

고체산화물 연료전지용 Ni-YSZ 음극의 미세구조와 임피던스특성에 미치는 YSZ 입자크기 및 소결온도의 영향

문지용 · 김구대[†] · 이기태 · 이홍림*

한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

*연세대학교 세라믹공학과

(2001년 3월 12일 접수; 2001년 5월 14일 승인)

Effect of YSZ Particle Size and Sintering Temperature on the Microstructure and Impedance Property of Ni-YSZ Anode for Solid Oxide Fuel Cell

Ji-Woong Moon, Goo-Dae Kim[†], Ki-Tae Lee and Hong-Lim Lee*

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 12, 2001; Accepted May 14, 2001)

초 록

Ni-YSZ 음극의 미세구조와 임피던스특성에 미치는 YSZ 입자크기 및 소결온도의 영향을 고찰하였다. 0.3~0.6 μm 의 미세한 NiO 분말을 사용할 경우에는 NiO 분말과 크기가 비슷한 미세한 YSZ 분말(TZ8Y, 0.3 μm)을 첨가했을 때 NiO의 입성장을 억제하는 효과가 가장 크고 환원후 Ni의 입자크기를 미세하게 유지할 수 있는 미세구조를 형성하였다. 또한 미세한 YSZ 분말(TZ8Y, 0.3 μm)과 조대한 YSZ 분말(FYT13.0, 2 μm)의 혼합비를 달리하여 후막을 제조하였을 때에 TZ8Y 분말만 첨가한 조성 이 가장 낮은 분극 저항을 나타내었다. 한편 소결온도는 삼상계면의 양과 분극저항에 영향을 주었으며, 1400°C에서 소결한 시편의 분극저항이 가장 낮은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

The effect of YSZ particle size and sintering temperature on the microstructure and impedance property of Ni-YSZ anode was investigated. When submicron NiO powder (0.3-0.6 μm) was used as one of the component of Ni-YSZ composite anode, fine YSZ (TZ8Y, 0.3 μm) was the most effective YSZ component which suppressed the grain growth of NiO. In case of mixing fine YSZ (TZ8Y, 0.3 μm) and coarse YSZ (FYT13.0, 2 μm) the polarization resistance of Ni-YSZ anode was decreased with increasing TZ8Y content. The sintering temperature of Ni-YSZ anode had effect on the amount of three phase boundary and polarization resistance. The minimum value of polarization resistance is observed at 1400°C sintering.

Key words : YSZ, Ni-YSZ composite anode, Polarization resistance, Three phase boundary, SOFC

1. 서 론

Ni는 연료가스에 대한 촉매 특성이 우수하고 Co, Pt, Ru, Pd에 비하여 가격이 낮아 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)의 일반적인 음극재료로 채택되고 있다. 음극의 열팽창계수를 전해질 재료인 Yttria Stabilized Zirconia(YSZ)와 비슷하게 유지하고 전해질과 음극의 접합강도를 증가시키기 위하여, 일반적으로 전해질 재료인 YSZ를 음극층에 첨가한다.^{1,2)} YSZ는 Ni의 다공성 구조를 고온에서도 유지하는 역할뿐만 아니라 전기화학적 활성점인 YSZ/Ni/Gas 삼상계면을 음극층 전체에 입체적으로 형성하여 음

극의 전기화학적 성능을 향상시키는 역할을 한다.^{3,4)} 음극제조공정은 일반적인 분말성형 공정인 스크린인쇄법, 테이프 캐스팅, WPS(Wet Powder Spraying) 등과 EVD(Electrochemical Vapor Deposition), CVD(Chemical Vapor Deposition), Plasma Spraying 등의 방법이 사용되고 있다. YSZ 막과 음극기판을 동시소성해야 하는 음극지지형 SOFC의 경우 음극층의 수축속도가 YSZ 막의 수축속도 보다 느린 경우에는 YSZ 층에 인장응력이 가해져서 치밀화를 방해하게 된다.⁵⁾ 그러므로 소결성이 우수한 NiO 미세분말과 입도분포를 조절한 YSZ 분말을 사용하여, 음극기판의 수축률을 조절하는 방법이 효과적이라고 판단된다.

지금까지 Submicron 0.3~0.6 μm 의 미세한 NiO 분말을 구성분말로 사용한 Ni-YSZ 음극의 미세구조나 전기화학적

[†]Corresponding author : gdkim@kist.re.kr

특성에 관한 연구는 거의 없어 음극기판 제조의 표준조건 설정에 어려움이 있다. 음극지지형 SOFC에서는 전해질의 두께가 얇아 기준전극과 반대전극의 거리가 가깝다. 따라서 기준전극의 potential이 측정도중에 변화하기 때문에 교류임피던스법이나 기타 다른 전기화학적 방법으로 YSZ/Ni-YSZ 계면의 전기화학적 특성을 분리해 내는 것이 매우 어렵다고 알려져 있다.⁶⁾

본 연구에서는 계면의 전기화학분석이 가능한 후막 형태로 전해질 디스크 위에 음극을 형성하고, 그 특성을 연구하여 음극지지형 SOFC의 동시소성에서 구성 분말 변수를 조절하는데 필요한 기준을 확보하고자 하였다. 크기가 다른 YSZ 분말과 submicron NiO 분말의 복합체를 디스크형태로 제조하여 NiO 및 Ni의 입자성장에 미치는 YSZ 분말크기의 영향을 살펴보았다. 또한 YSZ 분말의 입도분포 및 Ni-YSZ 후막의 소결온도 변화에 따른 음극의 미세구조 변화를 관찰하고 교류임피던스법으로 음극의 저항성분들을 분석하였다.

2. 실험방법

출발 물질은 평균입경이 0.3~0.6 μm 인 NiO(Jongdong Chemical, 99%) 상용분말과 평균입경이 각각 0.3 μm 와 2 μm 인 TZ8Y(Tosho YSZ 99.9%)와 FYT13.0(Tosho YSZ 99.5%) 상용분말을 사용하였다. 한편 TZ8Y를 1500°C에서 10시간 열처리하여 입자크기가 30~40 μm 인 calcined-YSZ 분말을 제조하였다. 이러한 입자크기가 각각 다른 YSZ 분말과 NiO 분말을 혼합한 후 1400°C에서 2시간 동안 소결하여 NiO-YSZ 복합체 디스크 시편을 제작하였다.

제조된 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(Jeol, JXA 8600)을 사용하여 관찰하였다. 또한 각 조성의 디스크 시편들을 1000°C의 수소 분위기에서 2시간 및 214시간 동안 환원처리 한 후, 환원분위기 처리가 끝난 시편들은 연마하여 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다.

Ni-YSZ 음극의 전기화학반응에 대한 분극저항을 측정하기

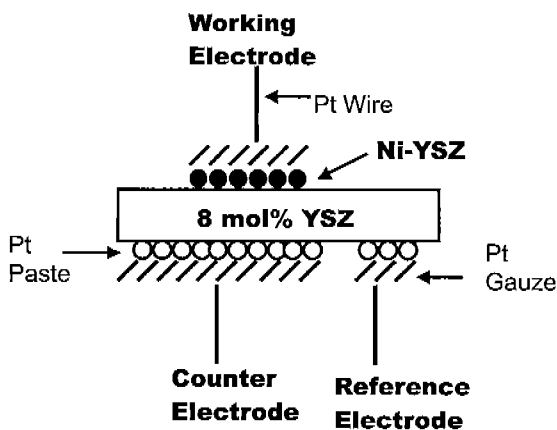


Fig. 1. Schematic diagram of the half cell configuration.

위해서 Fig. 1에 나타난 것과 같은 3-탐침법(3-probe electrode method)을 이용하였다. YSZ 전해질 시편은 TZ8Y 분말을 일축성형을 하고, 정수압성형(압력=20000 psi)을 한 후 1500°C에서 2시간동안 소결하여 제작하였다. 디스크의 한쪽 면에 200 mesh의 스크린을 이용하여 작동전극인 NiO-YSZ를 스크린프린팅하고 각 시편에 따라 1350~1500°C 온도범위에서 2시간 동안 열처리하였으며, 전해질 디스크의 반대 면에는 반대전극 및 기준전극으로 백금(Pt) 페이스트를 인쇄하고, 1100°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 작동전극, 반대전극 및 기준전극의 면적은 각각 0.16 cm^2 , 0.95 cm^2 , 0.09 cm^2 이었다. 전극과 장치의 연결을 위해서는 백금망(Pt gauze)을 전극 위에 두고 spring-loading 방식으로 접촉시켰다. 이렇게 장치된 시편의 교류임피던스는 Frequency Response Analyzer(Solatron, SI1260)와 Electrochemical Interface(Solatron, SI1287)를 이용하여 측정하였다. 측정주파수는 0.05 Hz~70 kHz 범위이고 작동전극과 기준전극 사이에 인가하는 교류전압의 크기는 20 mV였다. 측정분위기는 1000°C, 97% H_2 +3% H_2O ($\text{PO}_2=10^{-18}$ atm at 1000°C)였으며, 이 때 흘려주는 가스의 유량은 200 cc/min로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구성분말의 입도분포 변화에 따른 NiO-YSZ 및 Ni-YSZ 복합체의 미세구조

T. Kawada 및 Lee는 NiO와 YSZ를 혼합한 분말을 미리 하소 처리 후 이를 분쇄하여 음극을 구성하면 단순히 NiO 분말과 YSZ 분말을 혼합하는 경우보다 우수한 전극특성을 나타낸다는 연구결과를 발표하였다.^{7,8)} 또한 F.P.F. van Berkel은 NiO 입자크기 보다 YSZ 입자의 크기가 커야 Ni의 연결이 잘 되는 전도성을 갖는 음극을 제조할 수 있으며, YSZ 분말을 따로 열처리하여 입자크기를 성장시켜 음극의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다는 결과를 보고하였다.⁹⁾ 그러나 H. Itoh는 M. Mori의 방법으로 제조한 음극이 사용도중에 퇴화하는 현상이 심각함을 지적하였다.¹⁰⁾

YSZ 분말의 입자 크기가 음극의 NiO 및 Ni의 미세구조 형성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 평균입경이 서로 다른 TZ8Y(0.3 μm), FYT13.0(2 μm), calcined-YSZ(30 μm ~40 μm)의 세 가지 YSZ 분말을 각각 NiO(0.3 μm ~0.6 μm)와 혼합하여 공기 중에서 1400°C에서 3시간 동안 소결한 디스크 시편의 미세구조 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 밝게 보이는 부분은 YSZ이고 약간 어둡게 보이는 부분이 NiO이며 검은 부분은 기공이다. NiO 분말의 크기, 함량, 소결 온도가 동일하지만 열처리 후 NiO의 크기와 분포는 첨가한 YSZ 분말의 크기에 따라 상이하다는 것을 알 수 있다. 초기 분말의 평균입경이 큰 FYT13.0이나 calcined-YSZ를 첨가한 경우 보다 미세한 TZ8Y 분말을 첨가한 경우에, 소결 후 NiO와 YSZ 입자의 크기가 더욱 작았

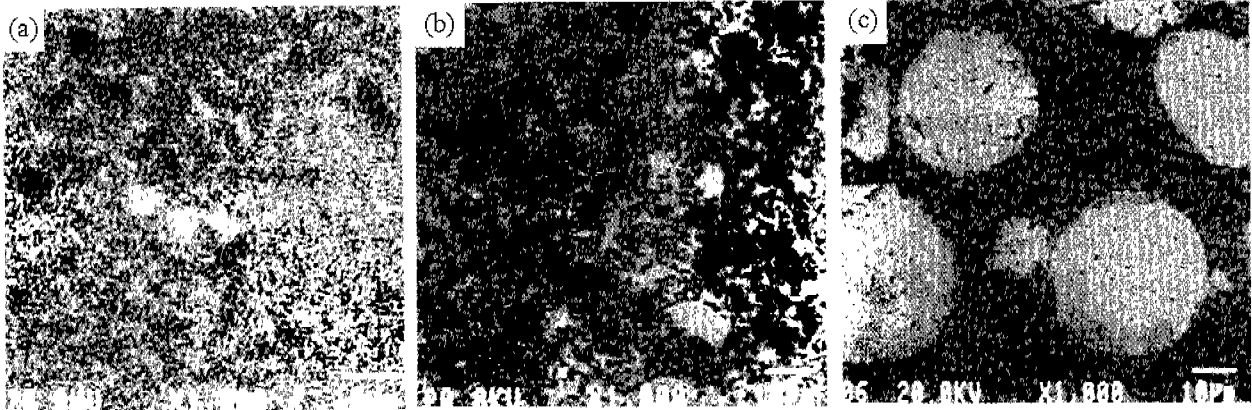


Fig. 2. SEM photographs of NiO-YSZ electrode sintered at 1400°C for 3 h in air: (a) TZ8Y, (b) FYT13.0 and (c) calcined-YSZ.

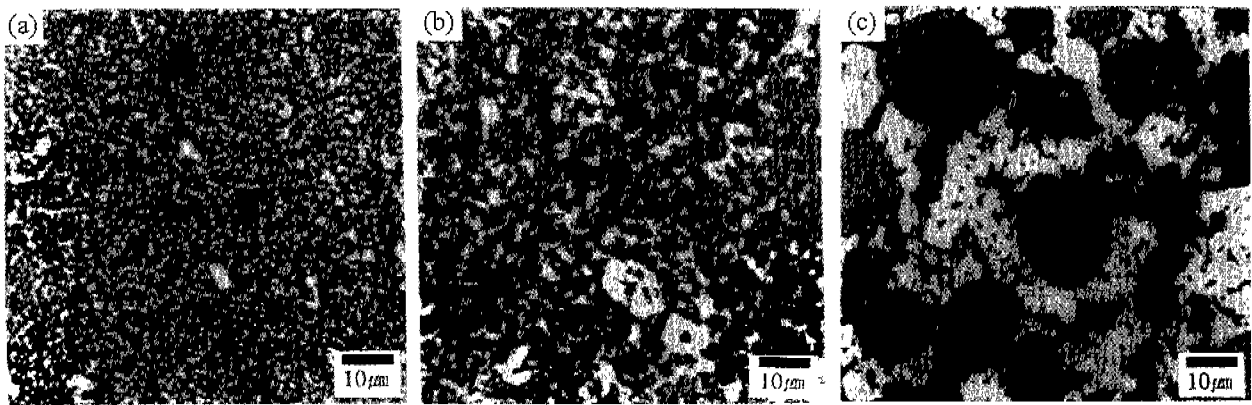


Fig. 3. Optical microscope photographs of Ni-YSZ electrode at 1000°C for 2 h in H₂ atmosphere: (a) TZ8Y, (b) FYT13.0 and (c) calcined-YSZ.

다. FYT13.0을 사용한 경우는 NiO 입자가 응집하여 있는 부분이 많이 관찰되고, calcined-YSZ의 경우에는 NiO가 연속상을 형성하고 있었으며 YSZ 입자의 연결은 관찰되지 않았다. 이렇게 NiO-YSZ 소결체에서 YSZ 입자의 크기에 따라 NiO 입자의 크기와 분포가 다르게 나타나는 원인은 분말충진과정에서 YSZ 분말이 미세할수록 NiO 분말들끼리 뭉치는 단위가 줄어들고, 또한 소결과정에서 NiO 입자의 과대입 성장을 억제하는 효과가 크기 때문이다.

일반적으로 ZrO₂-Al₂O₃ 복합체와 같이 상호용해도가 낮은 계에서는 이웃한 입계나 계면을 통한 상호확산이 입자 성장의 율속단계가 된다. 이렇듯 두 상 중에서 한 상의 소멸이나 성장이 다른 상의 입자 성장과 소멸에 영향을 미치는 데 이상복합체(two phase composite)에서 이러한 coupled grain growth 현상이 발생하면 두 상 모두 입자 성장이 크게 억제된다.¹¹⁾ NiO와 YSZ계도 1400°C의 열처리 온도범위에서 상호용해도가 매우 낮으므로 coupled grain growth 현상이 일어난다.¹²⁾ 본 연구에서와 같이 NiO 분말이 미세한 경우에는 NiO와 크기가 비슷한 TZ8Y 분말이 입자크기가 큰 FYT13.0 분말이나 calcined-YSZ 분말 보다 훨씬 더 효과

적으로 NiO의 입자 성장을 억제할 수 있으며, NiO-YSZ 복합체의 구조를 보다 미세화 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 크기가 큰 YSZ 분말은 소결성이 낮을 뿐만 아니라 NiO 입자와 접촉하고 있는 YSZ 입자의 수가 적기 때문에 충분한 coupled grain-growth 효과를 얻을 수 없기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 Fig. 2에서와 같은 조성의 시편들을 1000°C의 수소분위기에서 2시간 동안 열처리하여 NiO를 Ni로 환원시키고 난 후 그 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 전자현미경으로는 Ni 입자와 YSZ 입자를 구분하기 어려워서 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 그림에서 밝은 부분이 Ni이고 약간 어두운 부분은 YSZ이며 검은 부분은 기공이다. Ni의 분포와 크기에서도 역시 NiO 입자의 입 성장에 미치는 YSZ 분말의 크기의 영향이 그대로 반영되어 있음을 알 수 있다. 환원 전의 NiO 입자의 크기와 분포와 마찬가지로 TZ8Y를 첨가한 경우에 Ni 입자의 크기가 가장 미세하였고 첨가한 YSZ의 평균입경이 클수록 Ni 입자의 크기가 커지고 분포가 불균일해졌다.

한편 Fig. 4는 1000°C에서 214시간 동안 수소분위기에서

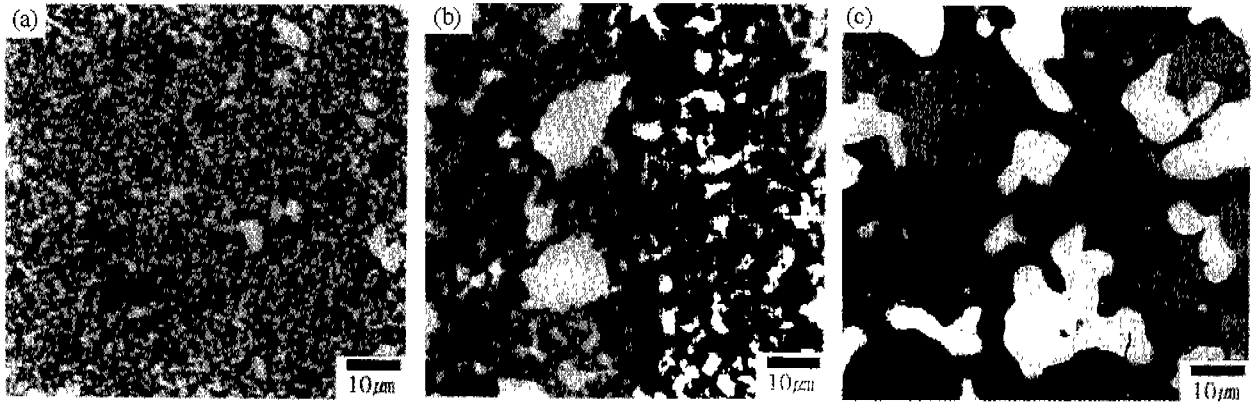


Fig. 4. Optical microscope photographs of Ni-YSZ electrode at 1000°C for 214 h in H₂ atmosphere: (a) TZ8Y, (b) FYT13.0 and (c) calcined-YSZ.

aging 시킨 후의 미세구조 변화를 나타내는 그림이다. TZ8Y를 첨가한 조성은 초기의 Ni 입자가 다른 시편에 비하여 훨씬 미세하여 Ni의 소결이 빠르게 진행 될 것이라고 생각되었지만 실제로 Ni의 입자성장이 거의 일어나지 않았다. 반면에 FYT13.0과 calcined-YSZ를 사용한 경우에는 Ni의 입자 성장이 상당히 진행되었다. 특히 calcined-YSZ를 첨가한 경우는 2시간 환원한 시편에서 관찰되던 Ni 사이의 연결이 대부분 끊어져 있음을 알 수 있다.

이상의 결과들로부터 NiO-YSZ 소결체에서 NiO와 YSZ의 입자크기와 분포가 환원 후 Ni-YSZ에서 Ni와 YSZ의 입자크기와 분포에 그대로 반영되며 NiO 분말과 소결성이 비슷한 TZ8Y 분말을 사용하는 것이 NiO와 YSZ가 각각 연속적인 network을 이루는데 효과적이라고 판단된다. 또한 이렇게 형성된 YSZ의 골격구조는 Ni와 YSZ가 음극층 내에 미세하고 균일하고 분포하게 하는 역할뿐만 아니라 Ni의 입자성장을 억제하는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

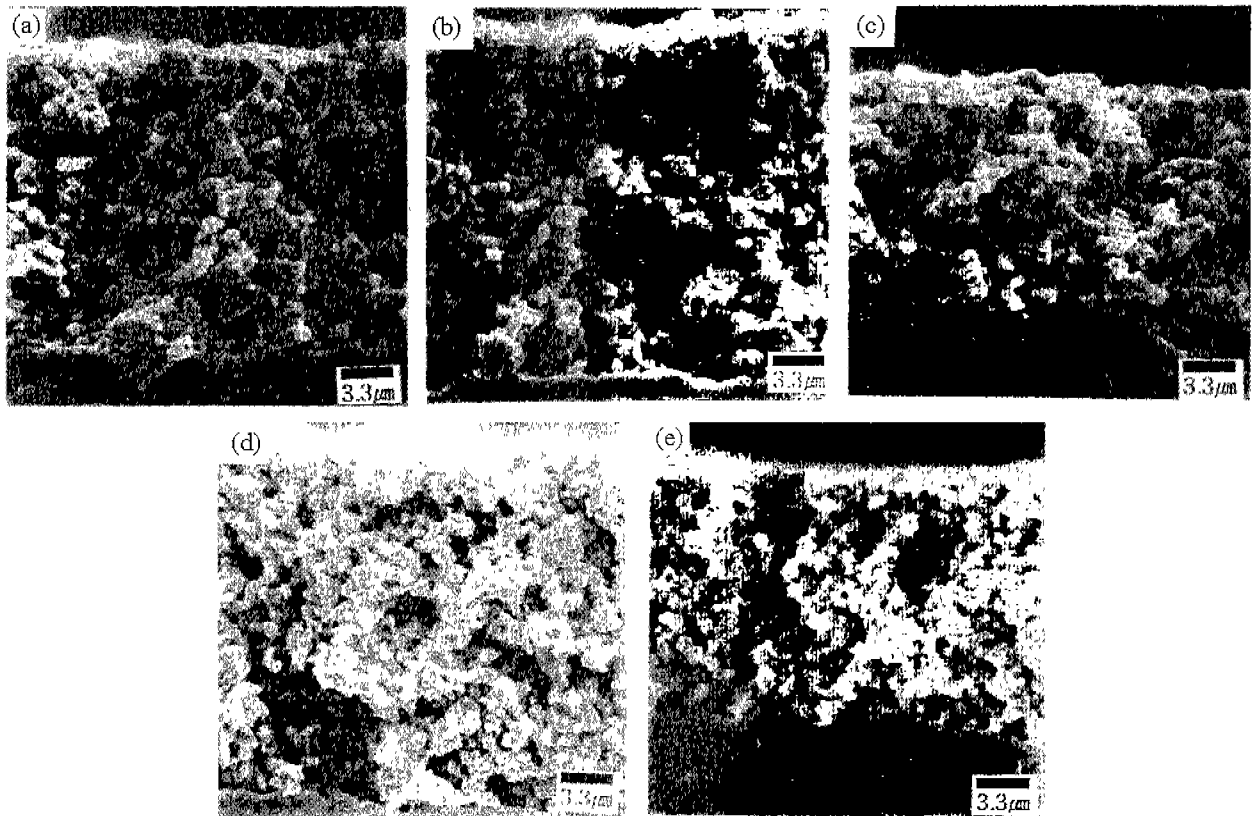


Fig. 5. SEM photographs of Ni-YSZ cermet thick film sintered at 1400°C for 2 h: (a) A-00, (b) A-10 and (c) A-25, (d) A-45 and (e) A-60.

Table 1. Nomination and Composition of NiO-YSZ Mixture for Ni-YSZ Cermet Used for This Study

Nomination	NiO (wt%)	TZ8Y (wt%)	FYT13.0 (wt%)	(Ni/TZ8Y) × 100 (vol%)
A-00	55.80	0	44.2	0
A-10	55.80	7.39	38.81	10
A-25	55.80	22.14	22.06	25
A-45	55.80	19.44	24.76	45
A-60	55.80	44.20	0	60

3.2. 미세 YSZ 분말의 첨가량에 따른 Ni-YSZ 후막의 교류 임피던스 특성 및 미세구조

Fig. 5는 Table 1에 나타낸 조성대로 미세한 YSZ(TZ8Y) 분말과 FYT13.0 분말의 함량비를 변화시키면서 제조한 Ni-YSZ 후막의 과단면 사진이다. 미세한 TZ8Y 분말의 함량이 늘어남에 따라 미세구조가 조밀해지고 입자들간의 연결성이 증가되는 것을 알 수 있다. 특히 TZ8Y가 전혀 첨가되지 않은 A-00 조성과 FYT13.0은 첨가하지 않고 TZ8Y만 첨가한 A-60 조성은 매우 다른 미세구조를 나타내며 이러한 경향은 앞 절에서 설명한 것처럼 YSZ 입자의 크기와 소결성 차이 때문으로 미세한 TZ8Y의 첨가량이 증가함에 따른 Ni의 입성장 억제뿐만 아니라 소결성 증가에 기인한다고 생각된다.

Fig. 6은 A-00~A-60 조성의 음극후막에 대한 교류임피던스 분석결과를 Nyquist plot한 것으로 Fig. 7에서 도시한 것과 같은 $R_1(R_2Q_2)$ 등가회로를 이용하여 분석하여 얻은 변

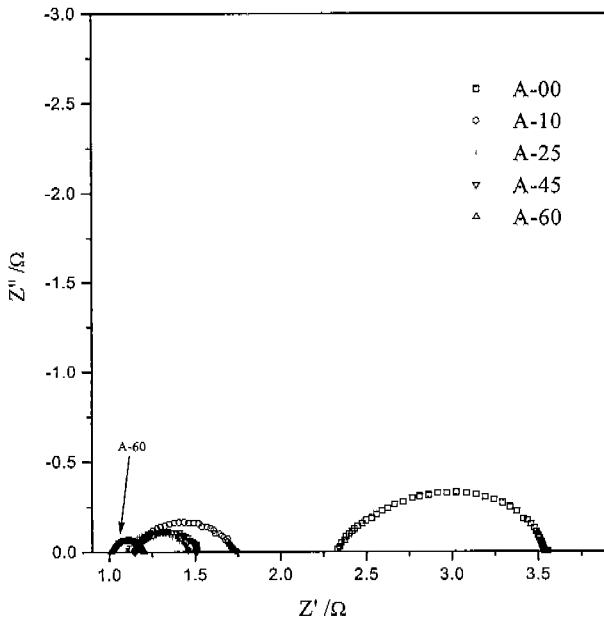


Fig. 6. AC impedance spectra of Ni-YSZ electrode depending on the fine YSZ and coarse YSZ fraction (1000°C, 97% H₂+3% H₂O).

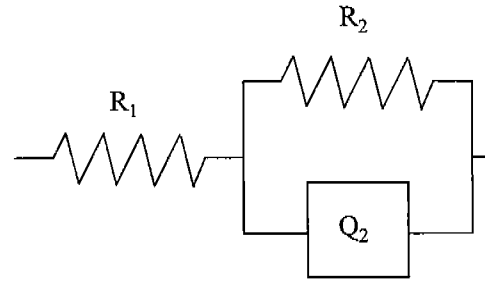


Fig. 7. Equivalent circuit used in the non-linear least squares of the impedance diagrams.

Table 2. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 6

Nomination	R ₁ (Ω cm ²)	R ₂ (Ω cm ²)	Q ₂	
			Y ₀ (F cm ²)	n
A-00	2.24	1.33	6.34 × 10 ⁻³	0.57
A-10	1.12	0.62	5.39 × 10 ⁻³	0.63
A-25	1.07	0.39	4.94 × 10 ⁻³	0.67
A-45	1.13	0.38	5.07 × 10 ⁻³	0.69
A-60	0.99	0.21	12.7 × 10 ⁻³	0.83

수 값들은 Table 2에 나타내었다. ohmic 저항성분인 R₁ 값은 반원이 고주파수 영역에서 실수축과 만나는 지점의 실수부 저항값(Z')으로 고정하고 등가회로 분석을 하였다. 한편 R₂는 저주파수 영역에서 반원이 실수축과 만나는 점에서 R₁ 값을 뺀 값이라고 할 수 있으며 전극의 분극저항에 해당한다. TZ8Y가 첨가되지 않은 A-00 조성은 R₁과 R₂ 값이 모두 다른 조성에 비하여 현저히 큰 것으로 보아 Ni/YSZ 계면형성이 부족할 뿐만 아니라 Ni 사이의 연결성이 좋지 않아 in-plane ohmic 저항이 증가했음을 알 수 있다. 또한 이것은 FYT13.0 분말이 NiO보다 입자크기가 크기 때문에 분말 충전 및 소결 과정에서 NiO의 과대입성장이 많이 발생하고 또한 조대한 YSZ 때문에 후막의 소결이 억제되어 NiO-NiO의 연결이 불충분하기 때문으로 생각된다. 이는 결국 환원후에 전극의 미세 구조에도 영향을 미쳐 전자 전도체인 Ni 간의 연결을 불충분하게 만든다. 한편, TZ8Y를 7.39 wt% 첨가한 A-10 조성의 경우 A-00 조성에 비해 분극저항이 급격히 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이것은 미세한 TZ8Y를 첨가함에 따라 NiO의 입성장이 억제되고 결국 Ni와 YSZ의 상호 연결성이 향상되어 전기화학 반응활성점인 삼상계면(Three Phase Boundary : TPB)이 음극층 전체에 충분히 형성되었기 때문으로 생각된다.

3.3. 소결온도 변화에 따른 음극의 교류임피던스 특성 및 미세 구조

Fig. 8은 가장 우수한 전극특성을 나타낸 A-60 조성의 소

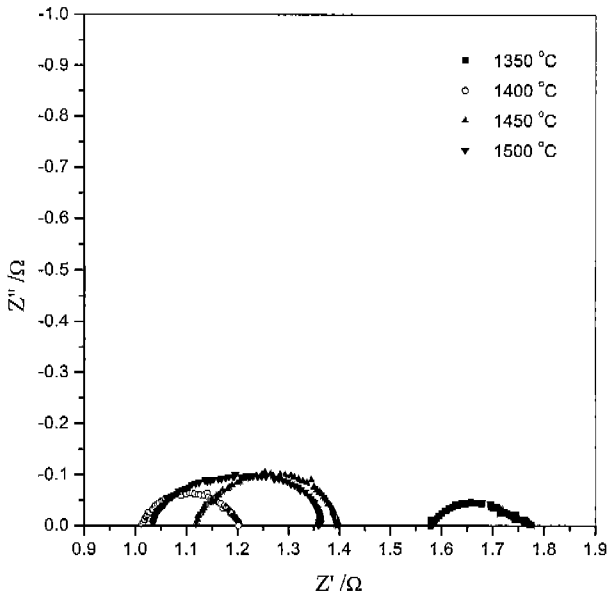


Fig. 8. AC impedance spectra of Ni-YSZ electrode according to the sintering temperature (1000°C, 97% H₂+3% H₂O).

결온도를 1350°C~1500°C 범위에서 변화시킨 시편에 대해 교류임피던스 특성을 측정하여 Nyquist plot으로 나타낸 것이다. 역시 Fig. 7의 등가회로를 이용하여 분석하였으며 그

Table 3. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 8

	R ₁ (Ω cm ²)	R ₂ (Ω cm ²)	Q ₂	
			Y ₀ (Fcm ²)	n
1350°C	1.54	0.23	19.7 × 10 ⁻³	0.54
1400°C	0.99	0.21	12.7 × 10 ⁻³	0.83
1450°C	1.10	0.30	7.45 × 10 ⁻³	0.73
1500°C	1.01	0.35	11.9 × 10 ⁻³	0.68

결과를 Table 3에 정리하였다. 1400°C에서의 R₁과 R₂ 값이 가장 낮은 값을 나타내었다. 1350°C에서 가장 큰 ohmic 저항 값을 나타내었는데 이는 상대적으로 낮은 소결온도에 따라 전자 전도체인 Ni의 연결성이 떨어지기 때문으로 생각된다. 반면에 1450°C나 1500°C의 소결온도에서는 Ni의 소결로 Ni 간의 연결성은 좋아지나 전반적인 전극의 치밀화로 인해 전기화학 반응이 일어나는 Ni/YSZ/Gas의 삼상계면이 감소하여 분극저항 값인 R₂ 값은 증가한 것으로 생각된다. 이러한 사실은 Fig. 9와 Fig. 10에 나타낸 전극의 미세구조 사진으로 알 수 있는데 Fig. 9는 소결온도에 따른 Ni-YSZ 후막의 미세구조를 관찰한 것이고 Fig. 10은 YSZ 망목의 형태를 관찰하기 위해 Ni를 염산으로 에칭하여 YSZ

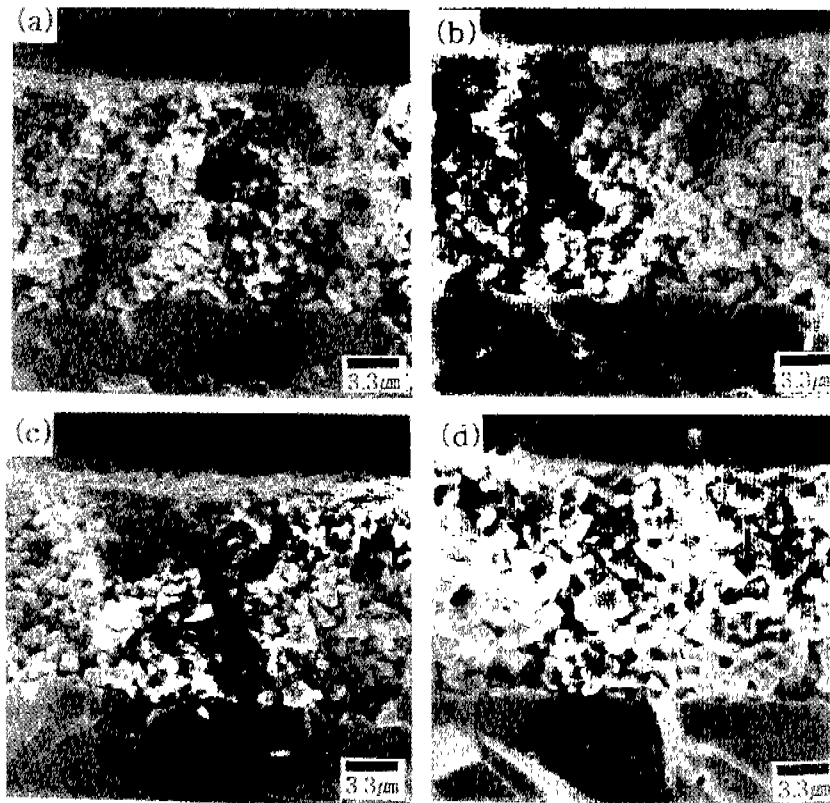


Fig. 9. SEM photographs of Ni-YSZ cermet thick film with sintering temperatures: (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C and (d) 1500°C.

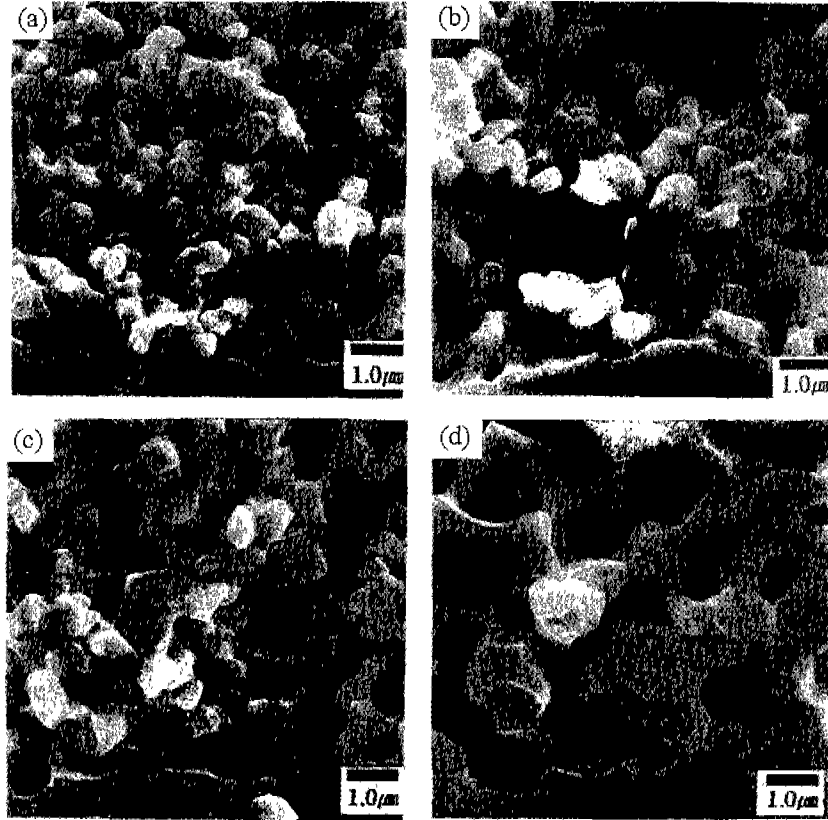


Fig. 10. SEM photographs of YSZ network of Ni-YSZ cermet thick film with sintering temperatures: (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C and (d) 1500°C.

골격만을 관찰한 사진이다. 소결온도가 높아질수록 YSZ의 전극이 치밀해지고 YSZ의 입성장이 활발히 진행되고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Ni-YSZ 복합체 음극에 있어서 0.3~0.6 μm의 미세한 NiO 분말의 경우에는 혼합하는 YSZ 분말의 크기를 NiO 분말의 크기와 비슷한 TZ8Y 분말(0.3 μm)을 사용할 경우에 NiO의 입성장을 억제하는 효과가 가장 크고 환원후 Ni의 입자크기를 미세하게 유지할 수 있는 미세구조를 형성하였다. 또한 TZ8Y 분말과 FYT13.0 분말(2 μm)의 혼합비를 변화시킨 후막의 경우에는 TZ8Y만 첨가한 조성이 가장 낮은 분극 저항을 나타내었다. 이는 미세한 TZ8Y를 첨가함에 따라 NiO의 입성장이 억제되고 결국 Ni와 YSZ의 상호 연결성이 향상되어 전기화학 반응활성점인 삼상 계면이 음극층 전체에 충분히 형성되었기 때문으로 생각된다.

한편, 소결온도에 따른 교류임피던스 특성을 측정한 결과 1400°C에서 소결한 시편이 가장 작은 분극저항을 나타내었다.

REFERENCES

1. M. Cassidy, G. Lindsay and K. Kendall, "The Reduction of Nickel-zirconia Cermet Anodes and the Effects on Supported Thin Electrolytes," *J. Power Sources*, **61**, 189-192 (1996).
2. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke and A. Moropoulou, "Material Characterization in Support of the Development of an Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cell," *J. Mater. Res.*, **12**(6), 1508-1518 (1997).
3. K. Eguchi, Y. Kunisaka, K. Adachi, M. Kayano, K. Sekizawa and H. Arai, "An Effect of Anode Reaction on the Current-Voltage Characteristics of Solid Oxide Fuel Cells," *Chemistry Letters*, 963-964 (1995).
4. S. Primdahl and M. Mogensen, "Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(8), 2827-2833 (1999).
5. 문지웅, 이홍림, 김구대, 김재동, 이해원, "기공 전구체를 이용한 고체 전해질 연료전지의 동시 소성 연구," *요업학회지*, **35**(3), 273-279 (1998).
6. M. Nagata, Y. Itoh and H. Iwahara, "Dependence of Observed Overvoltages on the Positioning of the Reference Electrode on the Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **67**, 215-224 (1994).
7. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Characteristics of Slurry-coated Nickel Zirconia Cermet Anodes

- for Solid Oxide Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 3042-3047 (1990).
8. C. H. Lee, H. Y. Lee and S. M. Oh, "Microstructure and Anodic Properties of Ni/YSZ Cermet in Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **98**, 39-48 (1997).
 9. F. P. F. van Berkel, F. H. Heuveln and J. P. P. Huijsmans, "Status of SOFC Component Development at ECN," pp. 744-51 in Proceedings of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993.
 10. H. Itoh, T. Yamamoto and M. Mori, "Configurational and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(2), 641-646 (1997).
 11. K. B. Alexander, P. F. Becher, S.B. Waters and A. Bleier, "Grain Growth Kinetics in Alumina-zirconia (CeZTA) Composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 939-946 (1994).
 12. A. Kuzjukevics and S. Linderoth, "Interaction of NiO with Yttria-stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **93**, 255-261 (1997).