

SOFC 음극용 Ni-YSZ 복합체의 미세구조와 전기적 물성간의 상관관계: II. 경시변화

문 환 · 이해원* · 이종호* · 윤기현

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(2000년 8월 3일 접수)

Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ : II. Temporal Variation

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 August 3, 2000)

초 록

Ni의 함량이 서로 다른 Ni-YSZ 복합체를 1000°C 환원 분위기하에서 열처리하며 시간에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였다. Quantitative microscopy 이론을 응용한 회상분석 결과 Ni-YSZ 복합체의 미세구조는 열처리시 나타나는 Ni상의 미세구조 변화에 가장 큰 영향을 받고 있었다. 특히 Ni의 양이 많은 조성에서는 Ni 상간의 접촉이 많아 고상반응에 의한 미세구조의 변화가 심하였는데 이로 인해 복합체 미세구조의 안정화가 느리게 진행되었다. Ni-YSZ 복합체의 전기 전도도 역시 Ni상의 미세구조 변화에 큰 영향을 받았는데 복합체 전체 미세구조의 경시변화와는 달리 Ni상이 많은 조성보다는 Ni상의 percolation이 일어나는 조성 부근에서 더 큰 영향을 받았다. 이로 인해 Ni-YSZ의 전기 전도도는 Ni의 percolation threshold 부근 조성에서 안정화되는데 더 많은 시간을 요하였다.

ABSTRACT

The temporal variation of the microstructure of Ni-YSZ composite was investigated at 1000°C in reducing atmosphere. According to the image analysis based on quantitative microscopy theory, the microstructural change of the Ni phase was the most greatly influenced factor for the overall microstructural evolution of the composite. Due to this reason, the microstructure of Ni-rich sample was stabilized relatively slowly compared with other compositions. The electrical conductivity was also greatly influenced by the microstructural change of Ni phase, especially around at the composition where the percolation of the Ni phase occurred in Ni-YSZ composite.

Keywords : Ni-YSZ composite, Quantitative microscopy, Microstructural evolution

1. 서 론

가격과 성능 등 여러 가지 면에서 Ni-YSZ 복합체는 제3세대 연료전지라 불리는 고체 산화물 연료전지의 음극으로 사용하기에 가장 적합한 물질이다.^{1,2)} 특히 Ni-YSZ 복합체는 전자 전도체인 금속과 이온 전도체인 고체전해질이 공존하고 있어 원활한 전극반응을 위한 혼합전도성을 가지며 NiO-YSZ 복합체를 환원시켜 제조하기 때문에 연료가스의 투과에 필요한 충분한 기공을 보유하고 있다. 또한 고온에서 비교적 안정한 YSZ 상이 골격을 이루고 있어 다공성 전극임에도 불구하고 전극 지지체로서 적합한 기계적 특성을 가지고 있다.

앞선 연구³⁾를 통해 Ni-YSZ 복합체의 전극 특성은 각 구성상의 자체적인 전기 전도 특성에 의해서 뿐만 아니라 복

합체의 미세 구조적 인자, 즉 구성상인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 상대적 분율, 이들 세가지 상들의 공간적 분포 상태 등에 의하여 많은 영향을 받게 됨을 알 수 있었다. 따라서 Ni-YSZ 복합체의 전기적 물성은 위에 언급한 미세구조적 인자들에 의해 1차적으로 결정이 된다고 말할 수 있는데 이러한 전기적 물성은 고온에서 장시간 작동하는 SOFC의 특성상 고온에서의 미세구조 경시변화에 따라 필연적으로 변하게 된다. 즉 복합체의 제조시 부여되는 1차적인 물성은 고온에서 발생하는 미세구조의 경시 변화에 의해 완전히 다른 특성으로 변할 수도 있게된다. 따라서 최적의 전극 특성을 구현할 수 있는 전극을 제조하기 위해서는 복합체의 미세구조적 인자들의 경시 변화에 대한 분석을 통해 1차적으로 안정된 미세구조를 나타내는 조성을 확보하고 이로부터 안정된 전기적 특성을 확보하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 SOFC의 장기 안정성을 좌우할 안정된 음극재료의 개발을 위해 Ni-YSZ 복합체 내 각 상(Ni, YSZ, 기공)들의 크기 및 분포, 연결도와 입계 면적등의 미세구조적 인자들을 열처리 시간에 따라 수집하고 이를 quantitative microscopy 이론을 적용하여 정량화 하였다. 이러한 연구는 SOFC의 실제 운전과정 중 성능저하의 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 전극구조의 안정성 문제와 관련해 그 원인에 대한 파악과 이에 대한 적절한 해결방안을 제시해줄 수 있을 것으로 기대하고 있다.

2. 실험방법

YSZ와 NiO 분말을 각 조성에 맞춰 칭량한 후 습식 milling을 하고 이를 분무건조 하였다. 분무 건조한 분말은 체질을 통해 미세한 분말만을 골라낸 후 이를 사용하여 시편을 제조하였다. 본 연구에서는 NiO의 양을 20~80 vol% 범위 내에서 조절해 7가지 조성의 분말을 준비하였으며 NiO의 부피 분율에 따라 M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8로 명명하였다. 제조된 분말은 일축 가압 및 정수압성형(CIP; Cold Isostatic Press)을 통해 성형하였으며 1400°C에서 3시간 동안 소결하였다. 소결이 끝난 NiO-YSZ 복합체는 다시 1000°C, 수소분위기에서 열처리하여 Ni-YSZ 복합체로 환원시켰다. 환원 분위기는 수소(200 cc/min)와 질소(1000 cc/min)를 혼합하여 조절하였으며 시간에 따른 시편의 미세구조 및 이에 따른 전기적 물성의 변화를 보고자 환원시간을 30분, 5시간, 24시간, 72 시간으로 달리하였다. 환원 시 1000°C까지의 승온 속도는 5°C/min으로 하였고 환원 후에는 노냉하였다. 노냉시 시편 표면에 산화막이 형성되는것을 막기 위해 상온까지 계속적으로 수소를 흘려주었고 각각의 시편은 XRD 분석을 통해 산화막 형성이 되지 않았음을 확인하였다. 음극제조와 관련된 자세한 내용은 참고문헌 3에 잘 나와있다.

환원이 끝난 시편의 미세구조 사진을 광학현미경(Buehler)과 SEM(Jeol, Jax8680)을 이용하여 얻어내었다. 본 연구에서는 먼저 광학현미경하에서 골절을 차이 때문에 금속이 세라믹에 비해 훨씬 밝게 나타난다는 특성을 이용하여 일차로 Ni 상을 분리해 내었다. 그러나 광학현미경하에서 YSZ와 기공은 비슷한 명암을 나타내 서로 구분하기가 어려웠다. 한편 SEM을 통해서 Ni와 YSZ의 구분은 힘들었지만 기공과 다른 고상 성분과의 구분은 가능하였기에 복합체내 기공의 크기 및 분포에 대한 정보를 얻어내었다. 마지막으로 Ni 이 염산에 녹는 성질을 이용하여 복합체를 완전 에칭한 후 SEM을 이용하여 남아있는 YSZ의 정보를 얻어내었다. 본 연구에서는 이러한 세가지 방법을 병행하여 복합체내의 세 성분인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 분포를 분리해 내었다.

이와 같은 방법으로 얻은 미세구조 사진을 Image Pro(Image-Pro Plus virson 3.0, Media Cybernetics, USA)라

는 프로그램을 이용해 line intercept 방법으로 화상분석하고 이로부터 복합체내 각상들의 크기 및 분포, 각 상들간의 연결도 및 입계 면적등에 대한 정량적인 정보를 얻어내었다. 화상분석 프로그램의 응용 및 미세구조 분석에 대한 내용은 참고문헌 3에 자세히 나와있다.

열처리 시간에 따른 Ni-YSZ 복합체의 전기전도도를 측정하기 위해 직류 4단자법을 이용하였다. 박대 모양의 시편에 네 개의 전극을 붙이고 current source(224, Keithley)와 DMM(175, Keithley)을 이용하여 측정하였다. 전류의 평균 크기는 시편의 저항에 따라 조절하였는데 5단계의 전류를 일기전력의 영향을 제거하기 위해 극성을 바꾸어가며 흘려주어 전류-전압 특성을 얻었다. 얻어진 I-V 특성은 선형회기분석을 통해 기울기로부터 저항값을 얻어낸 후 시편의 형상을 고려하여 전기전도도를 계산하였다.⁴⁾ 전기 전도도의

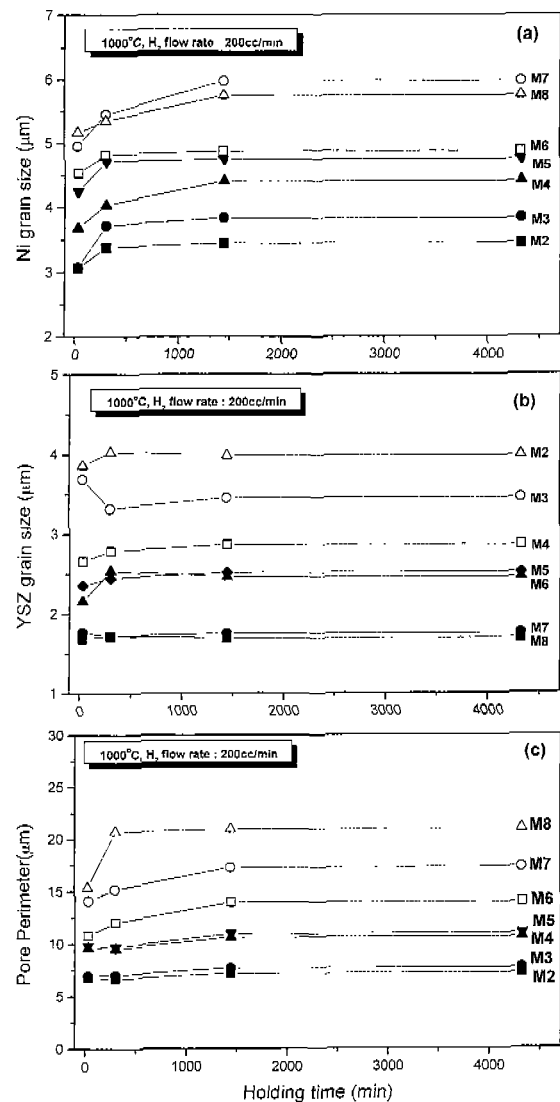


Fig. 1. Temporal variation of (a) Ni grain size, (b) YSZ grain size and (c) pore perimeter.

측정은 미세구조 변화를 관찰한 1000°C, 환원 분위기하에서 열처리 시간에 대해 in-situ로 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 앞서 언급한 화상분석 방법을 이용하여 Ni의 입자 크기를 1000°C에서의 열처리시간에 따라 측정한 그래프이다. 그림에서 보면 Ni 양이 많을수록 입자의 초기 크기가 컸으며 열처리가 진행되면서 모든 조성에서 입자 크기가 조금씩 더 증가하였다. 특히 Ni 양이 많은 조성일수록 그 증가폭이 더 크게 나타났는데 이는 Ni 양이 적은 조성에서는 Ni와 접촉한 다른 상들이 Ni상의 입성장이나 미세구조 변화를 억제하는 반면 Ni가 많은 조성에선 Ni간의 접촉이 충분히 Ni의 입성장이 쉽게 일어나기 때문으로 볼 수 있다. 이로 인해 Fig. 1(a)에서 보듯이 Ni 양이 많을수록 Ni상의 골격구조가 안정화되는데 시간이 걸리게 된다.

같은 방법으로 YSZ의 입자 크기를 측정한 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었다. YSZ의 경우는 일반적으로 소결 온도가 1400°C 이상이라 1000°C 정도에서 열처리를 하는 경우에 시간에 따른 미세구조의 변화가 크지 않다. 그러나 Ni의 경우와 마찬가지로 YSZ 양이 많은 조성에서 시간에 따른 YSZ의 입성장이 상대적으로 크게 나타났다. 그러나 Ni상에 비해서는 그 변화폭이 작고 또 구조적으로 더 빨리 안정화됨을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해보면 Ni-YSZ 복합체의 경우 1000°C에서 열처리시 고온에서 안정한 YSZ

보다는 금속 Ni 골격의 변화가 심하게 일어나고 입성장이 멈추는데 걸리는 시간도 길게 나타나는 등 Ni상에서의 구조적인 변화가 복합체의 전체적인 미세구조 안정화에 더 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

한편 기공의 크기 및 형상을 대변하는 기공둘레 길이의 변화에 대한 결과(Fig. 1(c))를 살펴보면 Ni상의 경우와 유사하게 Ni 양이 많은 조성에서 기공둘레 길이가 큰 값을 가지며 시간에 따라서도 큰 변화폭을 보인다. 이러한 결과는 시간에 따라 증가하는 Ni상의 변화가 기공의 크기 및 형상변화에 직접적으로 영향을 주기 때문으로 보이는데 실제 골격을 이루는 어느 한 상은 유지한 채 소결현상에 의해 다른 한 상의 입성장 및 조대화가 일어나게 되면 두 상 사이에 형성되는 기공은 좀더 복잡한 형상을 띄게 될 것임을 쉽게 예상할 수 있다.

한편 line intercept법을 이용해 구한 각상간 접촉수로부터 각 상들간의 연결도 및 계면 길이를 구하는 방법에 대해서는 앞선 연구³⁾에서 이미 소개한 바 있다. Fig. 2에는 이러한 방법으로 구한 각 상들간의 연결도를 나타내었다. 먼저 Ni-Ni의 연결도인 Fig. 2(a)를 보게 되면 Ni의 함량이 높은 조성에서 Ni의 연결도가 높으나 시간에 따른 연결도의 감소를 또한 다른 조성보다 더 크게 나타냈다. 이는 Fig. 1(a)의 그래프에서도 보았듯이 유지시간에 따른 Ni 입자의 성장이 Ni양이 많은 조성에서 크게 일어나게 되고 이러한 Ni상에서의 소결 현상으로 인해 복합체내 Ni상의 단락이 일어나 연결도가 저하되는 것으로 보인다. 그러나 Fig. 2(b)에

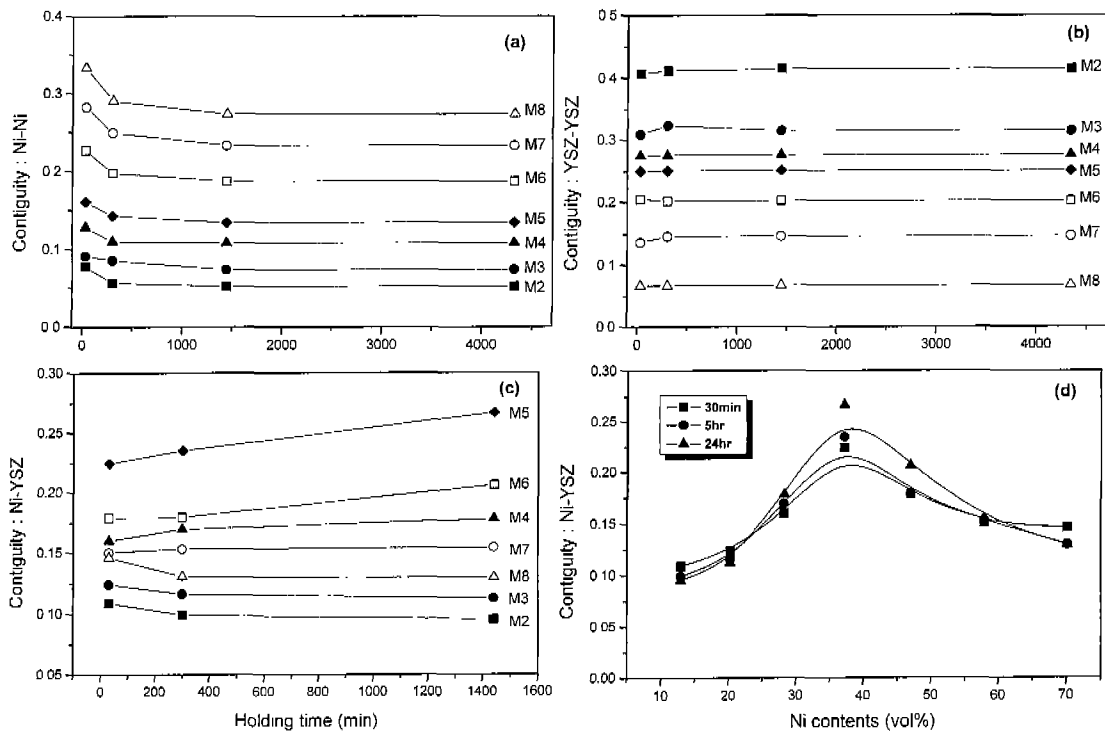


Fig. 2. Temporal variation of the contiguity of (a) Ni-Ni, (b) YSZ-YSZ, (c) Ni-YSZ and (d) Ni-YSZ as a function of Ni content.

나와있는 YSZ의 경우는 Fig. 1(b)에서 보듯이 YSZ 입자의 성장이 유지시간에 따라 크게 일어나지 않아 연결도 자체가 유지시간에 따라 거의 일정한 값을 갖고 있었다. 반면 Fig. 2(c)에 나온 시간에 따른 Ni와 YSZ상간의 연결도 결과를 보면 Ni상이 많거나 YSZ상이 많은 조성에서는 시간이 지남에 따라 연결도가 감소하는 경향을 보여주나 Ni상과 YSZ상의 비율이 비슷한 M5 조성에서는 연결도가 시간에 따라 증가하는 경향을 보였으며 Fig. 2(d)에서와 같이 절대값 또한 최대를 나타내었다.

같은 방법으로 입계 면적의 경시변화를 나타낸 결과가 Fig. 3에 나와있다. 먼저 서로 같은 상간의 계면 면적(Fig. 3(a))에 대한 결과를 살펴보면 앞서 살펴본 연결도의 결과에서와 마찬가지로 각 상의 함량이 증가하면서 계면 면적이 증가하고 있고 시간이 지나며 모든 조성에서 조금씩 증가하고 있다. 계면 면적의 증가 양상은 시간이 지나도 비슷한 결과를 보여주고 있는데 조성에 따른 변화를 살펴볼 때 임의의 경계점을 기준으로 3개의 영역으로 나뉘어지고 있음을 볼 수 있다. 반면 서로 다른 상간의 계면 면적을 나타낸 Fig. 3(b)의 결과를 보면 모든 계면에서 면적이 최고인 점이 나타나고 있는데 최고점이 나타나는 지점은 서로 다른 조성점에 위치하고 있다. 그런데 Fig. 3(a)와 3(b)의 결과를 살펴보면 같은 상간의 계면 면적 변화 양상을 구분 짓는 경계

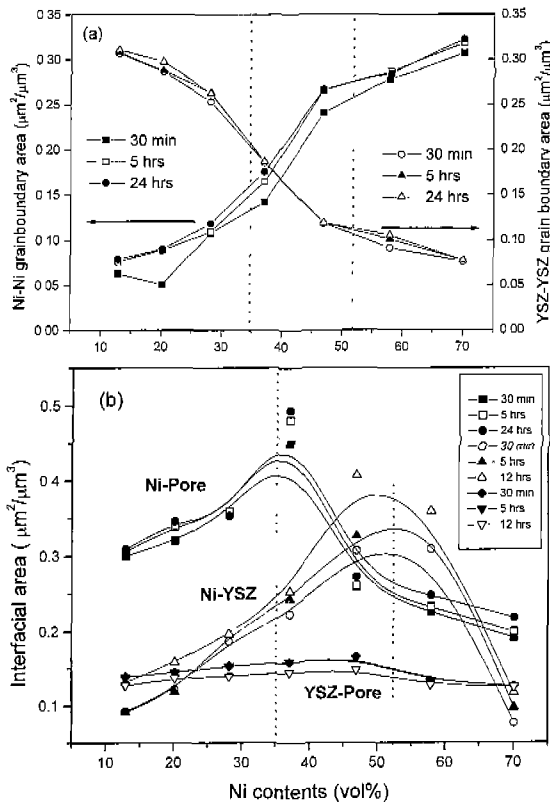


Fig. 3. Temporal variation of (a) Ni-Ni and YSZ-YSZ grain boundary area and (b) interfacial area of Ni-Pore, Ni-YSZ, YSZ-pore.

점이 Ni-기공간 계면 면적과 Ni-YSZ간 계면 면적이 최대값을 갖는 조성에서 나타나고 있음을 볼 수 있는데 이는 Ni의 입성장이나 기타 미세구조적인 변화가 일반적인 복합체의 소결반응에서와 같이 다른 구성요소, 즉 기공과 YSZ의 영향을 받아 그 크기 및 방향이 제어 받게 되고 이러한 방향성 있는 입성장으로 인해 다른 구성요소들간의 계면 면적 값에 영향을 주기 때문으로 보인다.³⁾ 그러나 시간이 지나도 계면 면적이 최고가 되는 조성 영역은 크게 변하지 않았으며 앞서 살펴본 입자의 크기나 연결도의 경우 Ni상이 많은 조성에서 큰 경시변화를 보여주는 등 조성에 대한 차이가 나타난 반면 Fig. 3(a,b)에 나타낸 입계 면적의 경우에는 조성에 따른 경시변화차가 크지 않았다.

Fig. 4는 1000°C 환원 분위기하에서 유지시간에 따라 전기 전도도를 측정된 결과이다. 그림에서 보면 유지시간이 길어지면서 대체적으로 전기 전도도 값이 떨어지다가 일정해지는 경향을 나타낸다. 그러나 Ni의 비율이 높은 M6, M7, M8이나 Ni 비율이 낮은 M2, M3, M4 조성의 경우에 비해 YSZ와 Ni의 양이 비슷한 M5 조성에서는 전기 전도도가 일정해지는 데까지 걸리는 시간이 상대적으로 길었다. 즉 M5 조성에서 전기 전도도의 안정화가 더디게 진행되었다. 이러한 결과는 앞서 살펴본 복합체 미세구조의 안정화 측면과는 상반되는 결과이다. 앞서 미세구조적 측면에서 살펴본 결과에 따르면 Ni가 많은 조성일수록 미세구조적인 안정화가 이루어지는데 까지 좀더 많은 시간을 요하였다. 이는 열처리 온도에서 진행되는 Ni상의 치밀화 현상에 의해 Ni상의 미세구조가 계속 변하기 때문이라 밝힌 바 있다. 즉 문제가 되고 있는 M5 조성에 비해 Ni의 양이 많은 M6, M7, M8 조성에서 미세구조적으로는 더 많은 변화가 일어난다. 그러나 Fig. 4에 나온 복합체의 전기 전도도 결과를 보면 Ni-YSZ와 같은 복합체의 경우 단순히 미세구조적인 안정화와 전기적 물성의 안정화를 직접적으로 결부시키는데는 어려움이 따름을 알 수 있는데 이 때문에 본 연구에서는 구조적인 안정화와 전기적 물성의 안정화에 대한 해석에 다음과 같이 또 다른 변수를 도입해 보았다.

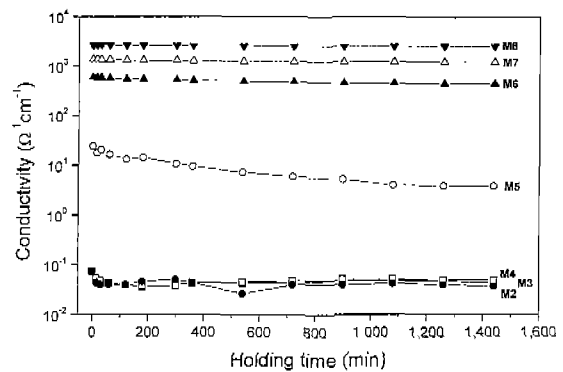


Fig. 4. Temporal variation of the electrical conductivity at 1000°C.

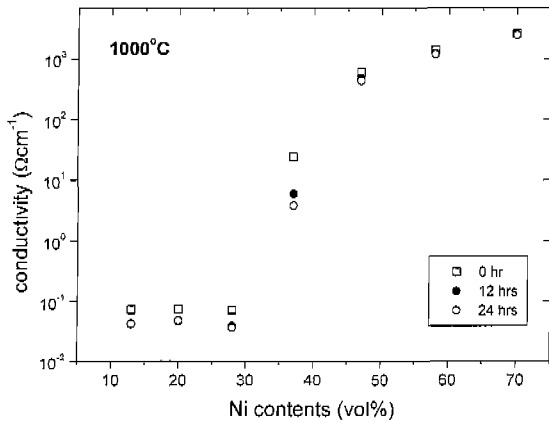


Fig. 5. Variation of the electrical conductivity as a function of Ni contents at 1000°C.

Fig. 5는 Fig. 4에 나와있는 전기전도도의 결과를 시간대 별로 조성에 대해 plot한 그래프이다. 그림의 결과는 전형적인 복합체내에서의 percolation 현상을 보여주고 있는데 관심의 대상이 되고 있는 M5 조성이 바로 percolation이 일어나는 percolation threshold 조성 근처에 있음을 알 수 있다. 즉 M5 조성 부근에서 Ni상이 복합체 내에서 3차원적으로 연결이 일어나게 된다. 일반적으로 percolation threshold 부근의 조성에서는 미세구조의 변화에 따라 상의 연결도가 급격히 변화할 수 있기 때문에 외부로 나타나는 특성 변화가 미세구조 변화에 따라 예민하게 반응한다.⁵⁻⁹⁾ 본 연구결과에서도 percolation threshold 부근의 M5 조성에서는 약간의 미세구조 변화에도 전기 전도도를 결정짓는 Ni의 연결도에 따라 물성이 크게 바뀌어 그림과 같이 percolation threshold가 시간이 지나며 좀더 Ni 함량이 높은 조성 쪽으로 이동하는 것처럼 나타난다. 즉 시간이 길어지며 Ni상간의 단락이 일어나 percolation이 일어나려면 좀더 많은 양의 Ni가 필요한 구조로 변하게 된다. 반면 Ni, YSZ 각각의 상 분포가 우세한 조성에서는 열처리를 통해 미세구조의 변화가 계속 진행되어도 복합체의 전기 전도도를 결정짓는 Ni나 YSZ상이 이미 3차원 망목구조를 이루고 있는 상태라 시간에 따른 전기 전도도의 변화는 크지 않게 나타난다. 따라서 미세구조의 안정화가 더디게 진행되는 M6-M8 조성에서도 시간에 따른 전기 전도도의 변화는 크지 않게 나타난다.

이는 앞선 연구³⁾를 통해 M5 조성이 연료전지의 음극특성, 그 중에서도 복합체의 미세구조적 관점에서 적합한 조성임을 알 수 있었는데 전기적 물성의 안정화 측면에서는 아직도 조절해야 될 부분이 있음을 말해준다. 또한 연료전지 음극으로서의 특성은 단순히 전기 전도도만이 아닌 전기화학적 활성도 고려해야하기 때문에 미세구조와 전극특성간의 연관관계에 대한 구체적인 연구가 진행 되어 할 필요가 있다. 특히 전극 반응의 활성점으로 작용할 Ni-YSZ-기

공간의 삼상계면은 연료전지 음극 특성을 결정지을 중요한 변수이기 때문에 복합체 전극특성과의 연관관계를 꼭 파악해 두어야 할 것이다. 이를 위해 본 연구에서는 현재 Ni-YSZ 복합체의 전기적 물성을 전기적 활성까지 확대하여 구체적인 분석 중에 있다.

4. 결 론

1. 음극의 미세구조를 회상분석을 한 결과 Ni의 입계 크기는 환원시간이 증가할수록 커지다가 시간이 지나면 일정해지는 반면 YSZ 입계 크기는 시간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 기공의 총 둘레의 길이 역시 Ni의 입계 크기 변화와 마찬가지로 증가하다가 일정해 졌으나 Ni의 함량이 낮은 부분에서는 그 변화폭이 작았다.

2. 각 상들의 연결도를 측정 한 결과 환원유지 시간에 따라 Ni-Ni 연결도는 감소하다가 일정시간이 지나면 일정해졌으며 YSZ-YSZ 연결도는 상대적으로 큰 변화를 보이지 않았다. 반면 Ni-YSZ 간의 연결도는 Ni와 YSZ의 양이 각기 우세한 영역에서는 시간에 따라 감소하는 경향을 보였으나 비슷하게 공존하는 조성영역에서는 시간이 지남에 따라 연결도가 증가하였다. 특히 Ni와 YSZ의 양이 비슷한 M5 조성에서 연결도의 최고점이 나타났으며 이 조성에서 시간에 따른 연결도의 증가폭이 가장 컸다.

3. Ni-Ni, YSZ-YSZ의 입계 면적과 Ni-YSZ, Ni-기공, YSZ-기공간의 입계면적을 측정 한 결과 같은 상간의 계면 면적 변화가 기공과 YSZ 상의 변화에 의해 그 크기 및 방향성이 결정되는 것으로 나타났다. 미세구조 변화를 조절하는 기공과 YSZ의 역할은 시간이 지나도 그대로 유지되는 것으로 나타났으며 조성에 따른 차이도 크지 않았다.

4. 1000°C에서 환원 유지시간에 따라 전기 전도도를 측정 한 결과 시간이 지나면서 전기 전도도가 감소하다가 일정시간 이후에 일정해지는 경향을 보였다. 그러나 전기 전도도의 변화는 미세구조적인 관점에서 바람직한 M5 조성 부근에서 상대적으로 안정화되는데 더 오랜 시간을 필요로 했는데 이는 선택한 조성이 percolation threshold 부근이라 작은 미세구조 변화에도 특성이 예민하게 반응하기 때문이었다.

5. 결론적으로 Ni-YSZ 복합체에서는 Ni상에서의 미세구조 변화가 복합체의 전체적인 미세구조 경시변화를 주도함을 알 수 있었고 이러한 미세구조의 경시변화가 복합체의 전극 물성 및 물성의 경시변화를 결정짓는 중요 변수로 작용함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. 김귀영, 엄승욱, 문성인, "고체산화물형 연료전지의 Ni 함

- 량에 따른 연료극의 특성,” 전자재료학회지, **10**(6), 528-532 (1995).
3. 문환, 이해원, 이종호, 윤기현, “SOFC 음극용 Ni-YSZ 복합체의 미세구조와 전기적 물성간의 상관관계: I. 미세구조 분석,” 한국세라믹학회지, **37**(5), 479-490 (2000).
 4. 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.
 5. 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).
 6. D. M. Grannan, J. C. Garl and D. B. Tanner, “Critical Behavior of the Dielectric Constant of a Random Composition near the Percolation Threshold,” *Phy. Rev. Lett.*, **45**(5), 375-378 (1981).
 7. D. S. Mclachlan et. al., “The Temperature and Volume Fraction Dependence of the Resistivity of Granular Al-Ge near the Percolation Threshold,” *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 4829-4842 (1993).
 8. 박영민, 최경만, “NiO-YSZ 복합체의 전기적 특성,” 한국요업학회지, **33**(12), 1403-1413 (1996).
 9. 이재연, 최경만, “Carbon 화이버-폴리머 복합체의 전기적 특성,” 한국요업학회지, **35**(6), 603-609 (1998).