izguba mase v temperaturnem intervalu med 200 °C in 300 °C z višanjem razmerja $r(c/n)$ vedno manj izražena. Zadnja stopnja izgube mase poteka v temperaturnem intervalu med 300 °C in 380 °C.

Skupna izmerjena izguba mase za vzorce A0,14 – F0,33 je bila med 70,3 % in 73,7 % (**Tabela 3**). Izmerjene vrednosti izgube mase se dobro ujemajo z napovedanimi vrednostmi, kjer smo predpostavili popoln



Slika 1: Analize reakcijskih zmesi TG-EGA z različnim razmerjem $r(c/n)$, posnete v atmosferi sintetičnega zraka s prostornim deležem O_2 20 % in Ar 80 %

Figure 1: TG-EGA analyses of reactive mixtures with different $r(c/n)$ ratios taken in a synthetic air atmosphere (20 vol. % O_2 and 80 vol. % Ar)



Slika 2: Analize reakcijskih zmesi TG-EGA z različnim razmerjem $r(c/n)$, posnete v atmosferi Ar

Figure 2: TG-EGA analyses of reactive mixtures with different $r(c/n)$ ratios taken in an Ar atmosphere

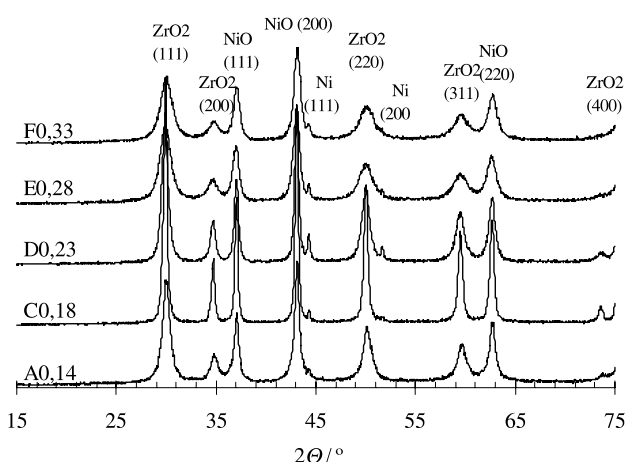
razpad v **tabeli 2** predloženih reakcijskih gelov in izgubo vseh hlapnih komponent.

Tabela 3: Izmerjene in izračunane izgube mas citratno-nitratnih sistemov med termično obdelavo v atmosferi zraka ali Ar

Table 3: Measured and calculated weight losses of citrate-nitrate precursors during thermal treatment

Vzorec	Izmerjena izguba mase v zraku $\Delta m/\%$	Izmerjena izguba mase v Ar $\Delta m/\%$	Napovedana izguba mase $\Delta m/\%$
A0,14	70,3(0)		70,76
B0,15	70,3(3)	69,8(0)	70,94
C0,18	70,5(5)	69,9(9)	71,93
D0,23	71,5(2)	71,0(1)	73,34
E0,28	72,7(3)	71,9(4)	75,01
F0,33	73,6(9)	72,6(2)	76,82

Izguba mase reakcijske zmesi nastane zaradi izhajanja hlapnih komponent. Glavne EGA-signale v primerih preizkušanih reakcijskih zmesi različne sestave smo detektirali pri vrednostih m/e 2, 18, 28, 30 in 44. Signali pri vrednostih m/e 2, 18 in 44 opisujejo potek razvijanja H_2 , H_2O in CO_2 med zaporednimi zgorevalnimi reakcijami. Ker med analizo EGA v nobenem primeru nismo detektirali signala pri vrednosti m/e 46 smo možnost nastanka NO_2 izključili. S tem je signal pri vrednosti m/e 30 neposredno povezan z razvijanjem NO. Potrditev, da se med citratno-nitratno zgorevalno sintezo razvija tudi CO, je analiza fragmentalnega signala m/e 12. Če od signala m/e 12 odštejemo fragmentalni prispevek CO_2 , preostanek nakazuje potek razvijanja CO. Tako bi lahko bil signal pri vrednosti m/e 28 v danem sistemu posledica razvijanja N_2 ali CO ter deloma tudi kot fragmentalni signal CO_2 . Možnost razvijanja N_2 smo izključili, ker je fragmentalni signal pri vrednosti m/e 14 posledica fragmentalnih prispevkov CO in CO_2 . S tem pa postane jasno, da signal m/e 28 sledi razvijanju CO med zgorevalno reakcijo.



Slika 3: Rentgenogrami trdnih preostankov po zgorevalni reakciji
Figure 3: X-ray analysis of solid residue after the combustion synthesis

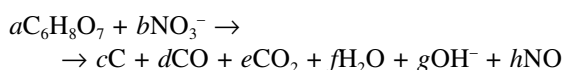
Glede na rezultate EGA-analize citratno-nitratna reakcijska zmes med termično obdelavo razpade, pri čemer se tvorijo plinski produkti H_2O , CO , CO_2 , NO in H_2 . NO smo v vseh primerih detektirali večinoma samo v prvi stopnji (150 °C–180 °C) ter deloma tudi še v drugi stopnji intenzivne izgube mase med 220 °C in 280 °C. Razvijanje NO v drugi stopnji izgube mase je opazno samo v primeru, če je razmerje $r(c/n)$ relativno nizko (vzorci bogati z nitratom). Nad 300 °C v območju tretje stopnje izgube mase razvijanja NO nismo detektirali. To pomeni, da je zadnja stopnja izgube mase med gorenjem citratno-nitratnega reakcijskega sistema povezana z gorenjem preostalega citrata, in ne več z reakcijo med citratom in nitratom.

V temperaturnem intervalu med 300 °C in 380 °C smo med izstopajočimi plini detektirali tudi H_2 . Kot smo pokazali z dodatnimi EGA analizami in XRD analizo kristalnih faz (**Slika 3**), razvijanje H_2 ni posledica zgorevalne reakcije citrata in nitrata, ampak nastane z reakcijo med CO , CO_2 in H_2O ob prisotnosti kovinskega Ni. Nastanek H_2 je bolj izrazit, če zgorevalno reakcijo vodimo v atmosferi Ar. V tem primeru inertna atmosfera v večji meri prepreči oksidacijo kovinskega Ni, ki se lahko tvori med zgorevalno reakcijo.

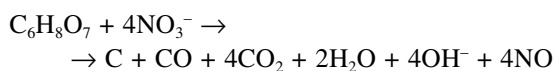
Trdni preostanek po reakciji med citratom in nitratom vsebuje dve glavni kristalni fazi: NiO in kubično strukturo ZrO_2 . Poleg omenjenih kristalnih faz smo v vzorcih detektirali tudi kovinski Ni. Prisotnost kovinskega Ni smo na osnovi rentgenogramov potrdili v vseh vzorcih. Eden izmed možnih razlogov za prisotnost elementarnega niklja v vzorcih (po reakciji med citratom in nitratom) so redukcijske razmere med samo sintezo. Ker med pripravo reakcijskega gela del nitrata odpari, vsebuje citratno-nitratna izhodna snov presežek goriva (citrata). Ta lokalno vzpostavi redukcijske razmere, ki preprečijo oksidacijo že oblikovanih nikljevih delcev.

Ena izmed težav uporabe citrata kot goriva v zgorevalni reakciji je možnost odlaganja grafita v trdnem preostanku po sintezi. Grafitu v trdnem preostanku po sintezi se zelo težko v popolnosti izognemo. Glede na rezultate predvidene in izračunane izgube mase sistema med zgorevalno reakcijo, zbrane v **tabeli 3**, nižje razmerje $r(c/n)$ vodi k popolnejšemu zgorevanju citrata. Razlika med izračunanimi in izmerjenimi vrednostmi izgube mase kaže, da citrat med sintezo ne zgore popolnoma ter da se v trdnem preostanku deloma nalaga C. Odlaganje grafita je nekoliko bolj izraženo, če zgorevalno reakcijo vodimo v atmosferi Ar. V primeru vzorca C0,18, ki zgoreva z največjo hitrostjo in pri najvišji temperaturi, je razlika med izračunano in izmerjeno izgubo mase med termično obdelavo reakcijske zmesi v zraku 1,38 %.

Z upoštevanjem rezultatov termične analize in analize izstopajočih plinov ter glede na predložene modele podobnih sistemov v literaturi¹⁴ lahko zapišemo splošno enačbo reakcije med citratom in nitratom v zgorevalnem sistemu.



Stehiometrijski faktorji $a-h$ so odvisni od pogojev med sintezo (npr. od razmerja $r(c/n)$) in jih v zgornji enačbi lahko zapišemo na mnogo načinov. Vendar pa moramo pri pisanju stehiometrijskih faktorjev upoštevati načelo, da naj bi enačba bila zapisana na osnovi najmanjšega možnega števila specij, ki reagirajo. Seveda pri tem ne smemo zanemariti eksperimentalnih pogojev ter ugotovljenih dejstev. S takšnim načinom reševanja lahko potem izračunamo predvideno izgubo mase, če bi v trdnem preostanku odstranili ves grafit. Za primer vzorca C0,18 bi ob opuščanju dejanskega razmerja $r(c/n)$ pred reakcijo stehiometrijske faktorje $a-h$ zapisali kot 1, 4, 1, 1, 4, 2, 4 in 4 oziroma reakcijo med citratom in nitratom kot:



Za zgoraj zapisano reakcijo lahko izračunamo, da je v produktu 6,25 % preostalega goriva kot grafit. Če na enak način izračunamo delež nezreagiranega goriva ob upoštevanju, da se v začetni reakcijski zmesi nahajajo tudi kovinski ioni in voda, potem je delež le-tega enak 1,77 %. Zadnja številka dejansko pomeni razliko med predvideno izgubo mase reakcijske zmesi med sintezo in izgubo mase, ki bi jo morali detektirati s TG-analizo, seveda ob predpostavki, da zgornja enaba drži. Vrednost 1,77 % se relativno dobro ujema z izračunano razliko med napovedano in izmerjeno izgubo mase (**Tabela 3**), ki je za vzorec C0,18 1,38 %. Podobne izračune lahko napravimo za vsak vzorec posebej. S povečevanjem razmerja $r(c/n)$ v reakcijski zmesi postaja zgorevanje vedno bolj nepopolno, kar posledično pomeni tudi povečevanje deleža preostalega ogljika v produktu. S tem se vedno bolj povečuje razlika med izmerjenimi in napovedanimi izgubami mase med termično obdelavo reakcijskih zmesi. Večja razlika med napovedanimi in izmerjenimi izgubami mase se v reakcijski enačbi izraža s povečevanjem stehiometrijskega faktorja c . Po drugi strani pa nizko razmerje $r(c/n)$ (z nitratom bogati vzorci) pomeni, da je zgorevanje popolno in da je razlika med izračunanimi in izmerjenimi vrednostmi izgube mase zanemarljiva (vzorca A0,14 in B0,15).

4 SKLEP

Odločilen vpliv na potek zgorevalne sinteze na osnovi citratno-nitratne začetne snovi ima razmerje $r(c/n)$. Najvišja temperatura zgorevanja in zgorevalna hitrost je bila izmerjena v primeru vzorca C0,18, ki je imel razmerje $r(c/n)$ 0,27. Dejansko razmerje $r(c/n)$, ki še zagotovi samovzdrževalno zgorevalno reakcijo, je 0,21. Zgorevalno reakcijo citratno-nitratne začetne snovi lahko opišemo s tremi zaporednimi delnimi reakcijami. Reakciji, ki potekata v temperaturnem območju med 150

°C in 300 °C, sta povezani s samim razpadom citratno-nitratne začetne snovi. Nad 300 °C poteka gorenje preostanka citrata. Razvijanje CO₂ med termičnim razpadom citratno-nitratne začetne snovi vedno spremlja tudi razvijanje CO. Dušik med reakcijo zapusti reakcijski sistem kot NO. Trdni preostanek po sintezi vsebuje zmes kovinskih oksidov NiO in YSZ ter majhne množine kovinskega Ni. Prisotnost kovinskega Ni povzroči razvijanje H₂ v zadnji stopnji zgorevanja citrata kot posledico katalitske reakcije med CO₂, CO in H₂O.

5 LITERATURA

- Ring, T. A., *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, Academic Press, San Diego, 1995, 139–178
- Cousin, P., Ross, R. A., *Preparation of mixed oxides: a review*, Material Science and Engineering, A130 (1990), 119–125
- J. Livage, M. Henry, C. Sanches, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Prog. Solid St. Chem., 18 (1988), 259–286
- Brinker, C. J., Sherer, G. W., *Sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego, 1990, 36–37, 127–130, 236–262
- Furusaki, A., Konno, H., Furuichi, R., Perovskite-type lanthanum chromium-based oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, J. Mater. Sci., 30 (1995) 11, 2829–2834
- Sale, F. R., Application of freeze-drying in metallurgy and material science, Metall. Mater. Technol., 9 (1977) 8, 439–443
- Munir, Z. A., Anselmi-Tamburini, U., Self propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion, Mater. Sci. Reports, 3 (1989) 7/8, 277–365
- Venkatachari, K. R., Huang, D., Ostrander, S. P., Schulze, W. A., Stangle, G. C., *A Combustion synthesis process for synthesizing nanocrystalline zirconia powders*, J. Mater. Sci., 10 (1995) 3, 748–755
- Anderton, D. J., Sale, F. R., *Production of conducting oxide powders by the amorphous citrate process*, Powder Metallurgy, Group Meet., Paper 16, 21 (1978)
- Baythoun, M. S. G., Sale, F. R., Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process, Journal of Materials Science, 17 (1982), 2757–2769
- Sale, F. R., Mahloojchi, F., *Citrate gel processing of oxide superconductors*, Ceramics International, 14 (1988), 229–237
- Wang, H. W., Hall, D. A., Sale, F. R., Effects of metal salts on the thermal decomposition of edta-gel precursors for ferroelectric ceramic powders, Journal of Thermal Analysis, 42 (1994), 823–838
- Courty, P., Ajot, H., Marcilly, C., Delmon, B., Highly dispersed mixed oxides on oxide solid solutions obtained by pyrolysis of amorphous precursors, Powder Technol., 7 (1973) 1, 21–38
- Wang, H. W., Hall, D. A., Sale, F. R., A thermoanalytical study of the metal nitrate-edta precursors for lead zirconate titanate ceramic powders, Journal of Thermal Analysis, 41 (1994), 605–620
- Kim, S. J., Jung, C. H., Kim, Y. S., *Synthesis of ultrafine NiO-YSZ powders by GNP (Glycine Nitrate Process)*, in: B. Thorstensen (Ed.), Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, Druckerei J. Kinzel, Gottingen, 1 (1996), 321–330
- Ringuede, A., Frade, J. R., Labrincha, J. A., *Combustion synthesis of zirconia-based cermet powders*, Ionics 6 (2000), 273–278
- Aruna, S. T., Muthuraman, M., Patil, K. C., *Synthesis and properties of ni-ysz cermet: anode material for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 111 (1998), 45–51
- Pederson, L. R., Maupin, G. D., Weber, W. J., McReady, D. J., Stephens, R. W., *Combustion synthesis of yttrium barium copper oxide (YBa₂Cu₃O_{7-x}): Glycine metal nitrate method*, Mater. Letters, 10 (1991) 9–10, 437–443