

SOFC 음극용 Ni-YSZ 복합체의 미세구조와 전기적 물성간의 상관관계: I. 미세구조 분석

문 환 · 이해원* · 이종호* · 윤기현

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(2000년 3월 10일 접수)

Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC anode, Ni-YSZ : I. Microstructure Analysis

Hwan Moon, Hae-Weon Lee,* Jong-Ho Lee* and Ki-Hyun Yoon

Ceramic Department, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received March 10, 2000)

초 록

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 음극으로 쓰이고 있는 Ni-YSZ 복합체의 미세구조를 Ni의 함량(10-70 vol%)에 따라 정량적으로 분석하고 이로부터 미세구조적인 특성과 전기적 물성 간의 상관관계를 규명하였다. 미세구조적인 특성의 정량화를 위해 quantitative microscopy 이론을 응용해 화상분석 하였고 그로부터 복합체내 각 상들의 크기 및 분포, 각 상간의 연결도 및 계면 면적 등의 정보를 얻어내었다. 미세구조 분석결과 복합체의 전기적 물성과 관련된 동일상간의 연결도는 그 상의 양적인 분포에 주로 의존하였으며 서로 다른 상간의 연결도는 양적인 분포 이외에도 입자성장 등에 의한 미세구조 변화, 특히 Ni 상의 입자성장 정도에 크게 의존하였다. 한편 복합체내 기공의 크기 및 형상을 대변하는 기공의 총 둘레도 또한 Ni 함량이 높은 조성에서 더 큰 것으로 관찰돼 열처리 중 Ni상의 변화가 전체적인 미세구조 변화에 주도적으로 관여함을 알 수 있었다. Ni-Ni 입계면적은 Ni의 양이 증가함에 따라 증가하는데 Ni 양이 적은 조성에서는 pore에 의해, 중간 부분에서는 YSZ에 의해 그 성장이 제어되고 있었다. 이렇게 정량화된 미세구조적 인자들은 복합체가 나타내는 복잡한 전기적 물성들을 해석하는데 아주 유용하게 활용되었다.

ABSTRACT

The microstructure of Ni-YSZ composite as an anode of SOFC was investigated as a function of Ni content(10-70 vol%) in order to examine the correlation between microstructural- and electrical property. Image analysis based on quantitative microscopy theory was performed to quantify the microstructural property. We could get the informations about the size and distribution, contiguity and interfacial area of each phase or between the phases from the image analysis. According to the image analysis, contiguity between the same phase was mainly dependent on the amount of the phase while the contiguity between different phases was additionally influenced by the microstructural changes, especially by the coarsening of the Ni phase. The whole length of pores perimeter was increased as Ni content increased, which indicated the overall microstructural evolution was mostly related with the coarsening of Ni phase. Ni-Ni interfacial area was also gradually increased as Ni content increased but controlled by pore phase at low Ni content region and by YSZ phase at intermediate Ni content region. These quantified microstructural properties were used to characterize the electrical properties of Ni-YSZ composite.

Keywords : Ni-YSZ composite, SOFC anode, Quantitative microscopy, Percolation effect

1. 서 론

제3세대 연료전지라 불리는 SOFC는 음극(anode), 양극(cathode), 전해질(electrolyte), 연결자(inter-connector)로 구성돼 있으며 보통 여러 개의 단위전지가 직렬 또는 병렬로 연결된 형태로 발전장치 등에 활용되고 있다.¹⁾ 이중 연료의 산화반응을 담당하고 있는 연료전지의 음극은 지금까지

Ni-YSZ 복합체(composite)가 주로 사용돼 왔으며 일반적으로 일축가압, 정수압성형, tape casting, hot moulding, screen printing, thin film process 등으로 먼저 NiO-YSZ 복합체를 만든 후 이를 환원시키는 방법으로 제조돼왔다.^{1,2)}

Ni-YSZ 복합체는 가격과 성능 등 여러 가지 면에서 고체산화물 연료전지의 음극으로 사용하기 적합한 물질이다. 특히 전지의 지지체 역할과 동시에 전극으로서의 역할도 병행

해야하는 음극지지형 SOFC의 경우 Ni-YSZ 복합체의 효용성은 더욱 커지게 된다. 일반적으로 연료전지의 전극으로 사용되는 물질은 전자 전도도와 이온 전도도가 모두 좋아야 한다. 또한 구조적으로는 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극 그리고 기상간의 삼상계면 (TPB; Triple Phase Boundary)을 효과적으로 구성하기 위해 다공성 복합체여야 한다.³⁾ Ni-YSZ 복합체는 전자 전도를 주로 하는 금속과 이온 전도를 담당하는 고체전해질이 공존하고 있어 연료전지의 전극으로 적합한 혼합전도성을 가지며 NiO-YSZ 복합체를 환원시켜 제조하기 때문에 연료가스의 반응에 필요한 충분한 기공을 보유하고 있다. 또한 고온에서 비교적 안정한 YSZ 상이 골격을 이루고 있어 다공성 전극임에도 불구하고 기계적 강도 또한 우수하다는 장점이 있다.

이러한 Ni-YSZ 복합체의 혼합전도 특성은 각 구성상의 자체적인 전기 전도 특성뿐만 아니라 복합체의 미세 구조적 인자, 즉 구성상인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 상대적 분율, 공간적 분포, 연결도에 의하여 많은 영향을 받게 된다. 그러나 지금까지의 연구에서는 Ni-YSZ 복합체의 겉보기 전도 특성에 대해서만 주로 연구가 되었을 뿐 이러한 혼합 전도 특성이 복합체의 미세구조적 인자들에 의해 어떤 영향을 받는지에 대한 논의는 거의 없었다. 그러나 최적의 전극 특성을 지닌 전극을 제조하기 위해서는 복합체의 미세구조적 인자들과 전기적 특성간의 상관관계를 정량적으로 파악하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 복합체내 각 상(Ni, YSZ, 기공)들의 크기 및 분포, 연결도와 계면 면적 등의 정보를 quantitative microscopy 이론을 적용하여 정량화하였으며 이러한 미세구조의 정량적 데이터로부터 미세구조와 전기 전도도간의 상관관계를 살펴보았다. 이러한 연구는 SOFC의 실제 운전과정 중 성능저하의 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 전극구조 및 특성의 안정성 문제와 관련해 그 원인과 적절한 해결방안을 제시할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

2. 실험방법

원료분말로는 미국 Unitec Ceramics사의 Ytria Stabilized Zirconia (FTY13.0-010H ; 이하 YSZ)와 미국 Novamet의 NiO(High Purity Green Nickel Oxide ; 이하 NiO)를 사용하였다. YSZ와 NiO 분말을 각 조성 맞춰 칭량한 후 Acetone/IPA(1/1)용액과 혼합해 24시간동안 습식 milling을 하고 이를 분무건조 하였다. 분무건조시 설정한 조건은 Table 1과 같다. 분무 건조한 분말은 체질을 통해 150 μm 이상의 거대 입자들을 분리해 낸 후 미세한 분말만을 사용하여 시편을 제조하였다. 분무 건조시 사용한 기기는 일본 Yamato사의 GB22 기종이며 용량은 한번에 분말 1 Kg정도 제조 가능한 실험실용 소형 분무건조기였다.

본 연구에선 NiO의 양을 20~80 vol% 범위 내에서 조

Table 1. Condition of Spray Drying

Atomizing pressure	0.3 kg/cm ²
Drying rate	0.33 m ³ /min
Inlet temperature	120°C
Outlet temperature	62°C
Feed rate	20 cc/min

절해 7가지 조성의 분말을 준비하였으며 NiO의 부피 분율에 따라 M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8로 명명하였다. 제조된 분말은 직경 18 mm의 몰드를 사용해 0.5 ton으로 일축 가압성형을 한 후 25000 psi의 압력으로 다시 정수압성형(CIP ; Cold Isostatic Press) 하였다. 성형이 끝난 시편은 적정 소결 조건을 찾기 위해 온도(1400, 1500°C)와 열처리시간(30분, 3시간)을 달리해가며 소결 처리하였으며 아크메테스 방법으로 각 시편들의 소결 후 밀도와 기공율을 측정하였다. 소결이 끝난 NiO-YSZ 복합체는 다시 1000 °C, 수소분위기에서 열처리하여 Ni-YSZ 복합체로 환원시켰다. 수소 분위기에서 환원 처리한 시편은 XRD (M03X-HF model 1031, MAC Science, Japan)분석을 통해 상전이와 환원상태를 확인하였다. 분석은 CuKα X-ray로 주사속도 5°/min로 20~80° 주사 범위에서 행하였다. XRD를 통해 환원이 마무리된 것이 확인된 시편은 역시 아크메테스 방법으로 밀도와 기공율을 측정하였다. Fig. 1과 Table 2에 음극제조에 쓰인 전체적인 공정도와 환원 후 얻어지는 Ni-YSZ 복합체의 조성을 나타내었다.

미세구조의 확인과 quantitative microscopy 법으로 분석하기 위한 화상자료를 얻고자 광학현미경(Buehler)과 SEM (Jeol, Jax8680)을 이용하여 미세구조 사진을 얻었다. 환원된 시편을 고정시켜 연마한 후 1000배의 배율로 광학현미경 사진을 얻었으며 염산으로 습식 에칭을 한 후 SEM을 통해 미

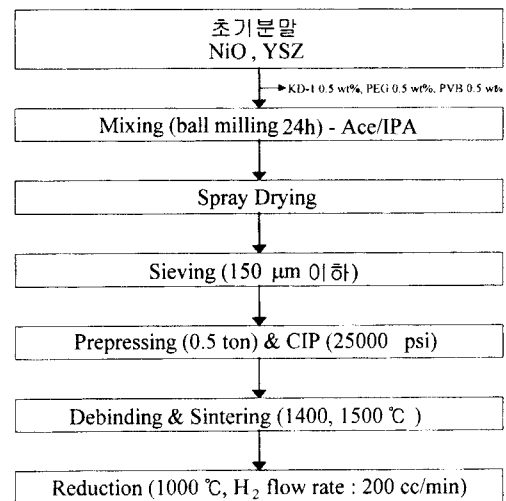


Fig. 1. Flow chart of anode manufacturing procedure.

Table 2. Composition of Anode

Sample I.D	Ni(Vol%)	YSZ(Vol%)
M2	13	87
M3	20	80
M4	28	72
M5	37	63
M6	47	53
M7	58	42
M8	70	30

세구조 사진을 얻었다. 미세구조 사진은 Image Pro(Image-Pro Plus version 3.0, Media Cybernetics, USA)라는 화상 분석 프로그램을 사용하여 분석하였고 이로부터 각 상들의 연결도, 계면 면적 그리고 각 결정립들의 크기 및 분율 등을 구해내었다.

한편 복합체의 미세구조와 물성간의 상관관계를 알아보기 위해 Ni-YSZ 복합체의 전기 전도도를 측정하였다. 전기 전도도는 DC 4-probe 법으로 측정을 하였으며 환원 조건인 1000°C에서 조성을 변수로 하여 측정하였다. Current source (Keithley 224)를 이용해 바깥 전극으로 전류를 흘리고 Microvolt DMM(175 autoranging multimeter, Keithley)을 이용하여 내부 전극으로 전압 강하를 측정하였다. 전류의 평균 크기는 시편의 저항에 따라 조절하였는데 열기전력 등을 제거하기 위해 5단계의 전류를 극성을 바꾸어가며 흘려주어 I-V 특성을 얻고 linear regression한 기울기로부터 저항(R)을 얻은 후 시편의 형상을 고려하여 전기 전도도를 계산하였다.³⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

분무건조법으로 분말을 제조하기 위한 원료분말 혼합시 적절한 분산조건을 찾기 위해 입도 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 분산제로는 KD-1(ICI Specialty Chem.)을 사용하였고 고상분율을 0.02 vol%로 고정시켜서 슬러리를 제조하였다. 분산제 양을 0에서 1 wt%로 변화시켜가며 측정을 하였고 각각의 슬러리는 분무건조할 때의 조건과 동일한 조건이 되도록 불밀링시 불의 용량과 밀링시간을 동일하게 하여 측정에 사용하였다. 측정결과 NiO와 YSZ 분말의 최적 분산 조성은 KD-1의 양이 0.5 wt%일 때였으며 이로부터 본 연구에서는 분무 건조할 슬러리의 분산조건으로 분산제 KD-1은 0.5 wt%, 고상분율은 15 vol%로 정하고 분말을 제조하였다. 한편 분산 조건에서의 무게평균크기(mean weight percent size)는 NiO의 경우 약 2.4 μm , YSZ의 경우는 2.5 μm 정도로 서로 비슷한 크기를 가지고 있었다.

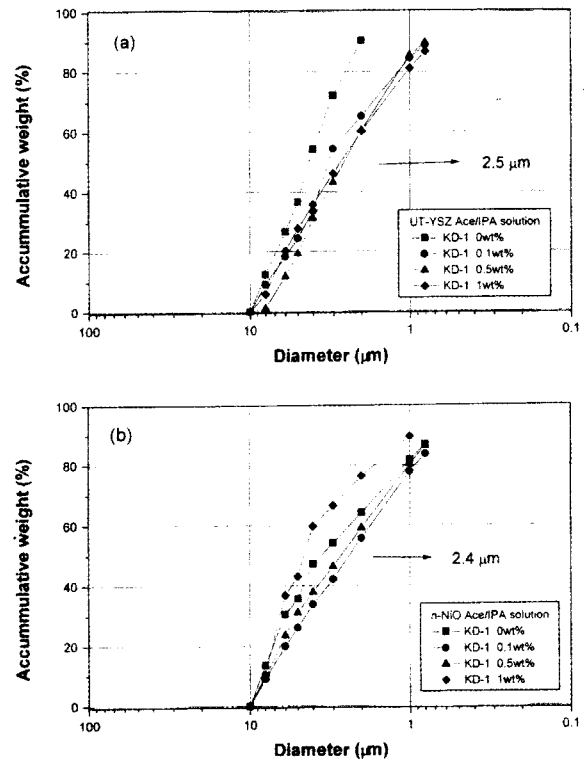


Fig. 2. Effects of dispersant on the particle size of (a) YSZ and (b) NiO powder.

3.2. 소결, 환원 특성

일반적으로 SOFC의 음극으로 사용하는데 적당한 Ni-YSZ 복합체의 기공율은 30~40% 정도로 알려져 있다.⁴⁻⁷⁾ NiO-YSZ 복합체를 환원하여 Ni-YSZ 복합체를 만드는 경우 복합체 기공율의 상당부분은 수소분위기에서 NiO가 Ni로 환원될 때 산소가 빠져나가면서 생긴다. 이론적으로 NiO가 Ni로 환원 시 빠져나가는 산소의 부피를 계산해보면 NiO를 100%로 보았을 때 약 41.1%의 기공과 나머지 금속이 남게 된다. 따라서 일반적으로 쓰이고 있는 음극조성(Ni 함량이 약 40 vol%⁷⁾)인 경우 환원 후 기공율이 30~40%정도가 되려면 환원 전에 복합체의 기공율이 10~20%정도가 되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 조건을 만족시키는 복합체를 제조하기 위해 소결온도와 소결시간을 달리하며 복합체의 밀도와 기공율을 비교해 보았다. Fig. 3은 각 조성별로 소결 전-후의 시편밀도와 기공율을 나타낸 결과이다. Fig. 3에서 보면 Ni양이 40 vol% 부근에서 기공율이 10~20%정도가 되는 조건은 온도 1500°C, 유지시간 30분인 조건에서 소결한 경우이다. 하지만 1500°C에서는 NiO의 휘발로 인해 조성의 불균일성이 야기될 수 있다는 보고가 있어⁸⁾ 본 연구에서는 소결온도 1400°C, 유지시간 3시간을 기본 열처리 조건으로 택하여 시편을 제조하고 이 조건에서 만든 시편을 위주로 분석하였다.

Fig. 4는 1400°C 공기중 조건에서 3시간 동안 소결한

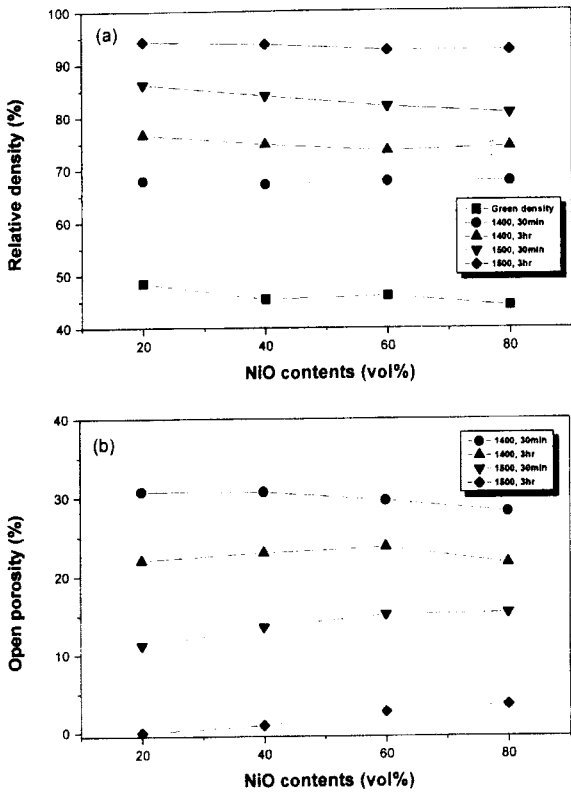


Fig. 3. Variation of (a) sintered density & green density and (b) open porosity as functions of NiO contents, sintering temperature and holding time.

NiO-YSZ 복합체의 미세구조 사진이다. 사진에서 하얀 부분이 NiO, 짙은 색깔을 띤 부분이 YSZ 이다. 그림에서 보면 조성에 따라 미세구조의 차이가 나타나는데 특히 NiO의 양이 늘어갈수록 기공의 크기가 상대적으로 크게 형성돼 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 복합체 내에서 서로 다른 상간의 상대적인 소결도 차이 때문에 나타나는 것으로 보이는데 이러한 미세구조의 차이에도 불구하고 전체적인 기공율에 있어서는 앞서 Fig. 3에서 보듯이 조성에 따른 큰 차이를 보이지 않고 있었다.

소결이 끝난 NiO-YSZ 복합체는 1000°C 환원분위기 하에서 열처리하였다. 환원 분위기는 수소(200 cc/min)와 질소(1000 cc/min)를 혼합하여 조절하였으며 열처리 시간은 30분이었다. 환원시 1000°C까지의 승온 속도는 5°C/min으로 하였고 환원 후에는 로냉하였다. 로냉시 시편 표면에 산화막이 형성되는 것을 막기 위해 상온까지 계속적으로 수소를 흘려주었고 각각의 시편은 XRD 분석을 통해 산화막 형성이 되지 않았음을 확인하였다. Fig. 5는 1000°C 환원분위기에서 30분 동안 환원시킨 시편들과 환원전의 시편들을 XRD를 이용해 분석한 결과이다. Fig. 5에 나와있는 결과들을 서로 비교해보면 환원 후 모든 조성에서 NiO peak이 사라지고 Ni peak이 나타나고 있음을 볼 수 있는데 이로부터 NiO-YSZ 복합체의 환원반응은 1000°C 환원분위기에서 30분이면 마무리될 수 있음을 알 수 있었다. 한편 환원이 끝난 시편들은 앞선 소결 시편에서와 마찬가지로 아르키메데스 방

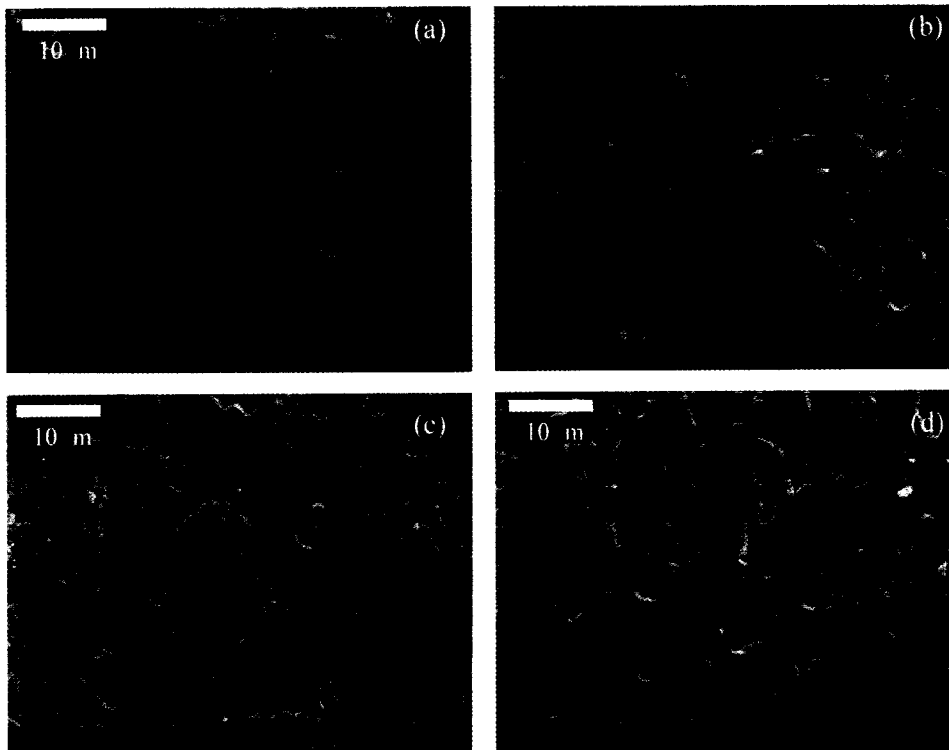


Fig. 4. Optical micrographs of polished specimens after sintering; (a) M2, (b) M4, (c) M6 and (d) M8.

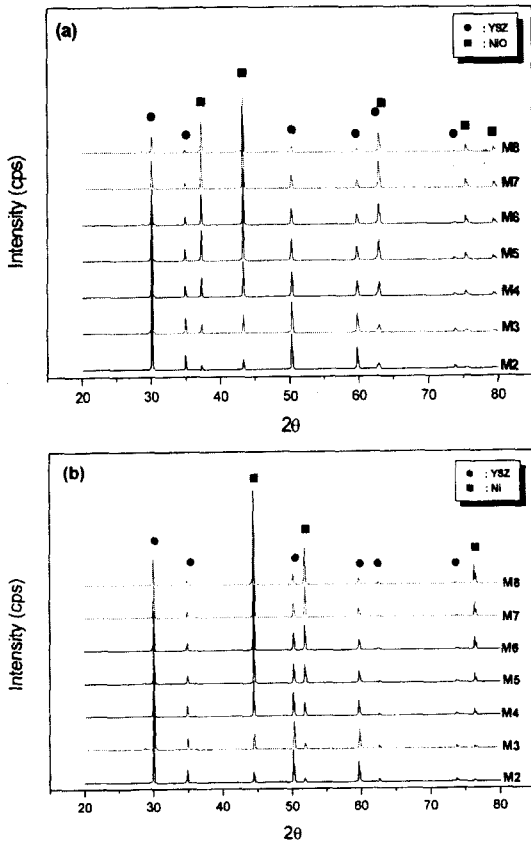


Fig. 5. XRD patterns (a) before and (b) after the reduction.

범을 이용하여 밀도와 기공율을 측정하였다.(Fig. 6) Fig. 6의 결과에서 보면 NiO의 양이 많은 조성일수록 환원시 산소 이탈에 의한 기공 생성이 증가해 기공율이 높게 나타나고 있다. 그러나 환원시 생성된 기공율의 크기는 처음 예상과 달리 모든 조성에서 이론치보다 낮게 나오고 있는데 특히 Ni의 함량이 많아질수록 측정치와 이론치의 차이는 더 커지고 있음을 볼 수 있다.(Fig. 6b) 이러한 현상은 NiO-YSZ 복합체의 환원반응시 입자성장(coarsening)등에 의한 Ni상의 변화가 전체적인 미세구조의 변화, 즉 기공율의 변화에 주도적인 역할을 하고있기 때문으로 판단된다. 실제적으로 미세구조의 변화를 살펴보면 소결시 NiO 입자의 크기는 약 3~5 μm 이었던데 비해 환원 후 Ni 입자의 크기는 10 μm 정도로 입자가 크게 성장하였음을 볼 수 있었다. 이것은 NiO가 금속인 Ni로 환원된 후 소결도가 높아지게 되고 그로 인해 Ni상의 입 성장에 의한 치밀화가 일어나 기공율에 영향을 주게됨을 의미한다. 하지만 음극으로의 요구조건인 기공율 30~40%는 Ni 함량이 10 vol% 정도인 M2 조성 이외에는 모든 조성에서 만족되고 있었다.

3.3. 미세구조 특성

한편 Ni-YSZ 복합체에서는 미세구조를 관찰하는데 있어 Ni와 YSZ의 크기가 비슷해 일반적인 SEM을 이용해 상들

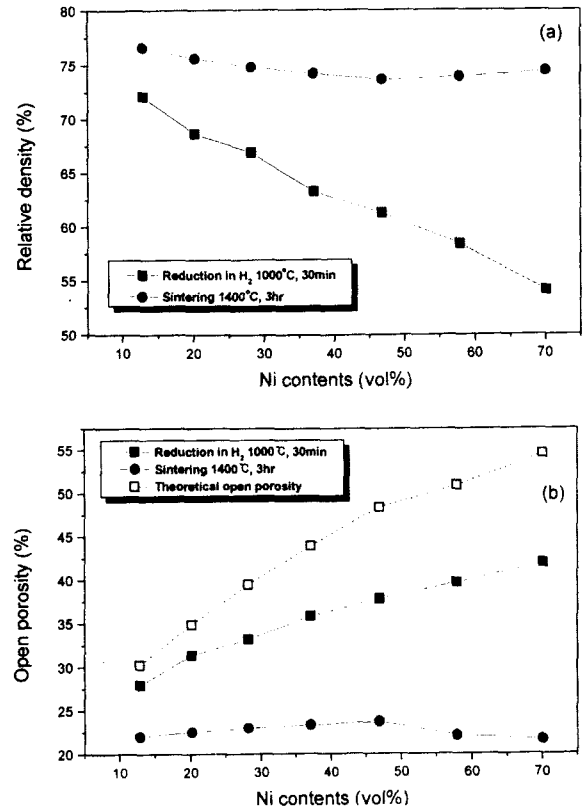


Fig. 6. (a) Relative densities and (b) open porosities after reduction.

의 분포 및 크기를 분리해내기가 어려웠다. 또한 Ni와 YSZ의 backscattered coefficient도 서로 비슷하기 때문에 back-scattered electron image 분석으로도 구분이 어려웠으며 EPMA로 특정 성분 에 대한 mapping을 하여도 dot mapping이기 때문에 정확한 입계를 구분해 낼 수는 없었다. 그래서 본 연구에서는 각 구성상들의 크기 및 분포를 효과적으로 분리해내기 위해 다음과 같은 분석방법을 고안하였다.

본 연구에서는 먼저 광학현미경하에서 굴절률 차이 때문에 금속이 세라믹이나 기공에 비해 훨씬 밝게 나타난다는 특성을 이용하여 일차로 Ni 상을 다른 상들로부터 분리해 내었다. 이 때 YSZ와 기공은 명암이 비슷해 서로 구분해낼 수 없다. 한편 SEM을 통해서 Ni와 YSZ상의 구분은 불가능했지만 기공과 다른 고상성분과의 구분은 가능하였기에 기공의 크기 및 분포에 대한 정보를 얻어낼 수 있었다. 마지막으로 Ni이 염산에 녹는 성질을 이용하여 복합체를 완전 에칭한 후 남아있는 YSZ의 정보를 SEM을 이용하여 얻어내었다. 본 연구에서는 이러한 세가지 방법을 병행함으로써 복합체내의 세 성분인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 분포를 분리해 낼 수 있었다. Fig. 7에 대표적인 미세구조 사진을 예로 제시해 놓았다. Fig. 7a는 광학현미경으로 관찰한 복합체의 미세구조로 명암을 반전시킨 상황에서 Ni상이 다른 상들에 비해 어렵게 나타나고 있음을 볼 수 있다. Fig. 7b는

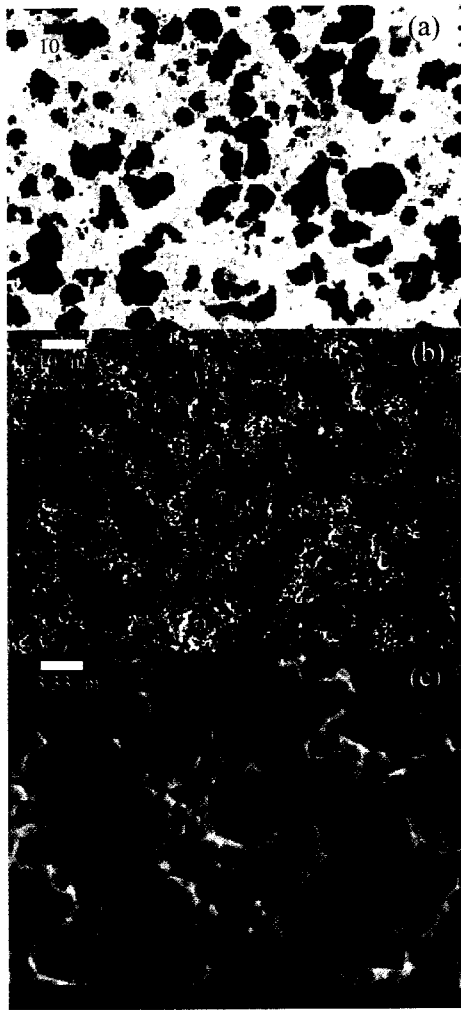


Fig. 7. M5 micrographs after reduction; (a) Ni image, (b) pore image and (c) YSZ image.

SEM으로 기공과 다른 고상 성분들을 분리해 놓은 사진으로 고상 성분들끼리의 구분은 안되나 기공들은 뚜렷이 구분이 되고있음을 볼 수 있다. 마지막으로 Fig. 7c는 Ni상을 에칭 해낸 후 남아있는 YSZ상을 SEM으로 관찰한 결과로 남아있는 YSZ의 골격이 잘 나타나있다.

이와 같은 방법으로 각각의 상들에 대한 정보를 담은 미세구조 사진을 Image Pro라는 프로그램을 이용해 line intercept 방법으로 화상분석하였다. 분석 방법에 대한 이해를 돕기 위해 편의상 앞서 세 가지 방법으로 구한 화상들을 각각 화상-1, 2, 3으로 분류하겠다. 즉 화상-1은 Ni의 정보를 담고 있는 광학현미경으로 분석한 화상을, 화상-2는 기공의 정보를 가지고 있는 SEM 화상을, 화상-3은 에칭 후 구한 YSZ의 SEM 화상을 각각 의미한다. 이러한 세 가지 미세구조 사진의 화상분석을 통해 얻을 수 있는 정보는 다음과 같은 것이 있다. 먼저 화상-1을 통해서 Ni상의 크기와 면적비를 그리고 Ni상과 Ni상간의 단위길이당 접촉수, $N_L(Ni-Ni)$, Ni상과 다른 상간의 단위길이당 접촉수, N_L

$(Ni-YSZ)+(Ni-기공)$ 에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이 때 Ni상과 다른 상간의 접촉수는 YSZ와 기공에 대해 따로 구분이 되지 않고 합해진 꼴이라 $N_L(Ni-YSZ)+(Ni-기공)$ 라 표기하였다. 화상-2를 통해서 기공의 크기 및 부피분을 그리고 기공과 다른 상간의 단위길이당 접촉수, $N_L(기공-Ni)+(기공-YSZ)$ 를 구할 수 있고 화상-3에서는 화상-1과 유사하게 YSZ상의 크기 및 부피분을 그리고 YSZ 상간의 접촉수, $N_L(YSZ-YSZ)$, 그리고 YSZ 상과 다른 상간의 접촉수, $N_L(YSZ-Ni)+(YSZ-기공)$ 에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이렇게 구한 2차원적인 미세구조에 대한 정보는 quantitative microscopy 이론을 응용하여 3차원 구조의 정보로 변환시킬 수 있는데,^{9,14)} 본 연구에서는 이를 위해 Gurland 등이¹¹⁻¹²⁾ 제안한 아래 식들을 이용하여 복합체내 각상들간의 계면 면적(interfacial area or grain boundary area)과 연결도(contiguity)를 계산하였다.

$$N_L = \frac{1}{2}S_V \quad (1)$$

$$C_\alpha = \frac{2S_{V_{\alpha\alpha}}}{2S_{V_{\alpha\alpha}} + S_{V_{\alpha\beta}}} \quad (2)$$

$$C_\alpha = \frac{2N_{L_{\alpha\alpha}}}{2N_{L_{\alpha\alpha}} + N_{L_{\alpha\beta}}} \quad (3)$$

여기서 N_L 은 단위길이당 접촉수, S_V 는 단위부피당 계면면적, C_α 는 α 상이 갖는 연결도를 의미한다. 위의 식들은 두 개의 상이 존재하는 복합체에서 각 상들간의 계면 면적과 (식 (1)) 연결도(식 (2), 식 (3))를 구하는 식들로 각상들간의 접촉수나 접촉 계면 면적을 알면 연결도를 구할 수 있음을 의미한다. 그러나 위의 식들은 2상 복합체에 적용되는 식들로서 본 연구에서처럼 Ni, YSZ, 기공으로 이루어진 3상 복합체에 대해서는 그대로 적용할 수가 없다. 그래서 본 연구에서는 위 식들에 적용된 원리를 응용하여 본 연구에 적합한 다음과 같은 새로운 식들을 정의하였다.

먼저 같은 상간의 연결도는 같은 상간 및 서로 다른 상간의 접촉수로부터

$$C_{Ni-Ni} = \frac{2N_{L_{Ni-Ni}}}{2N_{L_{Ni-Ni}} + N_{L_{Ni-YSZ}} + N_{L_{Ni-기공}}} \quad (4)$$

와 같이 정의할 수 있고 다른 상간의 연결도는

$$C_{Ni-YSZ} = \frac{N_{L_{Ni-YSZ}}}{2N_{L_{Ni-Ni}} + N_{L_{Ni-YSZ}} + 2N_{L_{YSZ-YSZ}} + N_{L_{YSZ-기공}}} \quad (5)$$

로 정의할 수 있다. 이 때 $N_{L(Ni-Ni)}$, $N_{L(YSZ-YSZ)}$, $N_{L(Ni-기공)}$, $N_{L(Ni-YSZ)}$, $N_{L(YSZ-기공)}$ 등의 접촉수는 화상분석을 통해 $N_L(Ni-YSZ)+(Ni-기공)$, $N_L(기공-Ni)+(기공-YSZ)$, $N_L(YSZ-Ni)+(YSZ-기공)$ 를 각각 측정하고 이들 정보를 연립 방정식 형태로 풀어 분리해 낼 수 있다. 식 5에서 같은 물질간의 N_L 값 앞에 2를 곱한

것은 한 입계에 두 개의 같은 상이 붙어 있는 형태라 입계면의 중복여부를 고려해 2를 곱한 것이다. 한편 본 연구에서는 이들 접촉수의 정보와 식 (1)을 이용해 같은 상간 또는 서로 다른 상간의 입계 면적도 계산해 낼 수 있었다.

먼저 본 연구에서 사용한 화상분석(image analysis)방법의 신뢰도를 점검해 보고자 시편의 실제 조성으로부터 계산될 수 있는 복합체내 Ni의 부피분율과 Image Pro라는 프로그램을 이용하여 화상분석한 Ni의 부피분율을 서로 비교해 보았다(Fig. 8). Fig. 8의 결과에서 보면 Ni 조성으로부터 계산된 결과와 화상분석을 통해 측정된 Ni의 부피분율이 오차 범위 내에서 거의 완벽하게 일치하고 있는데 이것은 본 연구에서 사용한 화상분석 방법의 신뢰성을 말해주는 결과이다.

Fig. 9a는 같은 화상분석 방법을 이용하여 조성에 따른 Ni 입자 크기를 측정된 결과이다. 그림에서 보면 Ni 양이 많은 조성일수록 Ni의 입자 크기가 커졌음을 알 수 있다. 이는 Ni 양이 적은 조성에서는 Ni와 접촉한 다른 상들이 Ni상의 입성장이나 미세구조 변화를 제어하는 반면 Ni가 많은 조성에선 Ni간의 접촉이 많아 Ni의 입성장이 쉽게 일어났기 때문이다. 같은 방법으로 YSZ의 입자 크기를 측정된 결과도 Fig. 9a에 함께 나타내었다. YSZ의 경우도 Ni의 경우와 유사하게 YSZ 양이 많은 조성에서 YSZ의 입성장이 크게 나타났다. 그러나 YSZ 골격에서 나타나는 입자크기의 변화는 1000°C 열처리시기가 아닌 1400°C 소결시에 대부분 일어난 것으로 보인다. 즉 Ni의 경우는 환원시 부피감소가 일어남에도 불구하고 환원 후 Ni의 입자크기가 소결시 NiO의 입자크기에 비해 크게 나타나는 것으로 보아 환원시 금속 Ni의 입성장이 크게 일어났다고 보이는 반면 고온에서 안정한 YSZ의 경우는 1000°C에서는 거의 입성장이 일어나지 않을 것이기에 소결시 이미 입성장이 일어났던 것으로 생각된다. 한편 기공의 크기 및 형상을 대변하는 기공 둘레

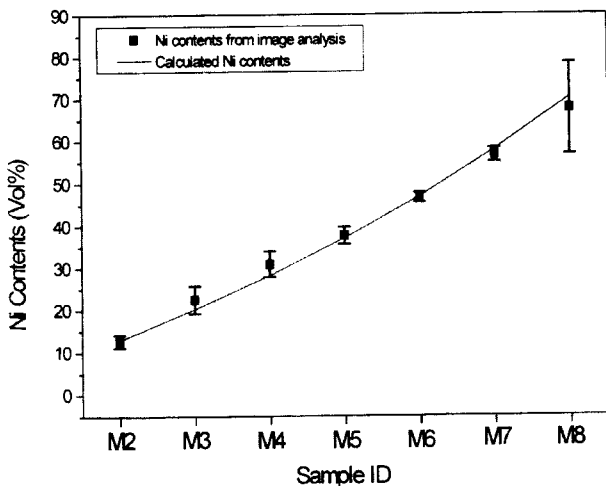


Fig. 8. Comparison of Ni contents between image analysis and theoretical calculation.

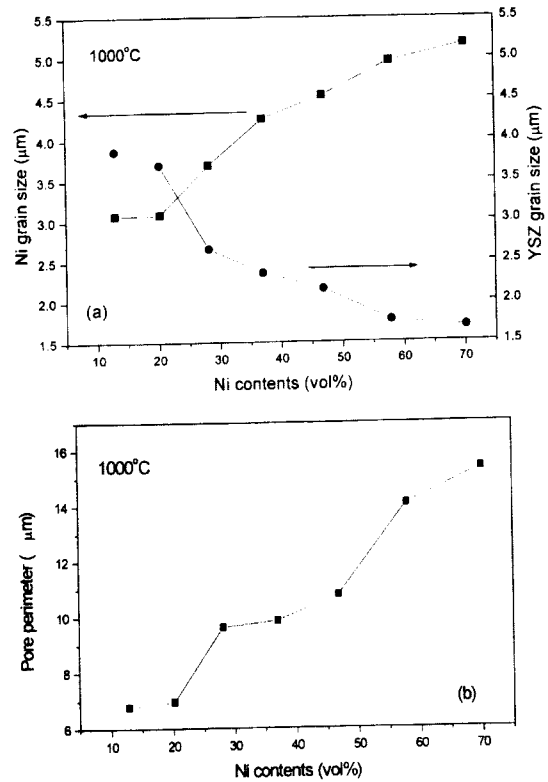


Fig. 9. Effects of Ni contents on (a) grain size of Ni and YSZ and (b) pore perimeter.

길이(pore perimeter)의 변화에 대한 결과(Fig. 9b)를 보면 Ni의 양이 증가하면서 기공 둘레길이가 증가하는 양상을 보여주는데 이 또한 Ni의 입성장에 의해 미세구조의 치밀화가 일어나고 이로인해 기공의 합체 등에 의한 기공구조 변화가 심하게 일어났음을 말해주고 있다.

한편 Fig. 10에는 line intercept법을 적용해 각상간 접촉수(N_L)를 구하기 위한 미세구조 사진을 나타내었다. Fig. 10a, 10c, 10e는 앞서 정의한 화상-1, 2, 3을 각각 의미하며 각 미세구조 사진 옆에 있는 그래프는 각상간 접촉수(N_L)를 구하기 위해 line intercept 법을 적용한 그래프이다. 그래프에서 x축은 임의로 그은 선의 길이이고 y축은 각 상들의 화상(image) 농도이다. 화상 농도란 우리가 주목해야 할 상이 존재하는지 없는지를 알 수 있는 척도로 그래프에서 최고 값을 갖는 부분에서 그 상이 존재함을 의미한다. 본 연구에서는 이러한 화상분석 방법을 이용하여 같은 상간 또는 서로 다른 상간의 입계를 구분할 수 있었다. 또한 본 연구에서는 실험결과에 대한 신뢰도를 높이고자 각 화상들에 대해 조건당 50회 이상의 독립적인 분석을 하고 이를 통해 얻어진 정량적인 화상정보를 통계 처리함으로써 신뢰성 있는 단위길이당 접촉수(N_L)를 추출해 내었다. 이렇게 측정된 N_L 은 식 (4), (5)를 이용하여 Fig. 11에서와 같이 같은 상간 또는 서로 다른 상간의 연결도로 나타낼 수 있다.

Fig. 11에 나타난 연결도의 그래프를 살펴보면 먼저 같은

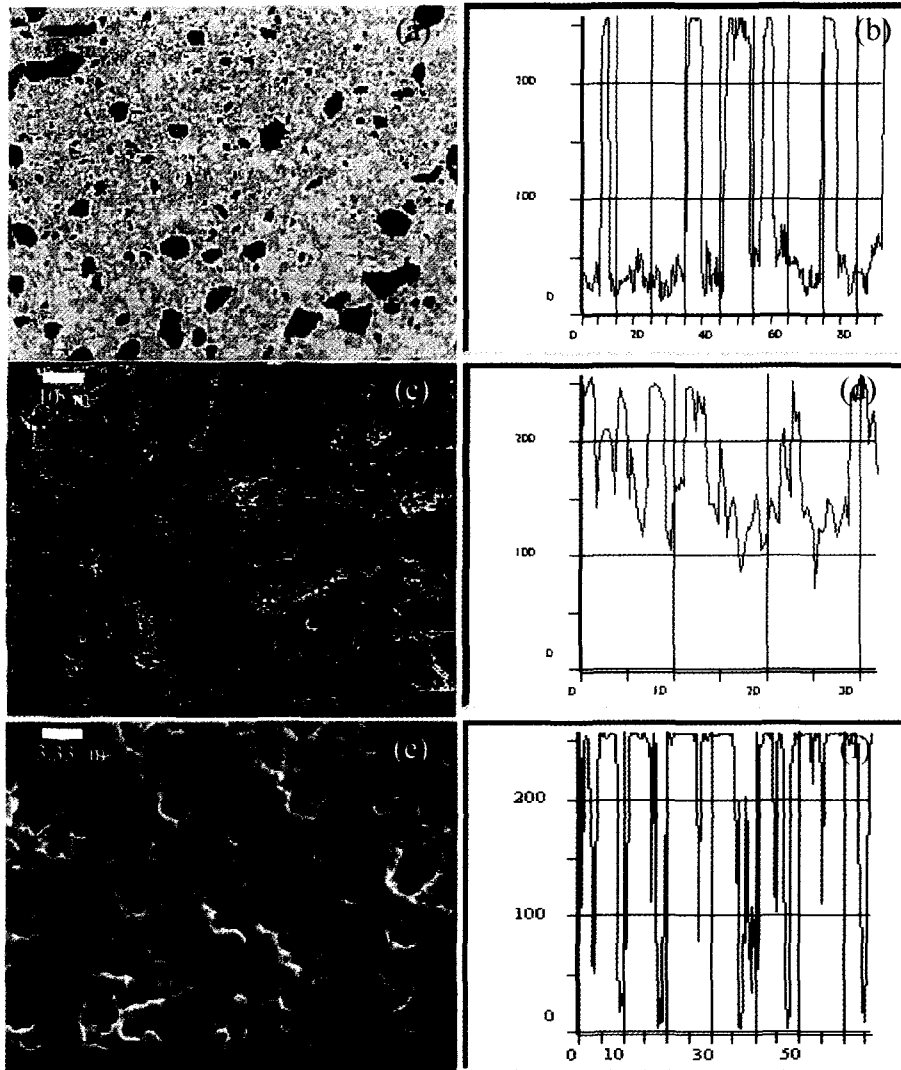


Fig. 10. M8 micrographs after reduction (a) Ni image, (c) pore image, and (e) YSZ image : (b), (d), (f) is line intercept graph (x axis : length of random line, y axis : phase concentration).

상들간 연결도는 조성에 따른 각 상의 양에 의하여 주로 좌우됨을 알 수 있다. 즉 Ni의 양이 많은 조성에서는 Ni 상간의 연결도가 크게되며 YSZ의 양이 많은 조성에서는 YSZ 상간의 연결도가 크게된다. 반면 서로 다른 상간의 연결도는 상대적인 양에 의해서 뿐만이 아니라 각 입자의 성장에 의한 미세구조 변화에도 큰 영향을 받게 된다. Fig. 11b에 나타난 서로 다른 상간의 연결도로부터 이를 좀더 구체적으로 살펴보면, 먼저 Ni-YSZ 간의 연결도는 서로 비슷한 양이 공존하는 영역에서 최고 연결도를 나타내고 있다. 그러나 연결도의 최고점은 Ni 함량이 50%가 되는 지점에서가 아니라 더 낮은 조성에서 관찰되고 있다. 한편 YSZ-기공의 연결도는 YSZ가 많아질수록 연결도가 증가하고 있으나 Ni양이 많은 조성에서 YSZ의 양이 많은 조성에서보다 더 급격한 연결도 감소 현상이 발견된다. 반면 Ni-기공간의 연결도는 YSZ-기공간의 연결도 결과와 다르게 Ni양이

증가하면서 연결도가 증가하다가 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 이렇듯 서로 다른 상간의 연결도 변화양상은 단순히 각 상들의 양적인 분포로만은 설명하기 힘들었는데 본 연구에서는 열처리 중 Ni상의 입자성장에 의한 미세구조 변화가 그것에 대한 주원인이라 추론하고 있다. 즉 입자성장에 의한 치밀화 현상이 발생되면 부가적으로 서로 다른 상간의 연결도를 떨어뜨리게 되므로 Ni 양이 많은 조성에서 서로 다른 상간의 연결도가 부가적으로 더 감소된다. 이러한 이유로 YSZ-기공간 연결도의 경우 Ni양이 많은 조성에서 더 급격한 연결도 감소 현상을, Ni-YSZ간 연결도의 경우는 최고점이 낮은 Ni 조성 쪽으로 이동하는 현상을 보이게 되며 Ni-기공간 연결도의 경우는 두 상의 양이 모두 증가함에도 불구하고 Ni가 많은 조성에서 연결도가 감소하는 현상이 나타나게 된다.

한편 같은 화상분석 방법으로 계면 면적을 정량화한 결과

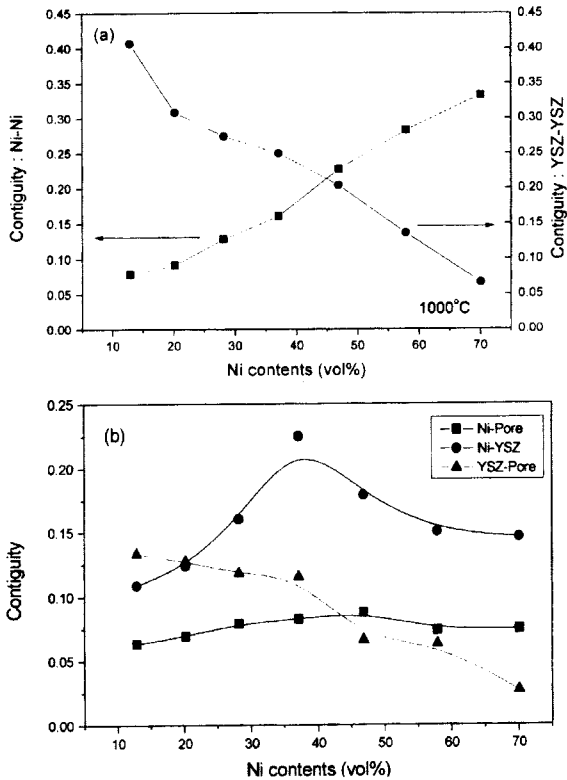


Fig. 11. Contiguity of (a) Ni-Ni and YSZ-YSZ and (b) Ni-pore, Ni-YSZ, YSZ-pore.

를 Fig. 12에 나타내었다. 먼저 서로 같은 상간의 계면 면적(Fig. 12a)을 살펴보면 앞서 살펴본 연결도의 결과에서와 마찬가지로 각 상의 함량이 증가하면서 계면 면적이 증가하고 있다. 반면 서로 다른 상간의 계면 면적을 나타낸 Fig. 12b의 결과를 보면 연결도의 경우에서와 달리 모든 계면에서 면적이 최고인 점이 나타나고 있다. 특히 Fig. 12a의 그래프를 좀더 자세히 살펴보면 계면 면적 변화 양상이 임의의 경계점을 기준으로 3개의 영역으로 나누어지고 있음을 볼 수 있는데 이 결과와 Fig. 12b의 결과를 비교해보면 이러한 경계점이 Ni-기공 계면 면적과 Ni-YSZ 계면 면적이 최대값을 갖는 조성에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, Ni 35 vol%에서 Ni-기공의 계면 면적 값이 최대값을 가지고 50 vol%에서 Ni-YSZ 계면 면적 값이 최대값을 가지는데 이 지점에서 Ni 상간 또는 YSZ 상간의 계면 면적 변화 양상이 바뀌고 있었다.

본 연구에서는 이러한 계면 면적의 변화 양상도 결국에는 Ni의 입성장에 의해 결정되는 것으로 추측하고 있다. 즉 Ni의 입성장은 일반적인 복합체의 소결반응에서와 같이 다른 구성요소, 즉 기공과 YSZ의 영향을 받아 입성장의 크기 및 방향이 제어 받게 되고 이러한 방향성 있는 입성장으로 인해 다른 구성요소들간의 계면 면적 값이 영향받게 되는 것으로 생각된다. 이러한 점을 고려하여 Fig. 12a의 결과를 다시 살펴보면, 먼저 첫 번째 영역은 Ni-기공 계면 면적이

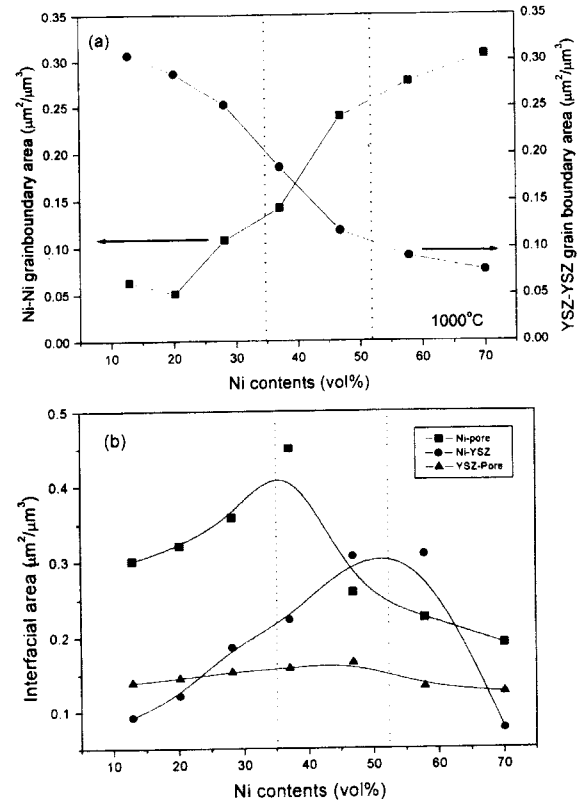


Fig. 12. Variation of (a) Ni-Ni and YSZ-YSZ grain boundary area and (b) interfacial area of Ni-Pore, Ni-YSZ, YSZ-pore.

최대값에 도달할 때까지의 영역으로 YSZ의 골격구조가 강하게 형성되어 있고 YSZ 연결도가 높은 지점이다. 그렇기 때문에 Ni은 YSZ 골격 쪽으로 성장하지 못하고 보다 쉬운 방향, 즉 기공 쪽으로 주로 성장하게 된다. 이 때문에 Ni-기공간의 계면 면적이 다른 계면들에 비해 크게 나타나며 전체적인 Ni의 입성장 과정을 좌우하게 된다. 두 번째 영역은 첫 번째 영역에 비해 YSZ의 함량이 적어져 YSZ의 골격구조가 비교적 느슨해지는 영역으로 Ni이 기공 쪽으로도 성장할 수도 있지만 YSZ 골격 구조 내로도 성장할 수 있는 영역이다. 따라서 Ni-YSZ의 계면 면적이 증가해 Ni-기공 면적과 비슷한 값을 갖게 되는데 이로 인해 이 영역에선 기공과 YSZ가 함께 Ni의 입성장을 제어하는 것으로 추론할 수 있다. 세 번째 영역은 Ni의 함량이 높아 YSZ와 기공이 Ni의 입성장을 더 이상 제어하지 못하는 영역으로 Ni의 입성장이 자유롭게 일어나 상대적으로 다른 모든 계면 면적들이 감소하는 영역이다. 이상의 결과로 보았을 때 YSZ와 기공은 Ni의 입성장과 밀접한 관계가 있으며 그 성장과정을 제어할 수 있는 주요 변수로 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

3.4. 전기전도 특성

미세구조와 전기적 물성간의 상관관계를 살펴보기 위하여

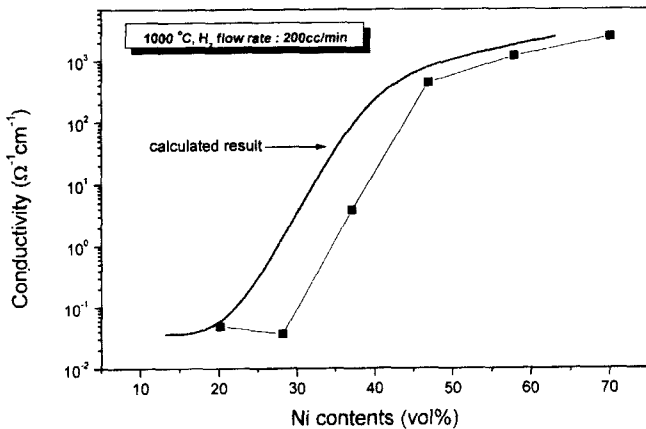


Fig. 13. Variation of electrical conductivity as a function of Ni contents at 1000°C.

Ni-YSZ 복합체의 전기전도도를 환원 조건(1000°C, 환원분위기)에서 Ni의 부피분율에 따라 측정하였고 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 아울러 Fig. 13에는 복합체내에서의 전기전도도를 예측하는데 널리 사용돼온 유효매질이론(general effective medium theory, GEM theory)¹⁵⁻²¹⁾에 의해 계산된 전기전도도의 결과를 함께 나타내었다.

$$\frac{f(\sigma_{lo}^{1/t} - \sigma_{tot}^{1/t}) / [\sigma_{lo}^{1/t} + \sigma_{tot}^{1/t} f_c / (1-f_c)] + (1-f)(\sigma_{hi}^{1/t} - \sigma_{tot}^{1/t}) / [\sigma_{hi}^{1/t} + \sigma_{tot}^{1/t} f_c / (1-f_c)]}{0} = 0 \quad (6)$$

윗 식은 McLachlan¹⁶⁾이 유효매질이론에 근거해 전기전도도가 서로 다른 이상 복합체에서 나타나는 percolation 효과까지 고려해 제안한 식으로 f 와 f_c 는 낮은 전도도를 가진 상의 부피분율과 물성이 최저가 되는 임계 부피분율을, σ_{hi} , σ_{lo} , σ_{tot} 은 각각 높은 전도성 상의 전도도, 낮은 전도성 상의 전도도, 복합체의 전체 전도도를 의미한다. 한편 지수는 유효 percolation 기율기를 결정하는 임계지수로 t 값이 작을수록 percolation이 생길 때의 전도도 변화 기율기가 크게 나타난다. 본 연구에서는 식 (6)을 적용할 때 σ_{hi} , σ_{lo} 는 각각 Ni상과 YSZ상의 전도도 값을 사용하였으며 임계 부피 분율은 실험적으로 관찰된 Ni상과 YSZ상의 입자크기를 고려하여 Kusy¹⁸⁾ 제안한 값을 적용하였다.

Fig. 13의 결과를 살펴보면 Ni-YSZ 복합체의 전기 전도도는 전형적인 percolation 현상을 보여주고 있으며 급격한 전기 전도도의 변화가 관찰되는 percolation threshold 값은 Ni 함량이 약 40 vol% 부근에서 나타나고 있다. 실험적으로 관찰된 전기 전도도의 변화 양상은 GEM 이론에 근거한 식 (6)을 대체로 따르고 있으나 percolation threshold 값은 서로 차이를 보였다. 실제로 식 (6)이 percolation 현상을 고려한 여러 식들 중에 비교적 많은 변수들을 고려하여 유도된 식이긴 하지만 이상적인 상태(동일크기, 구형, 등방성 입자 등)를 가정하고 유도된 식이기에 실제 구형이 아닌 판

상, 각진 형상의 분말이나 휘스커가 관여되는 경우, 서로 다른 크기의 입자가 분포된 복합체, 본 연구에서와 같이 기공의 영향을 고려해야 하는 다공성 재료에서는 적용에 한계가 있을 것으로 예상된다. 따라서 Fig. 13에서 관찰되는 실험치와 계산치의 차이는 이상적인 상태라 볼 수 없는 Ni-YSZ 복합체의 미세구조 특성상 나타난 것으로 보인다.

3.5. 음극의 미세구조와 전극 특성

음극지지형 연료전지의 음극으로 쓰이는 복합체의 요구조건, 특히 전극으로서의 요구조건은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 우선 가장 기본적인 특성으로 전극물질의 ohmic 저항성분에 의한 전력손실을 줄이기 위해 높은 전기 전도도를 가지고 있어야 한다는 점이고 다른 하나는 분극 저항성분에 의한 전력손실을 최소화할 수 있도록 적합한 전극구조가 형성돼야 한다는 점이다. 이들 두 요구조건은 어느 하나만 만족되어서는 효과적인 전극구성이 이루어지지 못하며 이들 두 조건이 만족되어야만 최적의 전극특성을 가지게 된다. 예를 들어 전극의 전기 전도도를 높이려면 단순히 전도성이 좋은 금속 성분의 양을 늘리면 된다. 반면 분극 저항성분을 줄이려면 Ni-YSZ 복합체의 경우 분극저항 성분이 최소화될 때까지 전해질 성분을 최대한 늘리는 것이 좋다. 그러나 단순히 금속 성분의 함량을 늘리게 되면 전도성은 좋아질지라도 전극구조의 안정성은 떨어지며 또한 전해질 지지체로서의 역할도 원활치 못하게 되는 문제가 생긴다. 반면 전해질 성분이 첨가되어 분극저항을 줄이는 경우에도 어느 이상의 전해질 성분이 첨가되면 전극자체의 ohmic 저항성분이 너무 커져 전극으로서 효과적이지 못하다. 이렇듯 금속과 고체전해질을 복합체로 구성해 전극으로 사용하는 경우 최적의 전극조건을 유지하기 위해서는 앞선 두 가지 상충되는 문제점이 해결돼야만 한다. 이를 위해 본 연구에서는 복합체의 미세구조 성분과 전기적 물성간의 상관 관계를 알아내고자 다음과 같은 분석을 시도하였다.

1) 미세구조와 ohmic 저항

일반적으로 복합체내에서는 어느 한 성분이 특정 부피비를 넘어서는 순간 시편 전체를 관통하는 전도통로가 형성되어 급작스럽게 그 성분의 전도성이 전체 전기 전도성을 좌우하는 현상이 발견된다. 앞서 살펴본 Ni-YSZ 복합체의 경우도 Ni이 약 40 vol%인 지점에서 전기 전도도의 급격한 변화가 일어나는데 이는 Ni 상간의 연결도에 의해 결정되는 Ni상의 percolation 현상 때문으로 볼 수 있다. 앞서 미세구조 분석으로부터 얻은 Ni-Ni, YSZ-YSZ 상간의 연결도와 전기 전도도간의 연관성을 Fig. 14에 나타내었다. 그럼에서 보면 Ni 상간의 연결도가 0.2 이상이 되면 Ni상의 전도도가 전체 전도도를 주도하게 되며 YSZ상의 연결도가 0.2 이상이 되면 전도도가 떨어지는 현상을 보여주고 있다. 따라서 전기 전도성이 좋은 전극을 만들려면 Ni 상간의 연결도가 2.0 이상이며 YSZ 상간의 연결도가 0.2 이하가 되는

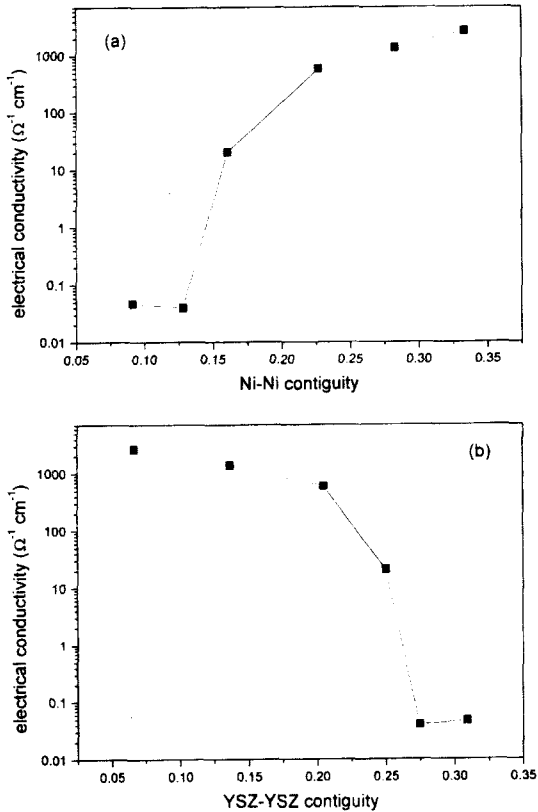


Fig. 14. Variation of electrical conductivity as a function of contiguity at 1000°C.

조성을 선택하면 된다. 그러나 전도도를 높이기 위해 금속 성분의 양을 무한정 늘리게 되면 금속 성분의 입성장 등에 의한 미세구조 변화가 심하게 일어나 전극 구조의 안정성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 금속 성분의 양은 이를 고려하여 상한이 정해져야 한다. 일반적으로 알려져 있기로 연료전지 음극으로서 요구되는 최저 전기 전도도가 100 S/cm 정도임을 감안할 때 본 연구에서 제조한 음극의 경우 Ni 상간의 연결도가 일단 0.2 이상이 되는 조성이면 요구 조건을 만족한다고 볼 수 있으므로 이 부근의 조성을 선택하는 것이 필요하다. 본 연구에서 Ni 상간의 연결도가 0.2 정도가 되는 조성은 M5와 M6 사이 부분으로 Ni이 약 40~50 vol% 구간이다. 한편 서로 다른 상간의 연결도와 전기 전도도간의 상관관계를 살펴보면 특히 Ni-YSZ의 연결도와 전기 전도도가 서로 연관성을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 즉 전도도의 급격한 변화가 일어나는 percolation 현상이 Ni-YSZ의 연결도가 최대인 지점에서 일어나는걸 알 수 있다. 그러나 Ni-YSZ의 연결도는 전기 전도도의 크기와 관련해서는 특별한 역할이 없는 것 같고 오히려 다음에 다룰 분극 저항 성분과 연관돼 있는 것으로 보인다.

2) 미세구조와 분극저항

연료전지의 음극에서는 YSZ를 통해 이동해온 산소 이온이 기공에서 수소와 만나 물이 생성되고 이때 분리되거나

전자는 Ni를 통해 외부로 움직이는 다음과 같은 반응이 일어난다.



이러한 반응은 전해질과 전극 그리고 기상이 서로 만나는 삼상계면(TPB)에서 주로 일어나게 되는데 이 때 Ni는 삼상계면에서의 전기화학 반응을 촉진시키는 촉매로 작용하게 된다. 따라서 전극반응을 원활히 진행시키기 위해서는 전극반응에 유효한 삼상계면을 증가시켜야 하는데 이를 위해 전극 물질내에 전해질 성분을 첨가시켜 전극반응에 유효한 삼상계면을 단지 전해질과 전극 계면에서뿐만 아니라 전극 구조 내로까지 확대하려는 시도가 있어왔다. 그러나 앞서도 언급하였듯이 전해질 성분이 무한정 늘어난다고 좋은 것이 아니고 전체 전도도의 크기가 음극재료로서의 요구조건에 맞아야 한다는 전제를 충족시켜야 하므로 최적의 전극구성은 허용된 전기 전도도의 범위 내에서 전해질의 연결도가 최대한 보장되는 그런 조성이어야만 한다. 이런 관점에서 보면 앞서 언급한 Ni-YSZ 간의 연결도는 전극구조내의 삼상계면 면적과 깊은 연관성을 가질 것이므로 Ni-YSZ의 연결도가 최대가 되는 조성 부근에서 좋은 전극 특성이 나타날 것으로 예상할 수 있다. 이와 관련된 자세한 논의는 다음 논문에서 거론하기로 하겠다.

이상의 결과로 보았을 때 최적의 전극특성을 구현하려면 높은 전기 전도도를 유지하면서도 전극 구조의 안정화를 꾀할 수 있는 그런 전극을 개발해야한다. 특히 금속 성분에 의한 미세구조의 안정화 문제가 전체 전극 특성의 안정화에 중요한 역할을 하고 있음을 감안하여 Ni의 입성장을 효과적으로 조절할 수 있는 기술을 보유해야 한다. 그런 측면에서 앞서 Fig. 12의 결과는 Ni의 입성장을 제어하기 위한 좋은 단서를 제공해 준다. 즉 Ni의 입성장이 조성에 따라 기공 또는 YSZ 상에 의해 제어되므로 Ni-기공과 Ni-YSZ의 계면에 대한 정량적인 분석을 통해 기공과 YSZ가 Ni의 입성장을 공동으로 제어할 수 있는 영역을 구하고 그 구간 내에서 조성을 결정하면 Ni의 입성장이 효과적으로 제어 될 것으로 판단된다. 또한 이 영역에서는 Ni-Ni, YSZ-YSZ 간의 연결도로 볼 때 전자전도의 통로와 이온전도의 통로가 적당하게 연결되어 있고 또한 삼상계면의 면적 및 기공율도 충분히 높아 연료전지 음극의 요구조건에 적합한 특성을 가질 것으로 예상된다.

4. 결 론

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 음극으로 쓰이고 있는 Ni-YSZ 복합체의 미세구조를 Ni의 함량(10-70 vol%)에 따라 정량적으로 분석하고 이로부터 미세구조적인 특성과 전기적 물성 간의 상관관계를 규명하였다. 미세구조적인 특성

의 정량화를 위해 quantitative microscopy 이론을 응용해 회상분석하였고 그로부터 복합체내 각 상들의 크기 및 분포, 각 상간의 연결도 및 계면 면적 등의 정보를 얻어내었다. 미세구조 분석결과 SOFC 음극재료로서의 Ni-YSZ 복합체의 특성은 복합체 미세구조의 안정화와 밀접하게 연관되어 있었으며 효과적인 전극 특성을 구현하기 위해서는 구성상의 미세구조 변화, 특히 Ni의 입성장을 효과적으로 제어하며 전기 전도도를 높일 수 있는 조성의 선택 및 제조 공정이 필요하였다. 본 연구에서 선택한 음극물질의 경우 Ni 함량이 40 vol% 부근인 조성에서 전자전도의 통로와 이온전도의 통로가 적절히 연결되어 있고 또한 삼상계면의 면적 및 기공율도 충분히 높아 연료전지 음극의 요구조건에 적합함을 알 수 있었다

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. 김귀영, 엄승욱, 문성인, "고체 전해질형 연료전지의 Ni 함량에 따른 연료극의 특성," *전자재료학회지*, **10**(6), 528-532 (1995).
3. R. N. Blumental and M. A. Seitz, "Experimental Techniques," pp. 35-178 in *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, Ed. by N. M. Tallan, Marce Dekker, New York, 1983.
4. W. Hu, H. Guan, X. Sun, S. Li, M. Fukumoto and I. Okane, "Electrical and Thermal Conductivities of Nickel-Zirconia Cermets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(8), 2209-2212 (1998).
5. 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**(9), 2141-2146 (1987).
6. T. Kawashima and M. Hishinuma, "Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulates Composites Using Percolation Theory," *Mat. Trans.*, **37**(7), 1397-1403 (1996).
7. U. Anselmi-Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo and Z. A. Munir, "Electrical Properties of Ni/YSZ Cermets obtained through Combustion Synthesis," *Solid State Ionics*, **110**, 35-43 (1998).
8. K. B. Alexander, P. F. Becher, S. B. Waters and A. Bleier, "Grain Growth Kinetics in Alumina-Zirconia (CeZTA) Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 939-946 (1994).
9. E. E. Underwood, "A Standardized System of Notation for Stereologists," *Stereologia*, **3**, 5 (1964).
10. C. S. Smith and L. Guttman, "Measurement of Internal Boundaries in Three Dimensional Structures by Random Sectioning," *Trans. Met. Soc. AIME*, **197**, 81-87 (1953).
11. J. Gurland, "The Measurement of Grain Contiguity in Two-Phase Alloys," *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 452-455 (1958).
12. J. Gurland, "An Estimate of Contact and Contiguity of Dispersions in Opaque Samples," *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 642-646 (1966).
13. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, "The Measurement of Grain Contiguity in Opaque Samples," *Trans. Met. Soc. AIME*, **215**, 759-761 (1959).
14. D. G. Han and G. M. Choi, "Computer simulation of the electrical conductivity of composites: the effect of geometrical arrangement," *Solid State Ionics*, **106**, 71-87 (1998).
15. D. M. Grannan, J. C. Garl and D. B. Tanner, "Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composition near the Percolation Threshold," *Phys. Rev. Lett.*, **45**(5), 375-378 (1981).
16. D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R. E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2187-2203 (1990).
17. F. Lux, "Review Models proposed to explain the Electrical Conductivity of Mixtures made of Conductive and Insulating materials," *J. Mat. Sci.*, **28**, 285-301 (1993).
18. R. P. Kusy, "Influence of Particle Size Ration on the Conductivity of Aggregates," *J. Appl. Phys.*, **48**(12), 5301-5305 (1977).
19. M. H. Ali and A. Abo-Hashem, "Percolation concept and the Electrical Conductivity of Carbon Black-Polymer Composites 2 : Non-crystalline Chloroprene Rubber mixed with HAF Carbon Black," *J. Mat. Process. Tech.*, **68**, 163-167 (1997).
20. M. H. Ali and A. Abo-Hashem, "Percolation concept and the Electrical Conductivity of Carbon Black-Polymer Composites 3 : Crystalline Chloroprene Rubber mixed with FEF Carbon Black," *J. Mat. Process. Tech.*, **68**, 168-171 (1997).
21. D. S. McLachlan, R. Rosenbaum, A. Albers, G. Eytan, N. Grammatica, G. Hurvits, I. Pickup and E. Zaken, "The Temperature and Volume Fraction Dependence of the Resistivity of Granular Al-Ge near the Percolation Threshold," *J. Phys. Condensed Matter*, **5**, 4829-4842 (1993).