

연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 단위 번들의 제조 및 성능

임탁형 · 김관영 · 박재량 · 이승복 · 신동열 · 송락현*

한국에너지기술연구원 분산발전연료전지연구센터

(2007년 10월 18일 접수 : 2007년 11월 5일 채택)

Fabrication and Performance of Anode-Supported Flat Tubular Solid Oxide Fuel Cell Unit Bundle

Tak-Hyoung Lim, Gwan-Yeong Kim, Jae-Layng Park, Seung-Bok Lee, Dong-Ryul Shin, and Rak-Hyun Song*

Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Daejeon 305-343, Korea

(Received October 18, 2007 : Accepted November 5, 2007)

초 록

한국에너지기술연구원에서는 중온 (700~800°C) 작동용 연료극 지지체 평판형 SOFC 스택을 구성하는 단위 번들을 개발했다. 연료극 지지체 평판형 셀은 Ni/YSZ 서밋 연료극 지지체 튜브, 8몰% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) 전해질, $LaSrMnO_3$ (LSM)과 LSM-YSZ composite 및 $LaSrCoFeO_3$ (LSCF)로 구성된 다중층 공기극으로 구성됐다. 제조된 연료극지지체 평판형 셀은 유도 브레이징 법에 의해 페리틱 (ferritic) 금속 캡에 접합됐고, 공기극의 전류집전을 위해 공기극 외부에 Ag 선 및 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSCo) paste 를 이용했으며, 연료극의 전류집전은 Ni felt, wire, 그리고 paste 를 이용했다. 단위 번들을 만들기 위한 연료극 지지체 평판형 셀의 반응 면적은 셀 당 90 cm^2 이었으며, 2개의 셀이 병렬로 연결되어 1개의 단위 번들이 됐고, 총 12개의 단위 번들이 직렬로 연결되어 스택을 구성한다. 공기 및 3%의 가습된 수소를 산화제 및 연료로 사용한 단위 번들의 운전 결과 최대 성능은 800°C에서 0.39 W/cm^2 의 출력이 나타났다. 본 연구를 통해 연료극 지지체 평판형 SOFC 셀의 기본 기술과 KIER 만의 독특한 연료극 지지체 평판형 SOFC 스택을 구성하는 단위 번들의 개념을 확립할 수 있었다.

Abstract : KIER has been developing the anode-supported flat tubular solid oxide fuel cell unit bundle for the intermediate temperature(700~800°C) operation. Anode-supported flat tubular cells have Ni/YSZ cermet anode support, 8 mol.% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) thin electrolyte, and cathode multi-layer composed of Sr-doped $LaSrMnO_3$ (LSM), LSM-YSZ composite, and $LaSrCoFeO_3$ (LSCF). The prepared anode-supported flat tubular cell was joined with ferritic stainless steel cap by induction brazing process. Current collection for the cathode was achieved by winding Ag wire and $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSCo) paste, while current collection for the anode was achieved by using Ni wire and felt. For making stack, the prepared anode-supported flat tubular cells with effective electrode area of 90 cm^2 connected in series with 12 unit bundles, in which unit bundle consists of two cells connected in parallel. The performance of unit bundle in 3% humidified H_2 and air at 800°C shows maximum power density of 0.39 W/cm^2 (@ 0.7V). Through these experiments, we obtained basic technology of the anode-supported flat tubular cell and established the proprietary concept of the anode-supported flat tubular cell unit bundle.

Keywords : Solid Oxide Fuel Cell, Stack, Flat Tubular, Unit Bundle

1. 서 론

연료전지는 수소와 공기 중 산소의 전기화학 반응을 통해 직접 전기를 생산하는 장치로서, 친환경적이며 에너지 효율이 높고 기술개발을 통한 부가가치가 높은 에너지원이다.¹⁾ 특히, 3세대 연료전지인 고체산화물 연료전지(SOFC)는 종래의 다른 연료전지에 비해 복잡한 외부 개질 시스템이 필요 없으며, 백금 등의 귀금속 전극촉매를 사용하지 않고, 액상전해질에 의한 부

식문제가 발생하지 않는 등 저온형 연료전지에서 발생하는 여러 가지 운전상의 문제점을 최소화시킬 수 있다는 점과 고온 운전시 적절한 단열을 통해 운전온도 유지가 가능할 뿐 아니라 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있다.²⁾

이러한 고체산화물 연료전지는 단위전지 형태에 따라 평판형 셀과 원통형 셀로 구분되는데 평판형은 원통형에 비하여 스택 자체의 전력밀도가 높은 장점은 있으나, 가스 밀봉문제와 재료들 간 열팽창계수 차이에 의한 열적 쇼크 등의 문제로 그 크기가 제한을 받기 때문에 대용량 연료전지에 필수적인 대면적 연료전지의 제조가 어렵다는 문제가 있다.³⁾ 그러나, 평판형 고체

*E-mail: rhsong@kier.re.kr

산화물 연료전지에 비하여 원통형은 스택을 구성하는 단위전지들의 밀봉이 용이하고, 열응력에 대한 저항성이 강한 동시에 스택의 기계적 강도가 높아 대면적 제조가 가능한 가장 진보된 기술이나, 상기 평판형에 비하여 단위 면적당 전력 밀도가 낮고 고가의 제조 공정이 필요한 문제가 있다.⁴⁾

이에 원통형 SOFC 및 평판형 SOFC 가 갖고 있는 장점들을 모두 갖춘 평판형(Flat tubular) SOFC 는 기계적 강도가 높아 대면적 제조가 가능하며, 전류흐름 경로가 짧아 전력밀도가 높다. 또한, 구조가 간단해 제조공정이 경제적이고 compact 한 스택제조가 용이하며, 열 사이클 저항성이 우수해 안정적인 운전이 가능하다. 더불어, 가스 밀봉이 우수한 장점을 보유함에 따라 분산형 전원용이나 석탄가스화-연료전지 복합발전에는 평판형 SOFC 기술이 적합하다 할 수 있다.

평판형 SOFC 스택은 이러한 3세대 연료전지의 가장 핵심 기술에 해당되며, 연료전지의 성능, 수명, 운전성 등 대부분의 특성이 이 평판형 스택기술의 확보에 의존한다. 따라서 미국의 Siemens Westinghouse 및 일본의 Kyocera 등 세계 각국은 평판형 스택 기술의 확보에 연구개발비를 집중 투자하고 있는 상황이며, 선진국들은 전략적으로 이 평판형 스택 기술을 국가적인 차원으로 보호하고 있기 때문에 기술이전이 불가능한 상태이다. 따라서 고효율, 저공해 특성을 갖고 있어서 석탄 가스화-연료전지 복합발전에서 사용되거나 화력 발전소를 대체할 수 있는 3세대 연료전지 발전기술을 개발하기 위해서는 반드시 평판형 스택 기술이 개발되어야 한다.

본 연구에서는 고효율 밀도의 연료극 지지체 평판형 SOFC 단위 전지의 개발과 고효율의 스택을 구성하는 단위 변들을 설계 및 제작하기 위하여 압출법에 의해 평판형 SOFC 단위 전지를 제조했으며, 고성능화 하여 스택을 구성하는 단위 변들의 성능을 향상시켰고, 평판형 세라믹 셀과 금속 캡을 접합하는 브레이징 공정을 개선하였다. 이러한 평판형 셀의 고성능화 및 스택을 구성하는 단위 변들의 최적 설계 및 제작을 통해 74W(반응면적: 180 cm², 사용연료: 3% 가습화된 수소 및 공기)의 성능 (0.39W/cm² @ 800°C 및 0.7V)을 확인할 수 있었다.

2. 실험방법

2.1 평판형 SOFC 단위전지 제작 및 성능 측정

40 vol.% Ni/YSZ cermet의 연료극 분말을 제조하기 위하여 NiO(Junsei Chemical Co.)와 8 mol.% Y₂O₃-stabilized-ZrO₂(TZ-8YS, Tosoh Co.)분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 고순도 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 볼 밀링(ball-milling)을 하고, 에탄올을 첨가한 후 다시 24시간 동안 볼 밀링을 하여 hot plate에서 건조 후 분쇄하였다. 이후 550°C에서 3시간동안 열처리하고 다시 분쇄하여 연료극 분말을 제조하였다. 다공성 연료극 지지체를 제조하기 위한 기공형성제로 활성탄(YP17, KURARAY CHEMICAL Co.)을 이용하였고 연료극 분말과 35 vol.% 활성탄을 각각 정량하여 2주간 볼 밀링을 하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합분말에 증류수와 유기바인더, 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련하였다. 압출된 성형체는 건조시 용매의 증발에 의한 휨 현상 및 균열을 방지하기 위하여 건조기에서 건조하였다. 첨가된 증류수, 첨가제, 기공 형성제를 완전히 제거하기 위해서 가소결하여 연료극 지지체관을 제조하였다.

제조된 연료극 지지체관에 전해질을 코팅하였다. 3wt.% 8YSZ 전해질을 제조하기 위하여 8 mol.% Y₂O₃-stabilized-

ZrO₂ (TZ-8YS, Tosoh Co.)분말과 분산제, 용매 등을 각각 정량 측정하여 첨가 후 볼 밀링을 실시하여 전해질 슬러리를 제조하였다. 연료극 지지체관의 경우 지지체관의 한 쪽 끝을 진공 코팅용 지그에 장착하고 반대 쪽 끝을 테프론 고무막으로 막아 연료극 지지체관의 내부를 밀폐한 후, 진공을 걸어주어 전해질 슬러리에 담가 전해질 진공 슬러리 코팅을 실시하였다. 전해질 진공 슬러리 코팅 후 상온에서 건조하고 1400°C에서 소결하였다.

전해질 소결 공정 후 제작된 단위 전지의 전해질의 치밀도를 측정하기 위하여 가스 투과도를 측정하였다. 평판형 SOFC 단위 전지의 공기극 표면에 가스 누출 검사액을 분무한 다음, 기체 투과도 측정 장치에 장착하였다. 헬륨가스의 압력 차이를 2 atm.으로 고정하여 주고 전해질 막을 통해 0.25 cc의 헬륨가스가 누출되는 데 걸리는 시간을 측정하였으며, 다음의 식을 이용하여 가스 투과도를 계산하였다.

$$GTR = \frac{V}{t \cdot A \cdot p} \quad (1)$$

가스 투과도(Gas Transfer Rate: GTR)는, V는 부피, t는 시간, A는 단위 전지의 표면적, p는 압력이다. 또한, 전해질이 소결된 연료극 지지체의 표면 전해질의 morphology 를 분석하기 위해 SEM(Scanning electron measurement)을 이용했다.

전해질 계면에는 산소 환원반응이 공기극 전체에서 반응하도록 LSM((La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO₃)+40 wt% YSZ와 LSM((La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO₃), 그리고 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃) 복합층을 코팅하였다. LSM 분말 제조는 La₂O₃(Yakuri Pure Chemicals Co.), SrO(Aldrich Chemical Company), MnO₂(Aldrich Chemical Company) 분말을 화학조성비에 맞게 정량하였다. 균일하게 혼합하기 위해서 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼 밀링을 하고, 에탄올을 첨가 후 다시 10일 동안 습식 볼 밀링을 하여 hot plate에서 건조 후 분쇄하고 sieving을 하였다. 이 혼합분말을 1000°C에서 5시간동안 열처리하고 다시 분쇄하여 LSM 분말을 제조하였다. LSM-YSZ 분말은 LSM에 40 wt.% YSZ 분말을 혼합하여 제조하였다. LSCF 분말 제조는 La₂O₃(Yakuri Pure Chemicals Co.), SrO(Aldrich Chemical Company), Co(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich Chemical Company), Fe₂O₃(Junsei Co.)를 화학조성비에 맞게 정량하고 균일혼합 하기 위하여 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼 밀링을 하고, 에탄올을 첨가 후 다시 10일 동안 습식 볼 밀링을 하여 hot plate에서 건조 후 분쇄하고 sieving을 하였다. 이 혼합분말을 1000°C에서 5시간동안 열처리하고 다시 분쇄하여 LSCF 분말을 제조하였다. 공기극에 다층구조를 형성하기 위하여 제조된 LSM-YSZ, LSM, LSCF 분말을 이용하여 각각 슬러리를 제조하였다. 이 때 20 wt.% LSM-YSZ, LSM, LSCF 슬러리가 되도록 각각 입자들에 binder, plasticizer, homogenizer, dispersant, 그리고 용매로 Toluene과 2-propanol을 각각 정량하고 혼합하여 볼 밀링하였다. 전해질이 코팅된 연료극 평판형 셀의 한 쪽 끝을 테프론으로 막고, 디핑 코팅하였다.

연료극 지지체 평판형 SOFC 단위전지의 전류집전을 위해 집전체로 연료극에 Ni felt 및 wire를 spot welding 하고 Ni felt 표면에 Ni paste를 발라 연료극 내부에 삽입하였다. 공기극 표면에는 0.5mm의 Ag wire를 공기극에 밀착시켜 wiring하여 전류집전을 했으며, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃(LSCo) paste를 공기극 표면에 골고루 발라주었다.

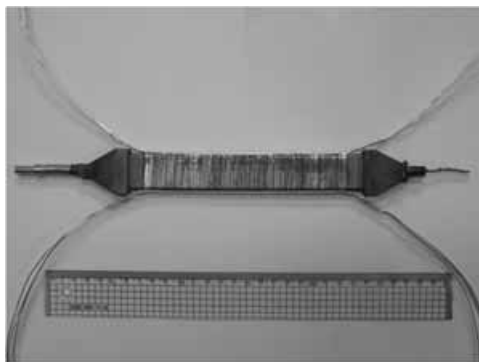
브레이징을 실시하기 전 미리 제작된 단위전지의 양 끝 단면 크기를 측정하여 이에 알맞게 제작한 금속 캡을 아세톤과 초음

파를 이용하여 세척한 후 충분히 건조시켰다. 브레이징 시 Ar 가스의 충전과 진공배기과정을 실시한 후 환원 분위기를 만들어 주었고, 보조발열체를 장착하여 유도 코일 온도가 균일하게 상승되도록 했으며, filler metal 로 BNi2 를 이용했다.

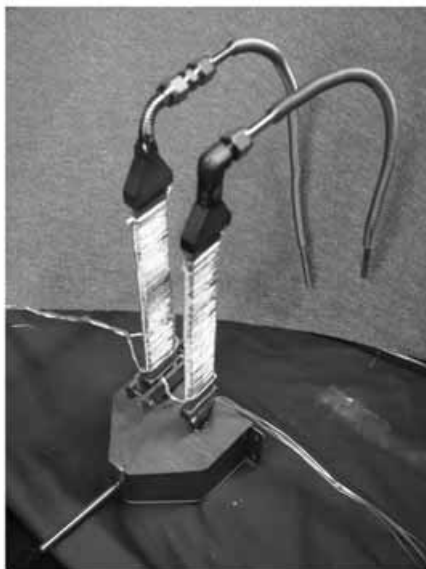
평판형 SOFC 단위전지의 성능 측정을 위해 고온 로를 1.5-2°C/min 속도로 승온시킨 후 700, 750, 800°C에서 성능평가를 수행하였으며, 장기성능 측정을 위하여 800°C에서 350시간동안 단위전지를 운전하였다. 단위전지 성능특성은 DC electric load를 이용하여 단위전지에 흐르는 전자부하를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 이 때, 연료로는 3%수분을 함유한 수소를, 산화제로는 공기를 사용하였으며 수소 및 공기의 유량은 각각 2 l/min 및 7 l/min 로 하였다.

2.2 단위 번들 제작 및 성능 측정

스택 구성하는 2셀로 구성된 단위 번들을 제작하였다. 2개의 단위전지를 병렬로 연결해 연료공급이 균일하게 이루어지며 탈·장착이 가능한 번들용 연료 매니폴드에 장착시켜 단위 번들을 구성했다. Fig. 1에 평판형 SOFC 단위 전지(a)와 단위 번들(b)



(a)



(b)

Fig. 1. Anode-supported flat tubular SOFC unit cell (a) and unit bundle (b).

의 사진들이 나타나 있다. 평판형 SOFC 단위전지가 연료 공급 매니폴드에 탈부착하게 함으로써 스택 적층시 발생될 수 있는 불량품 교체 문제를 해결하도록 했다. 매니폴드와 단위 번들 간에는 석면 마이카, 세라믹 링 등을 조합함으로써 반응기체 밀봉 및 절연을 확실하게 했으며, 금속 매니폴드와 연료 주입 및 배출 라인을 간단하게 설치할 수 있었다. 공기극에 Pt wire를 연결해 전압 측정단자를 설치하였고, 하나의 셀에서 나온 Ni wire를 다른 셀의 cap에 spot welding 하여 2개의 단위전지가 서로 직렬로 연결되도록 했다. Ag wire와 wire, wire와 금속 캡 접합부분에는 접촉저항을 줄이기 위하여 Ag paste를 발라 주었다. 단위번들 성능 측정을 위해 고온 로에 단위 번들을 장치하고 1.5-2°C/min 속도로 승온시킨 후 700, 750, 800°C에서 성능평가를 수행하였다. 2-전지 단위번들의 성능특성은 DC electric load를 이용하여 단위 번들에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 이 때, 연료로는 3%수분을 함유한 수소를, 산화제로는 공기를 사용하였으며 수소 및 공기의 유량은 각각 8 l/min 및 15 l/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 코팅 특성

본 연구에서는 고성능 연료극 지지체 평판형 SOFC 단위전지를 제작하기 위해 진공펌프를 이용한 진공 슬러리 디핑 코팅법을 적용해 박막 전해질 코팅을 실시했다. 코팅 조건으로는 진공압을 690-700 torr로 유지하고 3 wt.%의 전해질 슬러리에 약 30초 동안 코팅을 실시했다. Fig. 2에는 전해질의 진공 슬러리 코팅

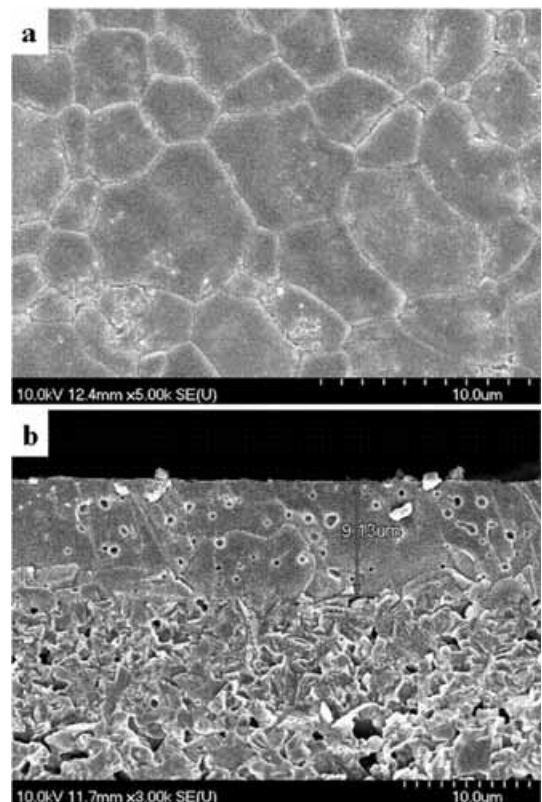


Fig. 2. SEM micrographs of electrolyte prepared by vacuum slurry coating process : (a) surface and (b) cross section.

및 전해질 소결 공정 후의 전해질 코팅 표면의 SEM 사진(a)과 단면의 SEM 사진 (b)이다. 진공 슬러리 코팅이 이뤄진 전해질의 표면은 비교적 균열과 핀 홀이 없는 매우 치밀한 전해질 코팅 막이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 전해질 코팅 단면을 확인 한 결과 10 μm 이하의 코팅 층이 형성됐음을 확인할 수 있었다.

또한, 전해질 소결 후 치밀한 전해질 코팅 특성을 확인하기 위해 가스 투과도 측정 실험을 수행했다. SEM 사진을 통해 소수의 기공을 관찰 할 수는 있었지만, 가스 투과도 측정 결과 본 연구소에서 규정하고 있는 가스 누출 허용 제한선($8.0 \times 10^{-8} \text{ L/s cm}^2 \text{ atm}$)만족하는 우수한 기체 투과 특성을 나타냈다(Fig. 3). 일반적으로 디핑(dipping) 슬러리 코팅은 슬러리의 고상 입자 및 첨가된 유기바인더 입자들의 electrostatic repulsion에 의한 분산성과 다공질의 전극 지지체상에 유기용매의 capillary force에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 본 연구에서는 유기 바인더 등의 첨가제에 대한 good solubility를 갖는 유기용매를 사용함으로써 슬러리 내 고상입자를 균일하게 분산시켜 다공질의 연료극 지지체상에 균일한 코팅을 유도했으며, 진공을 통한 capillary effect 향상⁶⁾을 이용해 초기 전해질 코팅 두께 층을 얇게 박막화하여 최종 소결시에 치밀하고 얇은 전해질 코팅층이 형성된 것으로 판단된다.

3.2 연료극 지지체 평판형 SOFC 단위 전지 및 단위 번들의 성능

Fig. 4는 700°C, 750°C 및 800°C에서의 평판형 SOFC 단위 번들의 성능 평가를 수행한 결과이다. 전극 유효면적 90 cm^2 에서 작동 온도를 변화시킬 때, 각각의 개회로 전압(OCV: open circuit voltage)은 1.12 V, 1.12 V와 1.10 V였으며, 56A의 전류를 걸어주었을 때, 각각 0.373 W/cm^2 (@ 0.60 V), 0.429 W/cm^2 (@ 0.69 V)와 0.486 W/cm^2 (@ 0.77V)의 전지성능이 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 운전온도가 증가함에 따라 단위 면적당 생산되는 전력량이 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 운전온도가 증가하게 됨에 따라 전극의 활성이 증가하고 전해질의 박막화 효과가 더 크게 나타나는 것으로 사료된다.⁷⁾ 이러한 단위 전지의 경우 출력을 높이는 연구 이외에도 단위 전지의 내구성 및 신뢰성을 확보하는 연구도 중점적으로 진행되고 있다. 따라서, 제작된 단위 전지의 내구성을 확인하기 위해 350시간의 연속 운전을 수행했다. Fig. 5에는 800°C에서 연료로 수소 2 l/min, 산화제로 공기 6 l/min 을 공급해주고 350

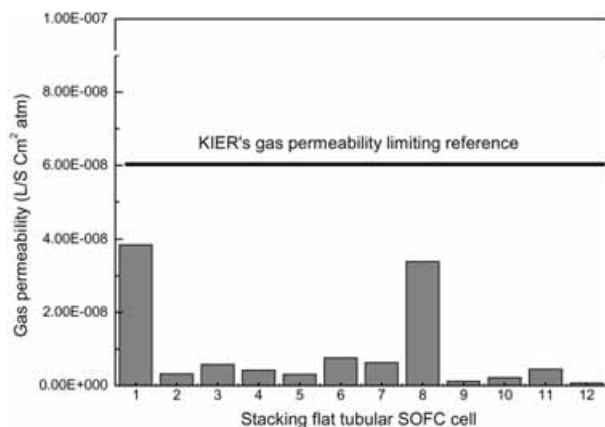


Fig. 3. He gas permeability of electrolyte prepared by vacuum slurry coating process.

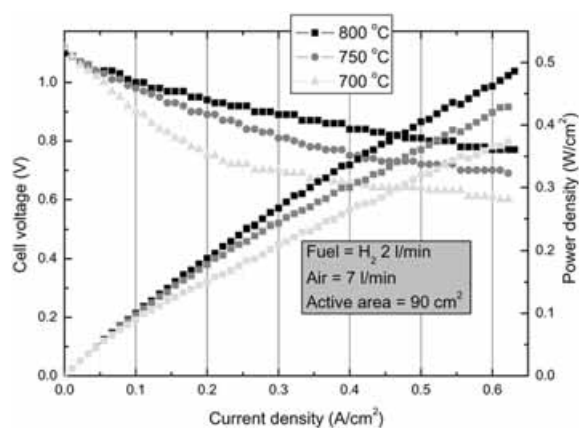


Fig. 4. Performance curves of the anode-supported flat tubular SOFC unit cell with various operating temperatures.

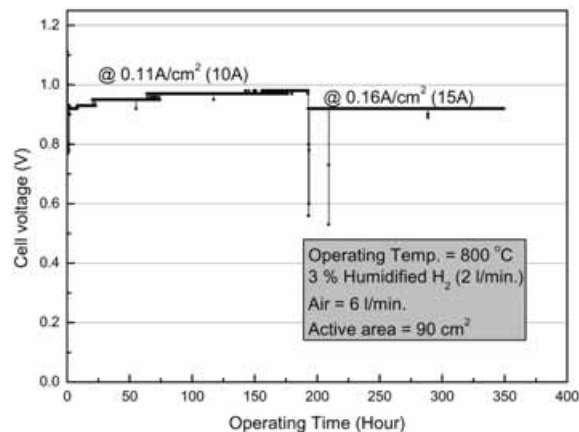


Fig. 5. Long term stability of anode-supported flat tubular SOFC unit cell.

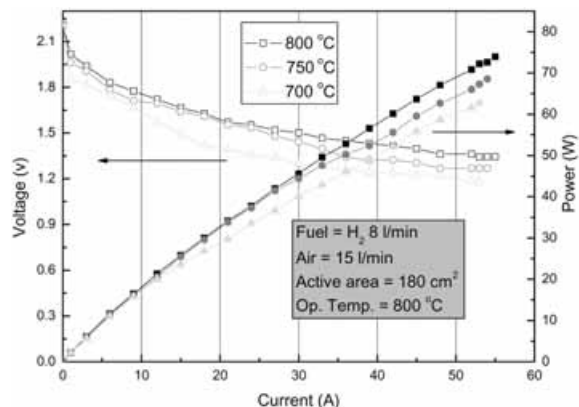


Fig. 6. Performance curves of 2-cell unit bundle with various operating temperatures.

시간 동안 단위전지를 연속 운전시킨 결과를 나타내었다. 실험 결과에서 알 수 있듯이 단위전지의 출력 저하가 전혀 발생하지 않았으며, 15 A(0.16 A/cm^2)의 전류에서 0.91 V의 전압을 나타내었다. 이것은 스택 제작을 위한 평판형 SOFC 셀의 제작 공정이 대량화 되어도 성능이 비교적 안정적으로 발현되고, 신뢰

성을 갖는 셀이 제작됐음을 의미하며, 좀 더 장기간 안정적인 성능을 얻을 수 있음을 확인하는 연속 운전이 현재 진행 중에 있다.

Fig. 6에는 700°C, 750°C 및 800°C의 작동온도에서 측정된 2 cell 단위 번들의 성능 측정 결과를 나타내었다. 각 단위 전지의 성능은 최대 38 W와 36 W 정도의 성능을 나타내어 단위 번들의 총 성능은 74 W의 출력(800°C 및 0.7 V에서 평균 0.39 W/cm²의 성능)을 나타내었다. 이것은 단전지와 성능 비교시 전류 집전의 영향 때문에 성능이 조금 감소한 것으로 생각된다. 따라서 단위 번들 사이의 직렬 전류 집전에 대한 최적화 방법이 좀 더 연구되어야 할 것으로 사료되며, 이러한 단위 번들 결과를 바탕으로 좀 더 compact 하고 우수한 성능을 나타내는 kW급 평판형 SOFC 스택 개발이 현재 진행 중에 있다.

4. 결 론

기존 전해질 디핑 코팅 공정에서의 전해질을 진공 슬러리 코팅 공정을 적용하여 보다 치밀하고 박막의 전해질이 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한, 전류 집전 효율을 최적화 할 수 있도록 연료극과 공기극에 각각 Ni wire/felt와 Ni paste의 삽입, Ag wire 및 LSCo paste를 사용하였다. 또한, 평판형 SOFC 단위전지의 전류 집전시 금속 Jig 를 설치해 전류 집전 효율을 증가시킴으로서 전극면적 90 cm², 800°C의 운전조건에서

0.48 W/cm²의 전력밀도를 확인하였다. 이를 바탕으로 연료극 지지체 평판형 SOFC 스택을 구성하는 단위 번들(unit bundle)을 운전하였다. 2-cell 단위 번들의 경우 90 cm²의 반응면적, 3% 가습화된 수소 및 공기를 사용하여 800°C의 운전온도에서 74 W(0.39 W/cm² @0.7 V)의 출력 성능을 확인하였다.

참고문헌

1. J. Molenda, K. Wierczek, and W. Zajac, 'Functional materials for the IT-SOFC' *Journal of power sources*, **173**, 657 (2007).
2. P. Charpentier, P. Frangnaud, D. M. Schleich, and E. Gehain, 'Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells' *Solid State Ionics*, **135**, 373 (2000).
3. Anil V. Virkar, 'A model for solid oxide fuel cell (SOFC) stack degradation' *Journal of power sources*, **172**, 713 (2007).
4. P. Holtappels and U. Stimming, "Handbook of Fuel Cell: vol.1", 342, John Wiley & Sons, West Sussex, England (2003).
5. Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cell", 83, Elsevier, Oxford, UK (2002).
6. A. J. McEvoy, 'Activation processes, electrocatalysis and operating protocols enhance SOFC performance' *Solid State Ionics*, **135**, 331 (2000).
7. N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, 'Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack' *Journal of power sources*, **145**, 428 (2005).