

## NiO-YSZ 복합전도체의 전기적 특성

박영민 · 최경만

포항공과대학교 재료금속공학과

(1996년 10월 8일 접수)

### Electrical Properties of NiO-YSZ Composites

Young Min Park and Gyeong Man Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Science and Tech.

(Received October 8, 1996)

#### 요 약

교류 임피던스, galvanic cell에 의한 기전력, 산소분압에 따른 전기전도도를 230°C~1000°C 구간에서 측정함으로써 NiO-YSZ 복합체의 전기적 특성을 조사하였다. 고상반응법으로 만든 19개 조성의 NiO-YSZ 복합체 분말을 1600°C에서 4시간 동안 소결하여 시편을 만들었다. 전 조성에 걸쳐 NiO, YSZ외의 다른 상(phase)은 발견되지 않았으며, NiO는 YSZ에 10 mol%, YSZ는 NiO에 1 mol% 미만의 용해도를 가졌다. NiO, YSZ의 함량변화에 따라 300°C에서는 전기전도도는 크게 변화하였으나 온도가 올라갈수록 그 폭은 줄어들었다. 복합체의 분자식을  $x\text{NiO}-(1-x)\text{YSZ}$ 로 나타내면,  $0 \leq x \leq 0.4$ 일 때는 YSZ에 의한 이온전도,  $0.8 < x < 1$ 일 때는 NiO에 의한 전자전도가 일어나며  $0.4 < x < 0.8$ 에서는 혼합전도를 보였다.

#### ABSTRACT

The electrical properties of NiO-YSZ composites were investigated by the measurement of a.c impedance, electromotive force of galvanic cell and oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity between 230°C and 1000°C. Samples of 19 compositions were sintered at 1600°C for 4 h from NiO-YSZ powders made by solid state reaction. No other phase except NiO and YSZ was discovered by XRD and the solubility of NiO in YSZ was less than 10 mol% and that of YSZ in NiO was less than 1 mol%. The large variation of the electrical conductivity with composition at 300°C decreased with increasing temperature. When  $x$  in  $x\text{NiO}-(1-x)\text{YSZ}$  was equal to or less than 0.4, electrical conduction was mostly dependent on ionic charge carriers of YSZ and when  $x$  was equal to or greater than 0.8, the conduction was mostly dependent on electron holes of NiO. Mixed conduction was observed for  $0.4 < x < 0.8$ .

**Key words:** Composite, Electrical conductivity, Galvanic cell, Electromotive force, Oxygen partial pressure

#### 1. 서 론

환경에 대한 관심이 높아지면서 무공해 에너지인 연료전지 개발이 선진국을 중심으로 활발히 진행중이다. 연료전지를 구성하는 것은 크게 전해질, 산소전극, 연료전극, interconnect 등이 있다<sup>1)</sup>. 이 중 전해질로는 일반적으로 Ytria Stabilized Zirconia(YSZ)가 사용되고 있으므로 대부분의 연구자들은 전극과 전해질사이의 분극손실(polarization loss)을 줄이고 전극의 열적, 기계적 특성을 향상시키는데 주력하고 있는 실정이다<sup>2-4)</sup>. 현재 많은 재료들이 고체전해질 연료전지의 전극으로 보고되

고 있으나, 연료전극으로는 Ni-YSZ cermet, 산소전극으로는  $\text{LaMnO}_3$  등 La와 Mn을 주성분으로 하는 페로브스카이트(perovskite) 구조의 산화물이 실제 응용되고 있다<sup>1,2,4-6)</sup>. 산소 전극으로 쓰이는 페로브스카이트 구조의 산화물은 전자에 의하여 전기전도가 이루어지나 고온에서는 산소이온의 이동도가 커지고 산소와의 표면반응에 의한 촉매작용이 증가한다. 따라서 고체전해질 연료전지의 사용온도(약 1000°C)에서 복합 전도체인 페로브스카이트 전극의 경우 산소의 확산이 전극내부와 표면확산에 의해 이루어져야 하나 최근의 연구에 의하면 페로브스카이트 전극에서 산소의 표면확산이 전극내부로의

산소의 확산보다 잘 일어난다고 한다<sup>7-10)</sup>. 그러므로 전극내부로 산소이온의 이동이 잘 일어나는, 즉 산소이온의 전기전도도가 더 큰 물질이 전극재료로 요구된다. 몇몇 연구자들은 페로브스카이트 구조의 산화물(예:  $\text{LaMnO}_3$  등)과 YSZ의 복합체를 고체전해질 연료전지 전극으로 사용하기도 하였다<sup>8,11)</sup>. 그 결과 YSZ의 전기전도도가 높을수록(즉  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 8 mol% 가까이 첨가될수록) 분극 손실이 감소하였다. 이는 순수한 이온 또는 전자전도체보다 혼합 전도체가 고체전해질 연료전지전극으로 유리하다는 것을 보여주는 증거이다. 그러나 La를 포함하는 페로브스카이트 구조의 산화물은 YSZ와 반응하여 전기전도를 방해하는  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 형성한다<sup>8,11)</sup>. 앞에서 설명한 바와 같이 고체 전해질 고체전해질 연료전지의 전극재료로는 순수한 이온 또는 전자 전도체보다 혼합 전도체(mixed ionic electronic conductor)가 유리하므로 이온 전도체와 전자 전도체의 복합 전도체의 사용가능성이 제기된다. 그러나 전극이 사용되는 산화 또는 환원 분위기에서 조건에 맞는 전극재료의 종류는 몇 가지로 제한되므로 재료의 성질을 제어하기 힘든 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 전자 전도체와 이온 전도체의 복합체의 전기적 특성에 대해 알아보았다. NiO와 YSZ는 소결온도가 비슷하여 복합체로 만들기에 유리하고, 열역학적으로 안정하며 각각 많은 연구자들에 의해 연구된 물질이므로 NiO-YSZ 복합체를 실험대상 물질로 삼았다<sup>12-14)</sup>. NiO-YSZ 복합체는 또한 환원될 경우 Ni-YSZ 복합체로 고체전해질 연료전지의 연료측 전극(음극)으로 사용되고 있다. NiO와 YSZ는 800~1000°C 범위에서 전기저항이 유사하므로 복합체의 조성에 따른 전기저항 측정에 유리한 점을 가지고 있다. 또 NiO와 YSZ복합체는 NiO가 고체전해질 연료전지 산소전극 사용조건( $P_{\text{O}_2} \geq 0.21$ ,  $T \geq 800^\circ\text{C}$ )에서 p-type 전도체이므로 NiO-YSZ의 복합체는 일단 고체전해질 연료전지 산소전극으로의 사용가능성이 있다. 그러나 고체전해질 연료전지의 전극특성을 측정하기 위해서는 bulk상태가 아닌 YSZ기판위에 screen print법으로 후막을 입혀 전극의 분극손실 등을 측정하여야 하므로 향후 측정할 예정이며 본 실험에서는 복합체의 전기적 특성에 초점을 맞추었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

시편의 조성이  $x\text{NiO}-(1-x)\text{YSZ}$ (8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{ZrO}_2$ ),  $x=0.0\sim 1.0$ 이 되도록 19 종류의 분말을 제조하였다. NiO-YSZ복합체의 제조를 위하여 NiO(고순도 화학,

99.9%)와 TZ8Y(tosho, 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{ZrO}_2$ )를 증류수와 약간의 암모니아수를 매개로 하여 24시간동안 YSZ ball을 사용하여 습식 볼 밀링(ball milling)하였다. 암모니아수를 넣어준 이유는 pH를 조절하여 두 분말의 zeta potential을 변화시켜, 혼합되는 과정에서 응집체(agglomerate)의 생성을 막기 위함이었다. 볼 밀링후 건조, 분쇄 공정을 거쳐 승온 및 냉각 속도를 3°C/min으로 하여 800°C에서 5시간 하소(calcination)하였다. NiO를 상당량( $x=0.3$  이상) 함유한 YSZ는 하소전 회색에서 하소후 옅은 녹색으로 변하였다. 하소후 직경 10 mm 및 20 mm의 원형 die에서 약 150 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 원반(disc)형태로 성형한 후 2000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉간 가압 성형(CIP)하였다. 직경 10 mm 주형(die)에서 성형한 시편은 교류 2단자 측정용으로, 20 mm die에서 얻은 시편은 직류 4단자 측정용으로 사용하였다. 성형이 끝난 시편은 분당 3°C의 속도로 1600°C까지 승온하여 4시간 동안 유지한 후 3°C/min의 속도로 냉각시켰다. 소결된 시편의 표면을 연마지(#1200)로 연마한 후 증류수에서 12시간동안 끓여서 아르키메데스방법으로 밀도를 측정하였고, 시편의 상(phase)은 XRD(X-ray diffraction, Rigaku D/max 3B)을 이용하여 확인하였으며, 상 분석이 끝난 시편은 Pt-paste(Engelhard 6082)를 시편의 표면에 붓으로 발라 1000°C에서 20분 동안 열처리하였다. 미세 구조는 SEM(Scanning electron microscopy, Hitachi S-570)을 이용하여 관찰하였다.

### 2.2. 측정조건

복합체에는 여러 가지 저항성분이 존재하므로 각각의 저항성분들의 분석을 위해 교류 임피던스를 측정하였다. Impedance gain phase analyzer(Schulemberger model SI1260)을 이용하여 0.01 Hz-5 MHz까지 LF Impedance analyzer(Hewlett-packard model 4192A)를 이용하여 5 Hz-13MHz 범위에서 교류 임피던스를 측정하였다. 건조 공기분위기에서 600°C부터 3°C/min의 속도로 냉각하면서 25°C간격으로 측정하였다. 고온(600~1000°C)에서의 전기전도도를 측정하기 위해 건조 공기 분위기에서 1000°C부터 3°C/min의 속도로 냉각하면서 25°C간격으로 측정하였다. Current source(Keithley model 220)로 전류를 흘려주고 nanovoltmeter(Keithley model 181)로 전압 강하를 측정하였다. NiO-YSZ 복합체는 각각의 charge carrier인 정공과 산소 vacancy에 의한 전기 전도가 동시에 일어날 것으로 예상되었으므로 각각을 분리하기 위해 산소분압에 의한 전기전도도의 변화와 galvanic cell을 만들어 EMF 측정을 하였다. 산소분압에 따른

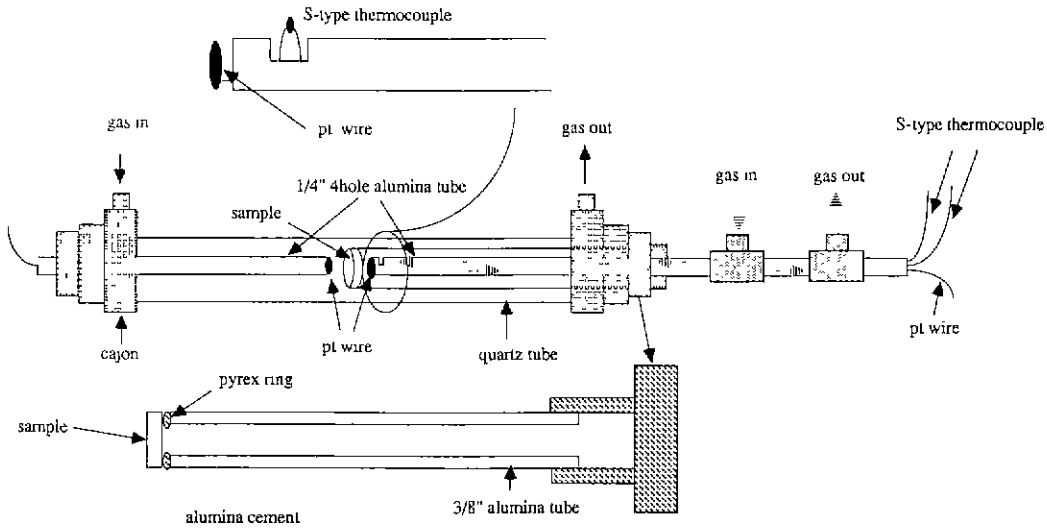


Fig. 1. Schematic diagram of Galvanic cell for electromotive force measurement.

전기전도도 측정은 4-probe DC 측정용 시편을 1000°C에서 산소분압을 10<sup>-4</sup>-1 atm 까지 변화시키면서 측정하였다. 산소분압을 바꾸어 준 후 시간에 따른 전기전도도의 변화를 측정하면서 더 이상 전기전도도가 변화되지 않을 때의 전기전도도를 취하였다.

기체 혼합을 위해 사용한 장치는 Mass flow controller (Unit Instrument model No. UFC1500A, UFC1501A)와 Read out Power Supply(URS-100-5 model)이었다. 산소분압 조절을 위해 Ar(99.99%)와 O<sub>2</sub>(99.99%)를 혼합하여 사용하였고, 혼합장치를 거친 가스를 시편이 들어있는 석영관을 통해 zirconia산소 센서를 지나게 하였다. 이때 산소 센서쪽의 온도는 800°C로 유지시켰다. 그리고 센서 양쪽의 분압차이에 의해 생긴 기전력을 System DMM (Keithley model 196)으로 측정하여 산소분압을 계산하였다. Ionic transference number(t<sub>i</sub>)를 측정하기 위해 Fig. 1과 같이 Galvanic cell을 만들었다. 시편 양쪽의 가스가 섞이지 않도록 알루미늄 튜브와 pyrex ring으로 gas sealing한 다음, 한 쪽에는 건조공기를 다른 한쪽에는 산소를 흘려주면서 EMF(electromotive force)가 평형상태를 이루었을때 측정하였다. 이때 산소분압은 Zirconia 산소 센서를 이용하여 측정하였다. 그리고 식 (1)을 이용하면 t<sub>i</sub>를 구할 수 있고 시편 양쪽의 분압을 같은 조건으로 한 다음 전체 저항을 측정하여 t<sub>i</sub>와 전체저항값으로부터 σ<sub>i</sub>, σ<sub>el</sub>을 구할 수 있다. 그러나 이 실험들은 결합의 확산이 필요하므로 800°C이상의 고온이 요구된다.

$$EMF = t_i \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2 1}}{P_{O_2 2}} \quad (1)$$

### 3. 결 과

#### 3.1. 조성에 따른 상(phase), 미세구조의 변화

Fig. 2는 조성에 따른 결정입자크기의 변화이다. 순수한 YSZ와 NiO의 소결시편의 평균 입자크기는 각각 12 μm, 15 μm이었다. YSZ에 NiO를 첨가할때 2 mol% NiO까지 입자크기가 증가하다가 더이상 첨가되면 감소하였고(Fig. 2(a)), NiO에 YSZ를 첨가할때는 1 mol% YSZ까지 입자크기는 23 m까지 증가하다가 YSZ함량이 늘어남에 따라 감소하였다(Fig. 2(b)). 밀도측정 결과 불 밀링을 하지않은 NiO의 소결체는 상대밀도가 이론밀도 대비 74% 밖에 되지 않았으나 불 밀링후 밀도는 92%로 증가하였다. 그리고 NiO에 YSZ가 1mol% 정도만 첨가되어도 상대 밀도는 98% 이상이었다. NiO를 첨가하지 않은 YSZ의 상대밀도는 99% 이상이었다.

XRD분석 결과 YSZ에 10 mol%의 NiO가 첨가되면 NiO에 의한 peak이 보이고, NiO에는 YSZ가 1 mol%만 첨가되어도 YSZ에 의한 peak을 발견할 수 있었다.(Fig. 3 (a)) 그리고 전 조성에 걸쳐서 YSZ, NiO외의 다른 peak은 관찰되지 않았다. 소결한 시편을 분쇄한 후 annealing하여 X-선 회절 분석하여 각 조성에서 격자상수를 구하여 본 결과, NiO를 10 mol% 첨가할 때까지 격자상수가 감

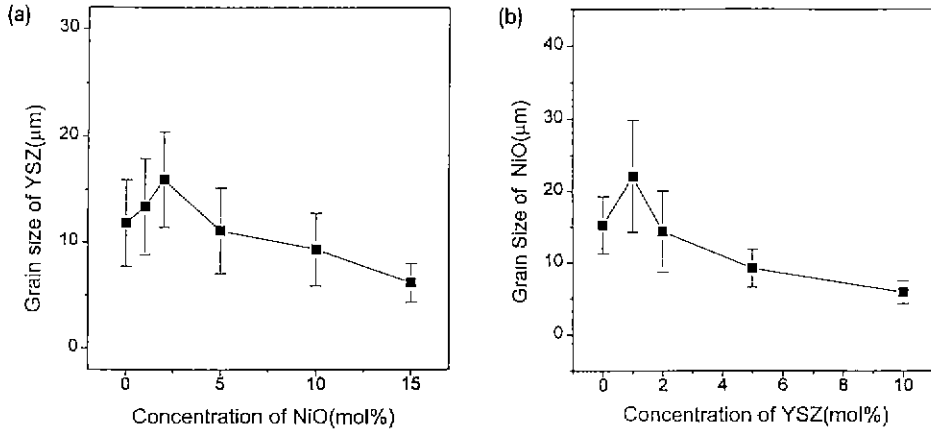


Fig. 2. Composition dependence of grain size of YSZ-NiO composite.  
(a) YSZ-rich region (b) NiO-rich region.

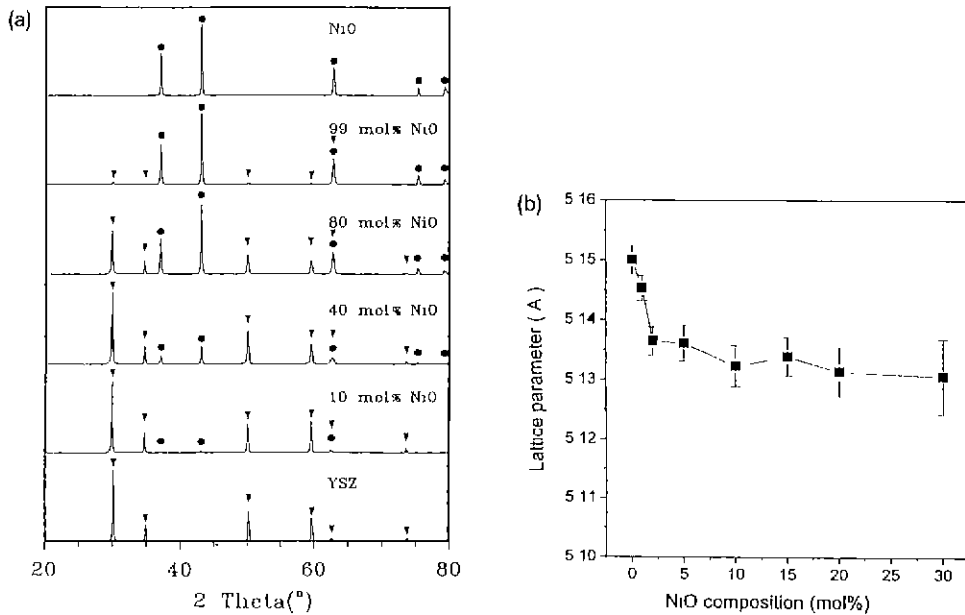


Fig. 3. (a) X-ray diffraction patterns of NiO-YSZ composite.  
(b) NiO composition dependence of lattice parameter of YSZ.

소하다가 그 이상 첨가되면 거의 일정하였다<sup>11)</sup>(Fig. 3(b)). 소결한 시편을 분쇄 후 annealing한 이유는 분쇄시 시편이 받을 stress를 고온에서 풀어주기 위함이었다.

### 3.2. 조성에 따른 전기전도도의 변화

Fig. 4는 대표적인 몇개의 교류 임피던스 패턴을 나타낸 것이다. 여기서 입자(grain)와 입계(grain boundary)의 저항값과 유전상수를 구하였다. 조성에 따라 저항성분

들에 의한 반원이 뚜렷이 나타나는 것과 저항성분들의 시상수(time constant)가 비슷하여 반원이 겹쳐 나타나는 경우가 있었다. 입자와 입계의 분리는 기하학적인 curve fitting을 하였고 반원의 peak으로부터 유전상수를 취하여 입자 또는 입계임을 확인하였다. Fig. 5는 임피던스 패턴으로부터 분리한 고주파 영역의 반원(high frequency semi-circle)의 전기전도도를 나타낸 것이다. 고주파 반원의 전기전도도는 NiO를 YSZ에 첨가할 때 NiO 10

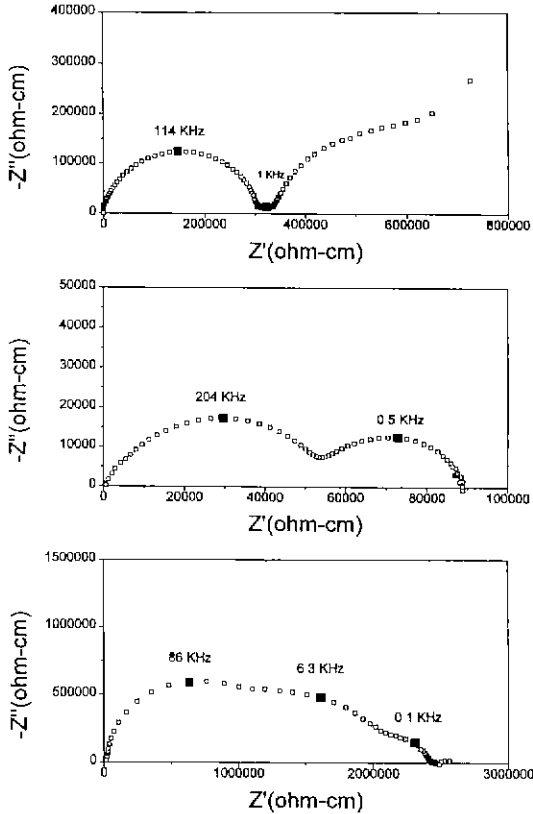


Fig. 4. Impedance patterns measured at different temperatures. (a) YSZ (8 mol%  $Y_2O_3$  doped  $ZrO_2$ ), 290°C (b) 50 mol% YSZ-50 mol% NiO, 290°C (c) 2 mol% YSZ-98 mol% NiO, 126°C

mol%까지 감소하다가 더이상 첨가되면 증가하였다. YSZ를 NiO에 첨가할 경우 고주파 반원에 의한 전기전도도는 YSZ가 5 mol% 첨가될 때까지는 증가하다가 더 이상 첨가되면 감소하였다. Fig. 6은 4-probe DC법(Fig. 6(a))과 2-probe AC법(Fig. 6(b))으로 측정된 조성에 따른 복합체 전체의 전기전도도이다. NiO함량을 증가시키면 10 mol% 첨가될 때까지 전기전도도는 약 1 order 정도 감소하나 그 이상 첨가되면 점차 증가하였다. 그러나 온도가 올라갈수록 증가폭이 감소하여 600°C 이상에서는 NiO를 10~90 mol% 함유한 복합체의 전기전도도는 거의 차이를 보여주지 못했다. NiO-YSZ복합체는 정공(hole)과 산소 vacancy에 의해 전기전도가 일어나는 복합전도체이므로, 조성에 따라 정공과 산소 vacancy가 전기전도에 기여하는 정도를 알아보기 위해 Galvanic cell의 EMF측정과 산소분압에 따른 전기전도도를 측정하였다. Fig. 7(a)는 50 mol% NiO를 함유한 복합체의 온도에 따른 EMF를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 EMF 이론치는 직선적으로 증가하지만 실험치는 곡선에 가까운 모양을 보이며 온도가 증가함에 따라 증가되는 폭이 작아졌다. 그러나 NiO를 0~40 mol% 함유한 시편의 EMF값은 이론치와 거의 같은 값을 가지며 직선적으로 증가하였다. Fig. 7(b)는 조성이 다른 시편들의 EMF값으로부터 얻은 900°C에서의 조성에 따른  $t_{ionic}$ (ionic transference number)의 변화이다. NiO의 함량이 50 mol%일 때  $t_{ionic}$ 는 감소하기 시작하여 70 mol%까지 급격한 감소를 보였다. NiO를 80 mol% 이상 함유한 시편의 경우에는 안정적인 EMF값을 얻을 수 없었다. 그러나

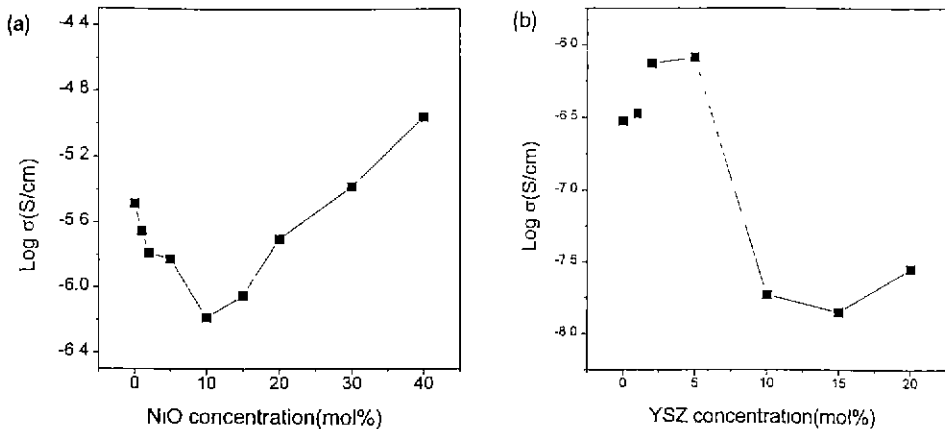


Fig. 5. Composition dependence of electrical conductivity extracted from the semicircles located at high frequency of impedance patterns. (a) YSZ-rich region at 230°C (b) NiO-rich region at 130°C.

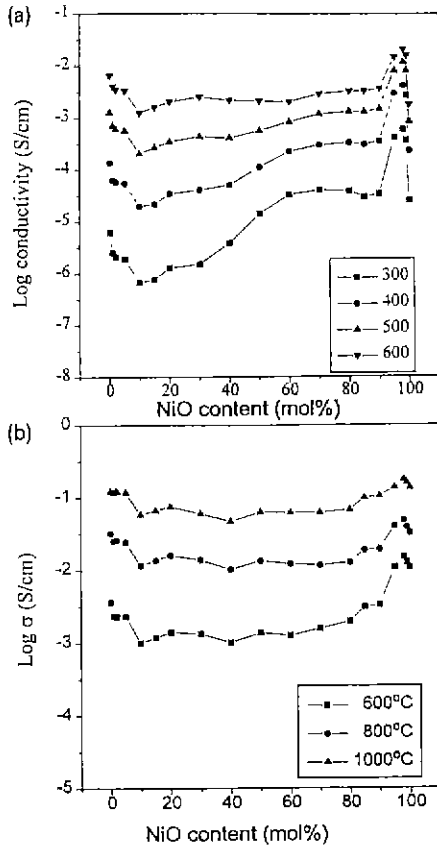


Fig. 6. Composition dependence of total conductivity measured by (a) 2-probe a.c. measurement (b) 4-probe d.c. measurement

Fig. 7(b)에 나타난 그래프의 추세로 보아 NiO를 80 mol% 함유한 시편의  $t_i$ 는 거의 0에 근접하는 것으로 생각된다.

Fig. 8에 1010°C에서의 산소분압에 따른 전기전도도 변화를 나타내었다. NiO를 40 mol% 함유한 복합체는 산소분압에 따른 전기전도도의 변화가 거의 없으나 NiO의 양이 증가할수록  $\log \sigma - \log P_{O_2}$  그래프의 기울기가 증가하다가 NiO를 80 mol% 이상 함유한 시편의 경우 그래프의 기울기가 약 1/4였다.

#### 4. 고 찰

NiO와 YSZ는 각각 전형적인 전자전도체와 이온전도체이며 소결온도도 비슷하여 복합체로 만들기 유리하였으므로 전자전도체-이온전도체 복합체의 기본조성으로 결정하였다. XRD 패턴과 조성에 따른 격자상수의 변화

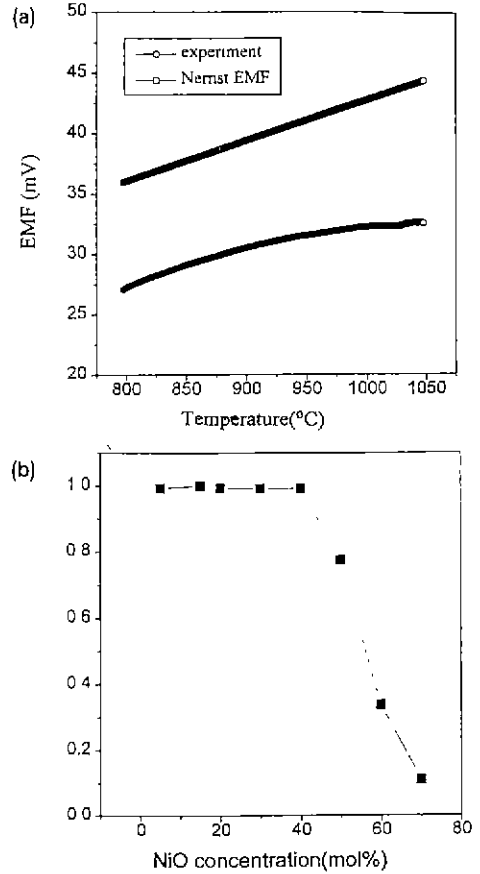


Fig. 7. Galvanic cell measurements show (a) Temperature dependence of EMF of 50 mol% NiO-50 mol% YSZ sample. (b) Composition dependence of ionic transference number at 900°C.

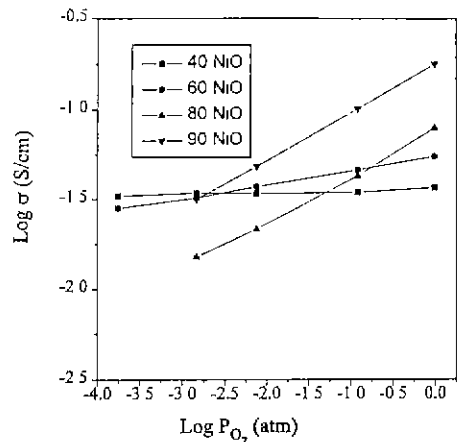


Fig. 8. Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivities at 1010°C.

로부터 NiO의 YSZ에 대한 용해도는 10 mol% 미만(5 mol% < 용해도 < 10 mol%)임을 알 수 있었다. 따라서 NiO가 10 mol% 미만 YSZ에 첨가되면 Ni doped YSZ 단일상이 존재하고, 10 mol% 이상 첨가되면 NiO와 Ni doped YSZ의 복합상이 존재하게 된다.

#### 4.1. 조성에 따른 전하의 변화

NiO는 소결온도(1600°C)에서  $Y_2O_3$ 에 대한 용해도가 거의 없다고 알려져 있고 X-선 회절분석시  $Y_2O_3$ 에 의한 peak를 발견할 수 없었으므로  $Ni^{2+}$ 는  $Zr^{4+}$ 를 치환하는 것으로 생각되었다<sup>15)</sup>. 원자반경이  $Zr^{4+}$ ( $r=0.72 \text{ \AA}$ )보다 작은  $Ni^{2+}$ ( $r=0.69 \text{ \AA}$ )이  $Zr^{4+}$ 를 치환하여 격자상수를 줄여주기 때문이다.

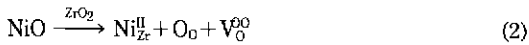


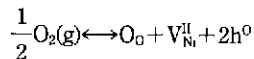
Fig. 4의 임피던스 패턴에서 보면 YSZ에서는 low frequency spike가 보이나 NiO를 50, 98 mol% 함유한 시편에서는 low frequency spike가 나타나지 않는다. Low frequency spike는 산소 이온 전도체에서 전극을 통한 산소의 이동이 있을 때 관찰되는 것이므로, low frequency spike가 없다는 것은 특정조건에서 산소 vacancy에 의한 전기전도가 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 Fig. 7에서 NiO를 50 mol% 함유한 시편이  $t_1 > 0$ 인 것은 다음과 같은 이유 때문이다. 교류 임피던스가 측정된 온도(290°C, 126°C)에서는 산소이온이 전기전도에 관여하지 못하지만 YSZ의 전기전도도 활성화 에너지는 약 1.0 eV로 NiO의 약 0.8 eV보다 크기 때문에 온도가 증가하면 전기전도도의 증가폭은 커지게 된다. 따라서 EMF 측정온도에서는 YSZ의 전기전도도가 NiO의 전기전도도와 비슷해져서 산소 vacancy에 의한 전기전도가 일어나게 된다. 300°C에서 NiO의 함량증가에 따라 증가하던 전기전도도는 600°C 이상에서는 거의 변하지 않는 것도 위에서 설명한 것과 같은 이유이다. 이 결과로부터 고체전해질 연료전지 사용온도인 1000°C에서는 NiO의 첨가가 전체 전기전도도를 크게 변화시키지 않음을 알 수 있었다. YSZ를 NiO 또는 NiO를 YSZ에 첨가할 때 입자의 전기전도도는 감소하기 시작하였다.(Fig. 5) NiO의 YSZ에 대한 용해도는 10 mol% 미만이므로 NiO를 10 mol% 첨가할 때까지 전기전도도가 감소하는 것은  $Y_2O_3$ , CaO의 과량 첨가에서와 마찬가지로 식 (2), (3)과 같이 Ni가 Zr을 치환하여 생긴 산소 vacancy가 associate를 만들어 움직일 수 있는 산소 vacancy의 양을 줄여주기 때문인 것으로 생각된다(Fig. 5(a), 230°C). 산소

vacancy와 Zr을 치환한 금속이온의 결합체(associate)는 상온에서 500~600°C까지 안정하다고 알려져 있다<sup>16)</sup>



#### 4.2. 시편 저항의 구성 성분

Fig. 7의 이온 나뉠수로 부터 NiO를 0~40 mol% 함유한 시편의 전기전도는 YSZ에 의해서만 일어나며 NiO에 의한 관투(percolation)가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 그러나 YSZ에 첨가되는 NiO의 양이 증가하여 NiO를 50~70 mol% 함유한 시편에서는  $0 < t_1 < 1$ 이므로 NiO에 의한 관투현상이 일어났음을 알 수 있고 NiO의 함량이 80 mol% 이상일 때는 YSZ에 의한 3차원적인 연결이 끊어지는 것으로 보인다. NiO의 함량이 80~100 mol%일 때 산소분압에 따른 전기전도도 변화의 기울기는 YSZ함량에 관계없이 1/4이었다(Fig. 8). 이는 알려진 대로 다음식으로 설명될 수 있다.



$$p = K^{1/2} [V_N^{II}]^{-1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

High  $P_{O_2}$ 에서 위의 반응이 일어나는데 Ni vacancy가 acceptor에 의해 고정되어 상수가 되기 때문에 electron hole농도  $p$ 는  $P_{O_2}^{1/4}$ 에 비례하며, 1010°C에서 hole mobility의 activation energy가 없기 때문에 전기전도도 또한  $P_{O_2}^{1/4}$ 에 비례하게 된다. 원료분말의 순도가 99.9%이므로 불순물이 acceptor로 작용할 여지가 충분히 있다. 불릴링을 하지 않고 제조한 시편의 경우에도 산소분압에 따른 전기전도도의 변화 기울기는 약 1/4였다.

YSZ를 0~20 mol% 함유한 시편에서 YSZ의 첨가가 산소분압에 따른 전기전도도에 미치는 영향은 거의 없으나 YSZ의 함량이 늘어날수록 큰 변화를 나타내었다.

전기적 특성이 다른 두 물질이 복합체가 될 때 등가 회로로 표현하면 직렬, 병렬 또는 직렬-병렬연결로 나타낼 수 있다. Fig. 9에 저항성분만을 고려한 직렬, 병렬, 직렬-병렬연결의 등가회로를 나타내었다. 산소 분압 실험이 행해지는 1000°C 이상의 고온에서 계면은 전체 저항에 기여하지 못하므로 입자의 저항만을 고려하였다. A.C. 측정결과로도 계면에 의해 나타나는 임피던스 반원은 온도가 올라갈수록 급격히 감소하여 1000°C 부근에서는 거의 소멸되었다.

High  $P_{O_2}$  영역( $P_{O_2} \geq 10^{-4}$  atm)만을 고려하면, 병렬연결에서

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &= \sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}} \\ &= \sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4} \end{aligned}$$

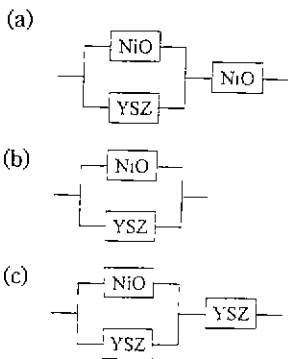
since  $\sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4} \gg \sigma_{\text{YSZ}}$

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}$$

직렬 연결에서는

$$\frac{1}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{YSZ}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{NiO}}}$$

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\sigma_{\text{YSZ}} \sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}}{\sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}}$$



**Fig. 9.** Three equivalent circuits showing connectivity of YSZ-NiO ceramic composite as a function of NiO content. The only resistivities of grain were considered. A tetragon represents resistor. (a) Electronic conduction region ( $0.8 \leq x \leq 1$ ) (b) Mixed conduction region ( $0.4 < x < 0.8$ ) (c) Ionic conduction region ( $0 \leq x \leq 0.4$ ).

since  $\sigma_{\text{NiO}}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4} \gg \sigma_{\text{YSZ}}$

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \sigma_{\text{YSZ}}$$

직렬-병렬 연결에서는

$$\frac{1}{\sigma_{\text{tot}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}_1}} + \frac{1}{\sigma_{\text{NiO}_2}}$$

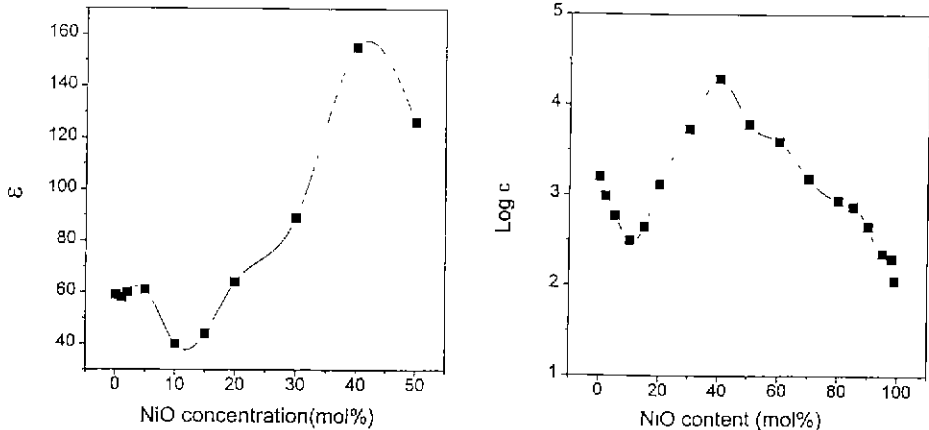
$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{(\sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}_1}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}) \sigma_{\text{NiO}_2}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}}{\sigma_{\text{YSZ}} + \sigma_{\text{NiO}_1}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_{\text{NiO}_2}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4}}$$

since  $\sigma_{\text{NiO}_1}^0 P_{\text{O}_2}^{1/4} \gg \sigma_{\text{YSZ}}$

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{\sigma_{\text{NiO}_1}^0 \sigma_{\text{NiO}_2}^0}{\sigma_{\text{NiO}_1}^0 + \sigma_{\text{NiO}_2}^0} P_{\text{O}_2}^{1/4}$$

본 실험에서  $\sigma_{\text{NiO}} \gg \sigma_{\text{YSZ}}$ , 즉 NiO rich 영역에서  $\log \sigma - \log P_{\text{O}_2}$  그래프의 기울기가 1/4 이므로 등가회로는 YSZ와 NiO가 병렬 또는 직렬-병렬 연결임을 알 수 있다. 즉 NiO가 관투(percolate)하고 있음을 알 수 있다.

EMF 측정결과  $t \approx 0$ 인 영역에서는 YSZ에 의한 관투가 일어나지 않았으므로 등가회로는 YSZ와 NiO의 직렬-병렬 연결(Fig. 9(a))로 표현되며  $t \approx 1$ 인 영역에서도 NiO에 의한 관투가 일어나지 않았으므로 등가회로는 Fig. 9(c)와 같이 표현된다. 정공과 산소이온에 의해 복합전도가 일어나는 영역( $0.4 < x < 0.8$ )에서는 NiO와 YSZ에 의한 3차원적인 연결이 각각 존재하므로 등가회로는 병렬연결로 표현된다.(Fig. 9(b)) Beekmans와 Heyne은 YSZ와 어떤 이차상이 직렬로 연결되어 있을때 이차상의 산소 이온 확산계수가 YSZ보다 작으면 oxygen potential drop이 일어나 EMF는 이론적인 값(식 (1))보다 작은 값을 가



**Fig. 10.** Composition dependence of the dielectric constant extracted from high frequency semicircles of impedance patterns.



지며, 평형상태에 도달하기까지 3~4시간이 걸린다고 하였으나 본실험에서는 그보다 훨씬 짧은 시간(5분 이내, MFC로부터 시편까지 가스가 도달하는 데 걸리는 시간)에 평형에 도달하였다<sup>17)</sup>. 따라서 EMF 측정으로도 YSZ-NiO가 병렬, 직렬-병렬연결(Fig. 9(c))임을 알 수 있었다.

Fig. 10은 조성에 따른 고주파 반원의 유전상수의 변화이다. NiO가 5 mol% 첨가될 때까지 유전상수가 거의 일정하였으나 10~15 mol% NiO를 함유한 시편의 유전상수는 40정도로 감소하다가 20 mol% 이상의 NiO가 첨가되면 다시 증가하기 시작하였다. NiO입자의 유전상수는 6정도이므로 10~15 mol% NiO를 함유한 시편의 고주파 반원에서의 유전상수가 감소하는 것은 고주파 반원이 YSZ입자와 석출된 NiO입자에 의해 나타나기 때문인 것으로 생각되며, NiO를 20 mol% 이상 첨가할 때 유전상수가 다시 증가하는 것은 고주파 반원이 NiO, YSZ 입자와 NiO/NiO입계(NiO입자 사이의 계면)에 의해 나타나기 때문인 것으로 보인다. 순수한 NiO에서 NiO/NiO계면의 유전상수는 11정도이나 YSZ가 첨가되어 시편의 밀도가 증가하면 100 이상까지 증가하였다. 이는 YSZ가 입계에 분포되어 입계의 capacitance가 커져 유전상수가 증가하는 것과 같은 효과를 보여주기 때문인 것 같다. NiO를 20~50 mol% 함유한 시편의 high frequency semicircle의 peak에서의 유전상수는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 그 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. High frequency semicircle은 time constant가 비슷한 둘 이상의 저항요소가 결합되어 나타난 것으로 이들 저항요소의 activation energy가 다를 경우 온도의 증가에 따라 저항값의 변화폭이 달라지기 때문에 peak에서의 유전상수가 온도에 따라 달라질 수 있다. EMF가 온도 증가에 따라 곡선 모양을 하고 있는 이유도 NiO와 YSZ의 전기전도도 활성화 에너지 차이 때문이다. 두 물질의 전기전도도 활성화 에너지가 같다면 EMF값이 이론치보다 작더라도 온도 증가에 따라 곡선이 아닌 직선 모양의 변화를 보였을 것이다. Fig. 4의 a.c. 임피던스 패턴들을 보면, NiO에 YSZ가 첨가되기 시작하면 저주파에 조그만 반원이 생성되기 시작한다(Fig. 4(c)). YSZ 1 mol% 첨가에도 저주파 반원이 나타나는데 이는 NiO-NiO계면에 YSZ가 분포되어 유전상수 값이 커진 것으로 볼 수 있으며, YSZ첨가 시편의 유전상수가 큰 것으로 부터 추정할 수 있다. 따라서 YSZ 다량 첨가시는 YSZ-NiO계면 기여가 커질 가능성이 있다. Fig. 4에서 반원의 peak에서의 유전상수는 첨가되는 YSZ의 양이 증가할수록 커지고 있다. 이 저주파(0.1 KHz) 반원은 YSZ-NiO계면(NiO입자와 YSZ입자 사이의 계면)에 의해

생긴 것으로 보인다. YSZ를 소량 첨가한 시편에서는 나타나지 않으므로 NiO 입자, NiO-NiO 입계에 의한 것은 아니며, YSZ 입자의 유전상수라고 보기에는 값이 클 뿐 아니라 YSZ-YSZ 입계는 YSZ를 1 mol% 함유한 시편에서 나타날 수 없기 때문이다. 미세 구조 관찰로도 1 mol% YSZ를 함유한 시편에서 YSZ-YSZ 입계를 찾을 수 없었다. 그리고 YSZ가 NiO에 1 mol% 미만으로 고용되므로 YSZ 입자와 YSZ-NiO 입계가 전체 저항에 기여할 수 있다. YSZ의 첨가량이 커질수록 YSZ-NiO 계면의 양이 늘어나고, 따라서 유전상수도 증가하는 것처럼 보인다. 조성이 다른 시편들의 저주파 반원에서의 유전상수는 NiO를 40~50 mol% 함유한 시편에서 최대 값을 보이는, 가운데가 볼록한 모양이 된다. 이 조성은 YSZ와 NiO의 입자크기를 고려할때 NiO/YSZ계면이 가장 많을 것으로 예상되는 조성이므로 NiO와 YSZ가 함께 존재할때 NiO/YSZ계면은 임피던스 패턴의 저주파 반원에 기여하는 것으로 보인다. NiO에 YSZ가 1~5 mol% 첨가되면 임피던스 패턴상에 세개의 반원이 나타난다(Fig. 4(c)). 그 중 두번째 반원의 유전상수는 YSZ의 함량이 증가할수록 커지는데, 이는 YSZ가 첨가되면 NiO-NiO 입계에 YSZ가 분포되어 capacitance가 증가하므로 유전상수가 증가하는 것처럼 보이는 것으로 생각된다. 1 mol% YSZ를 함유한 시편의 임피던스 패턴에서도 세개의 반원이 나타나는데, 첨가된 YSZ의 양이 매우작아 YSZ 입자 또는 YSZ 입계에 의한 반원은 아니므로 두번째

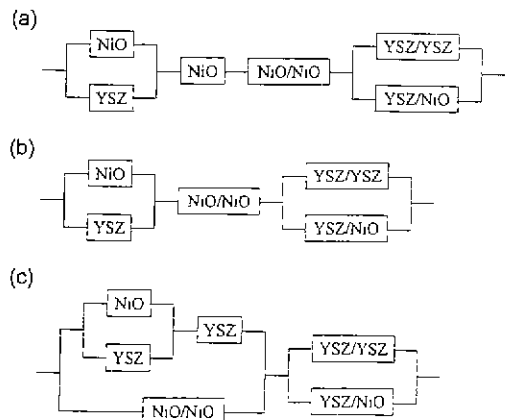


Fig. 11. Three equivalent circuits showing connectivity of YSZ-NiO ceramic composite as a function of NiO content. A tetragon represents parallel circuit of resistor and capacitor. (a) Electronic conduction region ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) (b) Mixed conduction region ( $0.4 < x < 0.8$ ) (c) Ionic conduction region ( $0.8 \leq x \leq 1$ ).

반원은 NiO—NiO 임계에 의한 것이다. 따라서 전자전도 구간에서의 등가회로는 Fig. 11(a)와 같이 표현할 수 있다. YSZ의 양이 5 mol% 이하일때는 YSZ에 의한 연결이 생기지 못해 YSZ—YSZ계면이 존재하지 않고 세 번째 반원에는 YSZ—NiO계면만 기여한다. YSZ의 첨가량이 늘어날수록 저주파 반원의 유전상수가 증가하는 것은 YSZ/NiO계면의 양이 늘어나는 효과와 YSZ—YSZ계면이 YSZ—NiO계면과 병렬연결되어 capacitance를 높이기 때문으로 생각된다. Fig. 11(b)는 혼합전도 구간의 등가 회로이다. Fig. 10(a)를 보면 NiO의 양을 증가시킬 때 NiO를 50 mol% 함유한 시편의 고주파 반원의 유전상수가 감소한다. 이는 NiO—NiO계면이 Fig. 9(b)의 등가 회로와 직렬연결되어 capacitance가 줄어들기 때문으로 생각된다. 이온전도 구간에서 NiO의 함량을 증가시킬 때 저주파 반원의 유전상수가 증가한다(Fig. 10(b)). 이 경우도 YSZ/NiO계면과 YSZ—YSZ계면이 병렬연결되어 capacitance가 증가하기 때문이며 NiO를 20~40 mol% 함유한 시편의 a.c. 임피던스 패턴에서 고주파 반원의 유전상수가 증가하는 것은 NiO/NiO계면이 Fig. 9(c)의 등가회로와 병렬연결되어 capacitance가 증가하기 때문으로 생각된다.

### 5. 결 론

NiO-YSZ복합체의 교류 임피던스, 산소분압에 따른 전기전도도의 변화, Galvanic Cell의 EMF측정을 하였다. 복합체 전 조성에 대해 전기적 특성을 측정하였으므로 NiO에 첨가된 YSZ의 영향과 YSZ에 첨가된 NiO가 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰할 수 있었다.

YSZ에 NiO를 첨가하면 저온에서는 NiO의 증가에 의해 전기전도도가 증가하나 고온(600°C 이상)에서는 NiO함량증가에도 불구하고 전기전도도는 거의 일정하였다.(NiO 20~80 mol%) NiO-YSZ복합체에서 800°C 이상의 고체 전해질 연료전지 사용 온도에서는 NiO가 80 mol% 이상 첨가되면 정공에 의해, 즉 NiO의 연결에 의해서만 전기전도가 일어나며 NiO를 1~40 mol% 함유한 시편에서는 YSZ에 의해서만 전기전도가 일어남을 Galvanic Cell의 EMF측정과 산소 분압에 따른 전기전도도의 변화로부터 알았다. 고체 전해질 연료전지의 전극으로 사용가능한 조성은  $0.4 < x < 0.8$ 로서 이온 및 정공에 의한 혼합전도를 보였다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 학술연구조

성비 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-88 (1993).
2. B. C. H. Steele, P. H. Middleton and R. A. Rudkin, "Material Science Aspects of SOFC Technology with Special Reference to Anode Development," *Solid State Ionics*, **40-41**, 388-93 (1990).
3. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, "Structure and Polarization Characteristics of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Solid State Ionics*, **40-41**, 402-06 (1990).
4. C. S. Tedmon, Jr., H. S. Spacil and S. P. Mitoff, "Cathode Materials and Performance in High Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **116**(9), 1170-75 (1969).
5. E. Ivers-Tiff e, W. Wersing, M. Schie l and H. Greiner, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 978-81 (1990).
6. T. Inoue, K. Eguchi, T. Setoguchi and H. Arai, "Cathode and Anode Materials and the Reaction Kinetics for the Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, **40-41**, 407-10 (1990).
7. Wolfgang. G pel and Hans-Dieter Wiemh fer, "Electrode Kinetics and Interface Analysis of Solid Electrolytes for Fuel Cells and Sensors," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 981-87 (1990).
8. T. Kenjo and M. Nishuya, "LaMnO3 Air Cathodes Containing ZrO2 Electrolyte for High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **57**, 295-02 (1992).
9. H. Tagawa, J. Mizusaki, M. Katou, K. Hirano. A. sawata and K. Tsuneyoshi, "On the Solid State Reaction between Stabilized Zirconia and Some Perovskite-type Oxides"; pp. 681-88 in *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* Edited by F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto. Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991.
10. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou and K. Hirano, "The  $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$ -YSZ Composite as an SOFC Air Electrode," *Denki Kagaku*, **58** (6), 520-27 (1990).
11. T. Kawata, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiys and I. Anzai, "Reaction between Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Solid State Ionics*, **50**, 189-196 (1992).
12. J. E. Bauerle and J. Hrizo, "Interpretation of the Resistivity Temperature Dependence of High Purity  $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 565-70 (1969).

13. K. S. Yoo and J. B. Wagner, Jr., "Electrical Transport and Impedance Spectra in NiO-Pd Composites," *Solid State Ionics*, **69**, 107-15 (1994).
14. S. Chen, W. Deng and P. Shen, "Stability of Cubic ZrO<sub>2</sub>(10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) When Alloyed with NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub>: Implications to Solid Electrolytes and Ceramets," *Mater. Sci Eng. B*, **22**, 247-55 (1994).
15. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie eds, "Phase Diagrams for Ceramists," *The American Ceramic Society*, **3**, p121, 1975.
16. M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau and J. L. Carpentier, "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and 'composite effect'," *Solid State Ionics*, **80**, 27-35 (1995).
17. N. M. Beekmans and L. Heyne, "Correlation between Impedance, Microstructure and Composition of Calcia-Stabilized Zirconia," *Electrochimica Acta.*, **21**, 303-310 (1976).