

Preparation of Thin Film Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell by Sol-Gel Method and Its Gas Permeability

Hui-Jeong Son, Hye-Jong Lee, Tak-Hyoung Lim, Rak-Hyun Song,[†] Dong-Hyun Peck,
Sung-Ryul Shin, Sang-Hoon Hyun,* and John Kilner**

Hydrogen and Fuel Cell Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

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

**Department of Materials, Imperial College London, London SW7 2AZ, England

(Received November 1, 2005; Accepted November 19, 2005)

졸-겔법을 이용한 고체산화물연료전지의 전해질 박막 제조 및 가스 투과도

손희정 · 이해종 · 임탁형 · 송락현[†] · 백동현 · 신동열 · 현상훈* · John Kilner**

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 신연료전지연구센터

*연세대학교 세라믹공학과

**Department of Materials, Imperial College London

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 19일 승인)

ABSTRACT

In this study, thin electrolyte layer was prepared by 8YSZ (8 mol% Yttria-Stabilized Zirconia) slurry dip and sol coating onto the porous anode support in order to reduce ohmic resistance. 8YSZ polymeric sol was prepared from inorganic salt of nitrate and XRF results of xerogel powder exhibited similar results (99.2 ± 1 wt%) compared with standard sample (TZ-8YS, Tosoh Co.). The dense and thin YSZ film with 1 μ m thickness was synthesized by coating of 0.7 M YSZ sol followed by heat-treatment at 600°C for 1 h. Thin film electrolyte sintered at 1400°C showed no gas leakage at the differential pressure condition of 3 atm.

Key words : Solid oxide fuel cell, Electrolyte, 8YSZ polymeric sol, Sol-gel process, Inorganic salts

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 여러 연료전지 유형 중 에너지 효율이 가장 높고, 높은 운전온도(1000°C)로 인해 고가의 외부 개질장치 없이 LPG, LNG 등의 탄화수소를 직접 연료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 운전 시 공해물질의 배출이 거의 없다는 장점을 가지고 있다. 최근에는 SOFC 운전 중 발생하는 양질의 고온 폐열을 가정용이나 열병합발전에 접목하여 열효율을 극대화할 수 있다는 점 때문에 현장 발전 등의 중소형 발전 시스템뿐만 아니라 대형 발전시스템으로도 각광 받고 있다. 그럼에도 불구하고 SOFC는 고온에서 조업되어야 하기 때문에 발생하는 구성부품간의 열적, 기계적 특성의 적합성 문제나 구성 재료간의 화학적 반응 및 열화 때문에 재료 공학적으로는 아직 해결해야 하는 문제가 많이 남아있다. 특히 실제 상용화에 걸림돌이 되고 있는 시스템의 신뢰성 문제는 대부분 고온운전에 따른 재료물성

의 한계에 기인하고 있다.¹⁾ 이러한 SOFC의 높은 운전온도(1000°C)에 따른 문제점을 해결하기 위해 700~800°C로 운전 온도를 낮추는 연구가 진행되고 있다.

SOFC의 운전 온도가 800°C 이하로 낮아지면 열효율의 개선, SOFC의 수명 연장, 인터코넥터(interconnect)와 같은 금속재료 사용이 용이하며, 낮은 운전비용 등의 장점을 갖고 있다.²⁾ 그러나 낮은 운전온도에서 YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 전해질은 옴 손실(ohmic loss) 증가라는 문제점을 갖고 있다. 낮은 온도에서 YSZ의 옴 손실을 감소하기 위해서는 전해질을 박막화해서 제조하는 방법과 높은 이온 전도도를 갖는 새로운 물질을 합성하는 방법 등이 연구되고 있다.³⁾

SOFC에서 안정화된 전해질은 일반적으로 다결정의 치밀한 필름이나 층으로 제조되었다. 제조 공정은 미립자적 방법이나 코팅과 같은 증착방법에 기초한다. 미립자적 접근은 고온에서 원하는 형태와 밀도로 전해질로 사용되는 YSZ 분말을 성형한다. 미립자적 접근의 실험은 테입 캐스팅과 테입 캘린더링이 있다. 다른 방법으로서 증착 접근은 화학적이나 물리적 공정으로 기판이나 지지체에 박막을 형성하는 것이다. 증착 접근의 실험은 EVD(Electronically Vapor Deposition)와 plasma spraying이 있다.¹⁾ 그러

[†]Corresponding author : Rak-Hyun Song

E-mail : rhsong@kier.re.kr

Tel : +82-42-860-3578 Fax : +82-42-860-3309

나 위의 코팅 공정들은 고가의 장비나 출발물질이 요구될 뿐만 아니라 기판 형태 및 크기에 따라 제한적 요소들이 상존한다.

이에 비해 졸-겔법을 이용한 박막 코팅기술은 스퍼터링과 EVD 법과 같은 기상법에 비해 저온 공정으로서 고가 장비나 출발물질을 필요로 하지 않으면서도 다양한 조성의 고순도 박막제조 및 박막의 미세구조 제어 면에서 용이할 뿐만 아니라 기판의 형태 및 크기에 있어서도 제한을 덜 받는다.⁴⁾ 졸-겔법은 용액을 원자규모로 혼합할 수 있으며 겔로 만들면 여러 가지 양이온들이 고정되어 편석이 방지되므로 고도의 화학적 균질성을 가진 다성분계막 제조가 가능하다. 또한, 가수분해 반응을 정밀하게 조절할 수 있으며, 입자 표면에 다른 조성의 수화물을 침전시켜 코팅하는 방법이 가능하다. 그러나 대부분 졸을 합성하기 위해 알콕시화물(alkoxide)을 사용하는데, 알콕시화물은 가수분해가 빨라 반응속도를 조절해야 하며, 재료비용이 비싼 단점을 갖고 있다.⁵⁾ 이러한 문제점을 개선하기 위해 졸-겔 공정에서 알콕시화합물 전구체(precursor)와 같이 높은 순도를 갖고 있는 금속무기화합물(inorganic salts)을 사용하면 재료비용이 저렴하며, 반응이 안정적인 전구체로서 응용이 가능하다.⁶⁾ Michael 등⁶⁾은 졸-겔 공정에서 금속무기화합물을 이용하여 알코올-물 혼합 용매에서 지르코니아 졸을 형성하여 나노입자를 성공적으로 합성했다. 또한 Alexander 등⁷⁾은 크롬 질산염(Chromium(III) nitrate nona-hydrate)을 이용하여 졸-겔 공정에서 크롬(chromia) 에어로겔(aerogel)과 제로겔(xerogel) 합성을 연구하여 금속 산화물 에어로겔(aerogels)과 제로겔(xerogel)을 합성하는데 성공했다. 또한, 중온형 세라믹 연료전지의 개발에 있어서 슬러리 코팅과 같은 습식 코팅방법을 이용하여 10 μm 이하의 전해질막을 제조하는데는 한계점을 가지고 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 박막 전해질을 제조하기 위하여 슬러리 코팅층위에 졸코팅을 실시하였다. 졸-겔 공정을 이용하여 8YSZ(8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia) 전해질을 제조했는데, 이러한 8YSZ 졸은 출발물질로 무기금속화합물인 질산염을 이용해 중합졸(polymeric sol)로 합성됐다. 8YSZ 중합졸은 다공성 연료극지지체에 코팅됐으며, SEM을 통한 표면의 형태학이 분석됐고, 더불어 다양한 합성 파라미터들이 가스 투과도에 미치는 영향을 중점적으로 분석했다.

2. 실험 방법

2.1. 연료극지지체 제조

40 vol% Ni/YSZ cermet의 연료극 분말을 제조하기 위해서 NiO(J. T. Baker Co.)와 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.) 분말을 각각 정량적으로 혼합했다. 혼합된 분말은 24시간

동안 볼밀링(ball-milling)했으며, 다공성 연료극 지지체를 제조하기 위해 기공 형성제로 활성탄 3 wt%을 첨가했다. 연료극 분말은 가압 성형하여 디스크(disk) 형태로 제조했다. 연료극 디스크는 1300°C에서 3시간 동안 가소결했다.¹⁰⁾ 다공성의 연료극 지지체 표면을 개선하기 위해 20 wt% NiO-YSZ 슬러리를 한번 코팅했는데, 코팅에 사용되는 20 wt% NiO-YSZ 슬러리는 NiO 및 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(2-propanol))를 정량적으로 첨가해 제조했다.⁹⁾ NiO-YSZ 슬러리로 코팅된 디스크는 첨가된 용매와 첨가제를 제거하고, 전해질 코팅을 쉽게 하기 위해 1000°C에서 3시간 소결했다.

2.2. 전해질 제조

20 wt% NiO-YSZ 슬러리를 코팅한 연료극 지지체 디스크에 전해질 슬러리(20 wt%)를 딥코팅(dip coating)했다. 사용된 20 wt% YSZ 전해질 슬러리는 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(2-propanol))를 정량하여 제조했다.¹¹⁾ 첫 번째 전해질 층인 슬러리 코팅층은 8YSZ 중합졸을 코팅하기 전에 다공성 표면을 치밀하게 하기 위해 한번 딥코팅했다. 코팅된 슬러리 전해질은 1400°C에서 5시간 소결하여 준비했다.

2.2.1. 8YSZ 중합졸 제조

안정된 8YSZ 중합졸은 지르코닐 질산염(zirconyl nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 몰농도(0.7 M)에 맞게 물(총 용매의 50 wt%)에 녹인 후 착화제(chelating agent)인 아세트산(acetic acid)을 ZrO_2 (몰 비=1:2)를 천천히 첨가하고 2시간 상온에서 교반한다. 교반된 용액에 무기화합물을 이용한 졸 응고를 조절하기 위해 IPA(총 용매의 50 wt%)를 첨가했다.^{6,10)} 지르코니아의 상안정제인 이트리아는 이트륨 질산염(yttrium nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 물(10 wt%)에 용해하고 착화제를 첨가하여 교반한 용액에 혼합했다. 이때 상안정제인 이트리아 양은 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ 몰 비에 맞추어 정량했다. 이트리아를 첨가한 용액은 하루 이상 상온에서 숙성(aging)했다. 합성이 끝난 졸은 0.5 μm 크기의 기공을 가지고 있는 필터(Millipore, Millex-SR, USA)를 이용해 합성과정에서 생긴 반응 잔여물 및 균열을 유발하는 미세 불순물을 제거했다.¹²⁾

준비된 0.7 M YSZ 중합졸은 첫 번째 코팅된 슬러리층 위에 딥코팅했다. 코팅 후 상온에서 30분 건조하고 유기물 제거 및 겔 응고(extraction)를 위해 600°C에서 1시간 열처리했다. 딥코팅, 건조 그리고 열처리 공정은 치밀한 전해질 박막을 위해 10번 반복했으며, 마지막으로 코팅된 전해질 층은 1400°C에서 5시간 소결됐다.

2.3. 특성 분석

소성 공정을 통해 형성된 결정구조를 고찰하기 위하여 온도에 따른 XRD(D/Max-III B, Rigaku, Target=CuK α , 40 kV, 40 mA, 20° ≤ 2θ ≤ 80°) 분석과 더불어, 합성된 8YSZ 열분해와 상변화를 관찰하기 위해 TG-DTA(TA Instruments DMA 2980/ SDT 2960)를 이용해 분석했다. 코팅된 전해질 층의 morphology 및 층 두께는 SEM(Scanning Electronic Microscopy, S-4700, Hitachi Ltd.)을 이용해 분석했으며, 전해질 층의 치밀성을 분석하기 위해 헬륨(Helium) 가스를 이용해 기압 차에 따른 가스 누출시험을 수행했다.

3. 결과 및 고찰

합성된 8YSZ의 정량 및 정성분석을 위해 SOFC의 전해질 슬러리로 사용되는 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.)를 표준 시료로 하여 XRF(X-Ray Fluorescence analysis, RIX 2100, Rigaku, Target=Rh, 60 kV, 60 mA) 분석을 수행했다. 그 결과 표준시료는 ZrO₂ 92.097 wt%, Y₂O₃ 7.817 wt% 값을 얻었으며, 합성된 8YSZ 제로겔은 ZrO₂ 92.849 wt%, Y₂O₃ 7.992 wt% 결과를 얻었는데, 이는 성분 및 함량이 오차범위 ±1 wt% 안에 포함되는 되는 결과였다. 따라서, 알코시 화합물을 이용한 합성보다 저렴한 재료비용 및 안정한 반응 조건을 갖는 금속무기화합물을 이용해 유사한 성분 및 함량의 8YSZ 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 20~1400°C의 온도범위에서 8YSZ 제로겔의 열분석 결과를 나타낸 그림이다. 초기 100°C 이하에서 발생하는 질량손실은 알코올 및 물의 기화에 의한 것이며, 46.12%의 질량 손실을 갖는 317°C의 발열 피크는 지르코닐 질산염과 이트리아 질산염에 포함된 NO_x 분해에 기인한 것으로 사료된다. 400~800°C 사이에서 발생한 4.64%의 질량손실은 잔존 탄소와 유기물이 연소되기 때문이다. 800°C 이후에는 더 이상의 질량손실은 관찰되지 않았다.

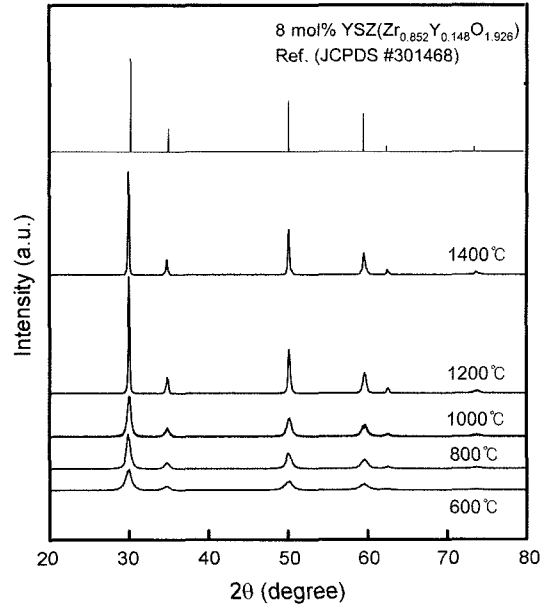


Fig. 2. XRD patterns of 8YSZ xerogel with various calcination temperatures.

이러한 합성된 제로겔의 열분석 실험결과들은 Mehta *et al.*¹³⁾의 결과와 유사한 경향을 나타냈다.

다양한 온도 범위(600~1400°C)에서 5시간 동안 소성(공기 분위기)된 제로겔의 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험결과에 따르면, 충분히 안정화된 입방정계(cubic) 지르코니아 상은 600°C 이상에서 관찰됐다. 또한, 제로겔의 소성온도가 증가할수록 피크가 선명해졌는데, 이것은 소성온도 증가에 따라 결정화 정도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.¹⁴⁾

Fig. 3은 졸 코팅 공정에 따른 전해질의 표면(surface)과 단면(cross section)을 SEM 사진으로 분석한 결과이다. (a), (b)는 다공성 연료극위에 딥코팅 방법으로 20 wt% YSZ 슬러리를 한번 코팅하고 1400°C에서 5시간 소결한 사진으로, 표면 사진(a)에서 슬러리 코팅을 했음에도 입계에서 미세 기공들이 관찰됐으며, 단면 사진(b)에서 슬러리 코팅층은 대략 4~6 μm 두께를 갖고 있었다. (c), (d)는 슬러리 전해질층 위에 0.7 M 8YSZ 졸을 딥코팅(0.6 mm/sec), 건조(25°C, 30분), 열처리(600°C, 1시간) 공정을 10번씩 되풀이해 관찰한 사진으로서, 표면(c)에는 슬러리 코팅층에서 관찰되던 핀홀(pinhole)이나 균열(crack)이 관찰되지 않았다. (d)의 단면사진에서는 슬러리 코팅층 위에 약 1 μm의 열처리된 졸 코팅층이 관찰됐다. (e), (f)는 졸 코팅 후 1400°C에서 5시간 소결한 전해질 SEM 사진으로서 전해질 표면(e)은 매우 치밀한 입계(grain boundary)가 관찰됐으며, 단면(f)은 소결에 따른 입자(grain) 성장으로 인해 전해질 슬러리 층과 졸 코팅층이 구별되지 않았다.

연료전지에서 개회로 전압은 전해질의 상대 밀도에 의

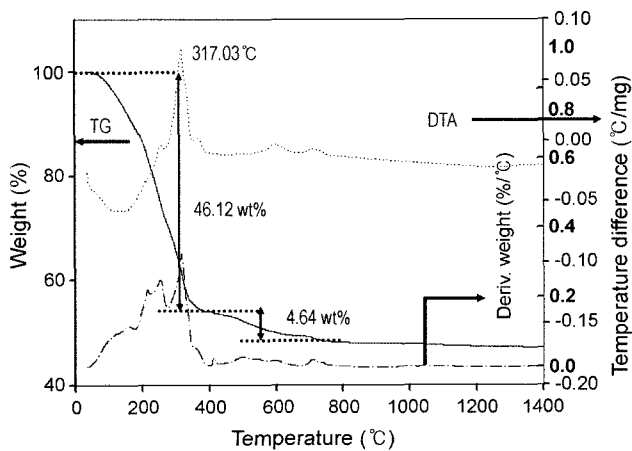


Fig. 1. TG/DTA curves of 8YSZ xerogel.

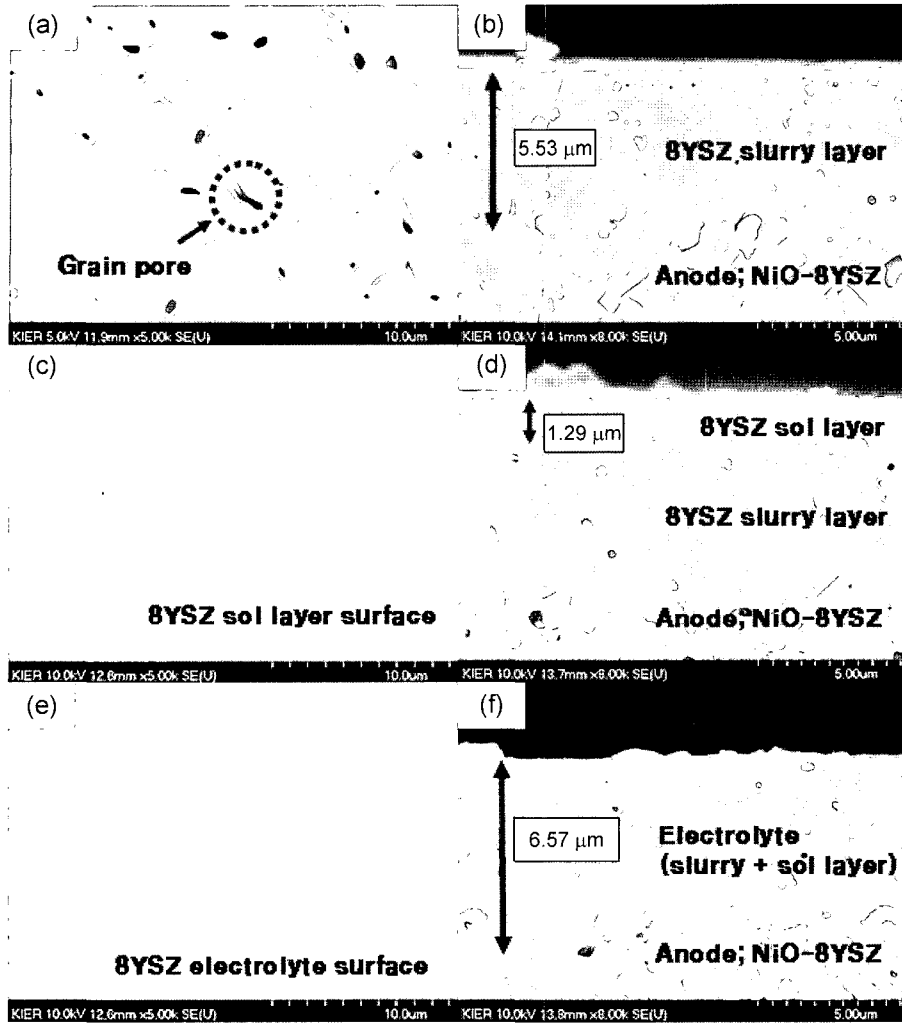


Fig. 3. SEM micrographs of anode-supported electrolytes prepared by various coating conditions; (a) 8YSZ slurry coating layer (sintering 1400°C, 5 h)-surface, (b) 8YSZ slurry coating layer (sintering 1400°C, 5 h)-cross section, (c) 8YSZ sol coating layer (heat-treatment 600°C, 1 h)-surface, (d) 8YSZ sol coating layer (heat-treatment 600°C, 1 h)-cross section, (e) 8YSZ sol coating layer (sintering 1400°C, 5 h)-surface, and (f) 8YSZ sol coating layer (sintering 1400°C, 5 h)-cross section.

존하게 된다.¹⁵⁾ 전해질의 상대밀도는 개기공, 폐기공, 편
 흡, 균열 등과 관계되어지며, 개회로 전압에 미치는 것은
 편흡과 균열이다. 전해질 박막화에 따른 연료전지의 개회
 로 전압 감소는 편흡과 균열 발생을 얼마나 억제할 수 있
 는가에 의존하게 된다. Fig. 3에서 슬러리 코팅만 실시한
 전해질 층에서는 다수의 입계 기공이 관찰되었으며, 가스
 투과도를 측정한 결과 높은 가스투과율을 나타내었으며,
 이것은 슬러리 코팅막의 경우 관찰된 기공들이 서로 연
 결된 편흡로 전개되어 있을 것으로 판단된다. 그러나 졸
 코팅 후 표면을 관찰한 결과 균열과 편흡이 없는 매우 치
 밀한 코팅막이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 0.7 M 8YSZ 졸의 코팅 공정(코팅속도:0.6 mm/
 sec, 건조:25°C & 30분, 열처리:600°C & 1시간, 소결 온
 도:1400°C)횟수에 따른 헬륨가스 투과도를 나타낸 그림

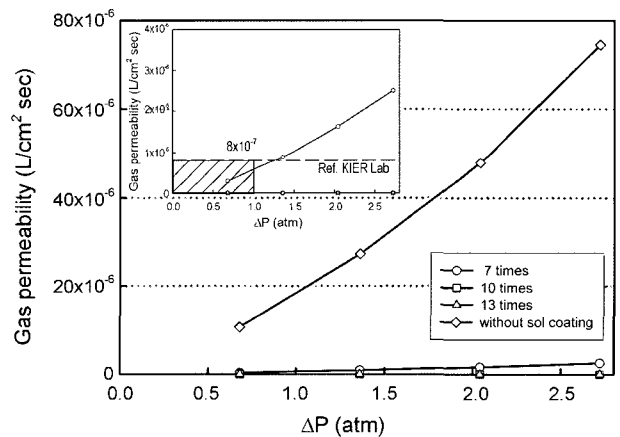


Fig. 4. Helium gas permeability of anode-supported electrolyte as a function of number of sol coating at sintering temperature of 1400°C.

이다. 단순히 슬러리 코팅 및 소결 공정을 거친 전해질 코팅층은 1 기압 차에서 $2 \times 10^{-5} \text{ } //(\text{cm}^2 \text{sec atm})$ 값의 비교적 높은 기체 투과도를 나타냈다. 그러나 졸 코팅 공정 횟수를 증가시켰을 경우 가스 투과도는 감소했으며, 졸 코팅 공정 횟수를 7회로 했을 경우부터 본 연구소에서 규정하고 있는 가스누출 허용 제한선(1 기압차일 경우 가스 투과도: $8 \times 10^{-7} \text{ } //(\text{cm}^2 \text{sec atm})$)을 만족했으며, 10회 이상 코팅된 경우 2.7 기압 차에서도 가스누출이 발생하지 않았다. 이러한 졸 코팅 횟수가 증가함에 따른 가스투과도의 커다란 감소가 졸 코팅막의 두께 증가 때문인지 코팅막의 치밀도가 증가되었기 때문인지는 명확하지 않으나, 졸 코팅 횟수의 증가는 가스 투과도를 크게 감소시킨다는 것은 확실하다. 현재의 연구에서 소결 후 졸 코팅막은 슬러리 코팅막과 구분하기가 어려웠으며, 졸 코팅막의 두께는 600°C에서 열처리 후 약 1 μm인 점으로 미루어 보아 고온에서 소결 후 졸 코팅막의 두께는 1 μm 이하로 매우 작을 것으로 사료된다. 따라서 알콕시화물의 전구체인 질산염으로부터 고가인 알콕시화물 형성을 거치지 않고 직접 졸 코팅이 본 연구의 공정으로 가능함을 확인하였다.

Fig. 5는 0.7 M 8YSZ 졸 코팅 공정 후 소결온도에 따른 입자가 성장한 전해질 표면을 관찰한 SEM 결과이다. (a)는 졸 코팅한 전해질을 1100°C에서 소결한 전해질의 표면 사진으로 대략 20~100 nm의 입자크기를 보여 주고 있으며, (b)는 졸 코팅한 전해질을 1200°C에서 소결한 표

면 사진으로 대략 200~300 nm의 입자크기를 나타낸다. (c)는 졸 코팅한 전해질을 1300°C에서 소결한 표면 사진으로 입자 크기는 대략 3~4 μm이다. (d)는 졸 코팅한 전해질을 1400°C에서 소결한 표면 사진으로 대략 5~7 μm로 입자 크기가 증가함을 알 수 있다. 이러한 급격한 입자성장은 졸에 의하여 생성된 미세한 8YSZ 입자가 높은 소결성을 가지고 있음을 의미한다. Okubo와 Nagamoto¹⁶⁾는 알콕시화물을 출발물질로 하여 나노 8YSZ 제조에 관한 연구에서 8YSZ 나노 입자는 453°C에서 입방상을 형성하고, 이러한 나노 8YSZ 입자는 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문에 소결온도 증가에 따라 급격한 입성장을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구 경우 제조공정은 다르나 8YSZ가 나노 입자로 형성되기 때문에 소결특성은 이전 연구자¹⁶⁾와 동일한 경향을 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 6은 1100~1400°C의 소결온도에 따른 졸 코팅막의 가스투과도 시험 결과를 나타낸 것으로, 소결온도가 증가할수록 가스투과도가 크게 감소하였으며, 1300°C의 소결 온도부터는 가스 투과도가 매우 낮은 치밀한 졸 코팅막이 형성됨을 알 수 있다. 1400°C에서 소결한 전해질의 경우 2.7 기압의 기압차에서도 He 가스누출이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 5의 SEM 분석결과와 동일한 경향을 나타낸 것으로 소결온도가 증가함에 따라 연료전지 전해질로 사용 가능한 치밀한 박막이 형성되었음을 의미한다.

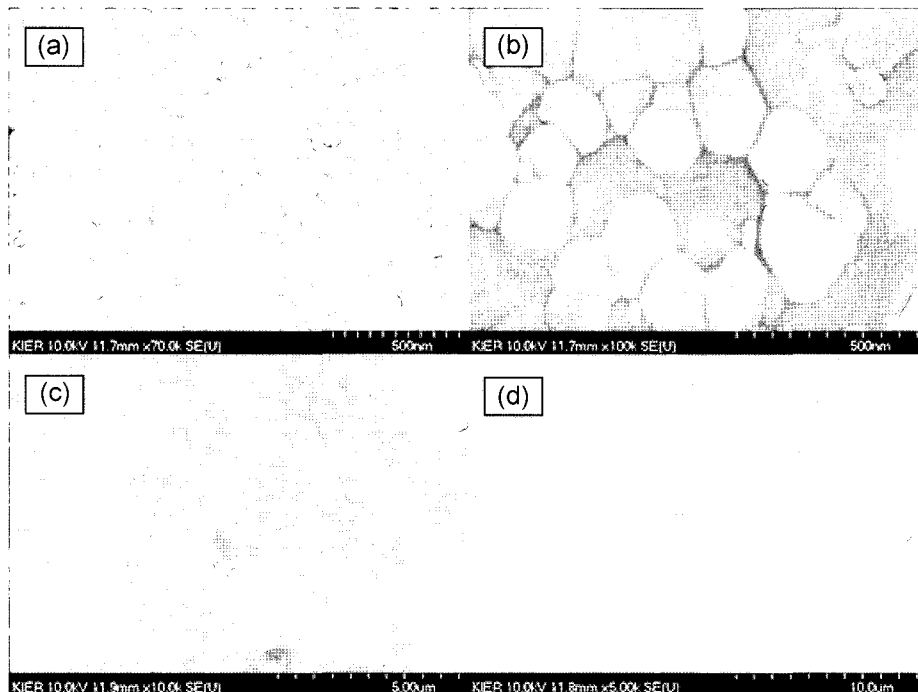


Fig. 5. SEM micrographs of anode-supported electrolytes as a function of sintering temperature; (a) 8YSZ sol coating layer (1100°C, 5 h)-surface, (b) 8YSZ sol coating layer (1200°C, 5 h)-surface, (c) 8YSZ sol coating layer (1300°C, 5 h)-surface, and (d) 8YSZ sol coating layer (1400°C, 5 h)-surface.

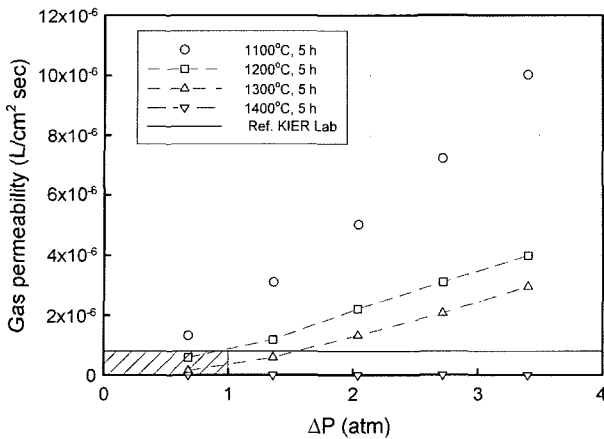


Fig. 6. Helium gas permeability of anode-supported electrolyte as a function of sintering temperature.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 연료극 지지체 위에 8YSZ를 슬러리 코팅한 후 졸 코팅 공정으로 알콕시화물의 전구체인 질산염으로부터 알콕시화물을 형성하지 않고 직접 졸 코팅하여 두께가 1 μm 이하이고 가스투과도가 매우 낮은 치밀한 박막 전해질을 제조하였다. 금속 무기 화합물인 질산염으로 8YSZ 중합졸을 합성하였으며, XRF 분석 결과 표준시료 대비 99.2 ± 1%의 성분 및 함량이 일치하는 안정적인 8YSZ가 합성되었다. 또한 졸 코팅 후 건조열처리 공정을 통해 균열과 핀홀이 없는 치밀한 박막을 합성하였다. 이렇게 제조된 전해질 박막은 7회 이상 코팅 시 약 3기압 차에서도 매우 낮은 가스 투과도를 나타냈었다. 졸 코팅막의 소결 온도에 따른 가스 투과도를 측정된 결과, 1300°C 이상에서 소결된 졸 코팅막이 낮은 가스 투과도를 나타내었으며, 특히 1400°C 소결의 경우 졸 코팅 전해질막은 2.7 기압 차까지 가스누출이 발생하지 않았다. 따라서 비용을 저렴한 금속무기화합물을 이용한 8YSZ 졸 코팅공정을 SOFC의 박막 전해질 제조에 적용할 경우 비용 및 옵션을 저감할 수 있는 박막 제조가 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 “나노입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능 전해질막 제조기술 개발” 사업으로 과기부 국제공동연구사업의 연구비에 의해 연구되었습니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, “Science and Technology of Ceramic Fuel Cells,” pp. 69, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands (1995).

- R. T. Dirstine, R. N. Blumenthal, and T. F. Kuech, “Ionic Conductivity of Calcia, Ytria, and Rare Earth-Doped Cerium Dioxide,” *J. Electrochem. Soc.*, **126** [2] 264-69 (1979).
- P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, and E. Gehain, “Preparation of Thin Film SOFCs Working at Reduced Temperature,” *Solid State Ionics*, **135** [1/4] 373-80 (2000).
- S. H. Hyun, S. G. Kim, and W. S. Jang, “Synthesis of Electrolyte Films for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells by Sol-Gel Coating and Their Characteristics (in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [4] 391-402 (1999).
- S. H. Lee, “Fabrications and Applications of Nano Ceramic Particles by Sol-Gel Method,” *Prospectives of Ind. Chem.*, **6** [6] 27-37 (2003)
- M. Z. C. Hu, E. A. Payzant, and C. H. Byers, “Sol-Gel and Ultrafine Particle Formation via Dielectric Tuning of Inorganic Salt-Alcohol-Water Solutions,” *J. Colloid and Int. Sci.*, **222** [1] 20-36 (2000).
- A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher Jr., L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, “New Sol-Gel Synthetic Route to Transition and Main-Group Metal Oxide Aerogels Using Inorganic Salt Precursors,” *J. Non-Crystalline Solids*, **285** [1/3] 22-8 (2001).
- F. Tietz, H. P. Buchkremer, and D. Stover, “Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells,” *Solid State Ionics*, **152-153** 378-81 (2002).
- J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. J. Gaukler, “Fabrication of Thin Electrolytes for Second-generation Solid Oxide Fuel Cells,” *Solid State Ionics*, **131** 79-96 (2000).
- S. Souza, S. J. Visco, and L. C. Jonghe, “Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-Temperature,” *Solid State Ionics*, **98** [1/2] 57-61 (1997).
- R. H. Song and K. S. Song, “Performance Characteristics of Anode-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell,” *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [5] 368-73 (2004).
- M. Li and G. L. Messing, “Ceramic Transactions,” pp. 129, in *Ceramic Powder Science III*, Vol. 12, Ed. by G. L. Messing, S. I. Hirano, and H. Hausner, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- K. Mehta, R. Xu, and A. V. Virkar, “Two-Layer Fuel Cell Electrolyte Structure by Sol-Gel Processing,” *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **11** [2] 203 (1998).
- S. G. Kim, S. W. Nam, S. P. Yoon, S. H. Hyun, J. H. Han, T. H. Lim, and S. A. Hong, “Sol-Gel Processing of Ytria-stabilized Zirconia Films Derived from the Zirconium N-Butoxide-Acetic Acid-Nitric Acid-Water-Isopropanol System,” *J. Mater. Sci.*, **39** [8] 2683-88 (2004).
- W. Bao, Q. Chang, R. Yan, and G. Meng, “The Novel Combination of Electrostatic Powder Coating with Suspension Coating for Fabrication the Dense YSZ Thin Film on Porous Anode Substrate,” *J. Membrane Sci.*, **252** 175-81 (2005).
- T. Okubo and H. Nagamoto, “Low-Temperature Preparation of Nanostructured Zirconia and YSZ by Sol-Gel Processing,” *J. Mater. Sci.*, **30** 749-57 (1995).