

## 고체산화물 연료전지 박막의 전기적 특성 연구

이기성\*, 이재문\*, 심수만\*, 김동민\*<sup>†</sup>

\*홍익대학교 재료공학부

### The Electrical Properties of Sputtered GDC Thin Film for Solid Oxide Fuel Cells

KISEONG LEE\*, JAIMOON LEE\*, SUMAN SHIM\*, DONGMIN KIM\*<sup>†</sup>

\*Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 300 Shinan, Jochiwon, Yeongi, Chungnam, 339-701, Korea

#### ABSTRACT

The electrical properties of sputtered GDC thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates was studied. The electrical properties of the films were measured to evaluate the ion conductivity of GDC thin films for co-planar SOFC electrolytes. The impedance of the GDC thin films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates was affected by the film thickness and the impedance of thin film exhibited higher value than thick films. Similarly, the conductivity of the thick film showed much higher value than thin films. It indicated that the film thickness is the main factor affecting the conductivity and impedance of the GDC electrolyte for the co-planar SOFC.

**KEY WORDS** : Thin film(박막), SOFCs(고체산화물 연료전지), Sputter(스퍼터), Impedance(임피던스), GDC(지디씨)

#### 1. 서 론

최근, 환경오염을 줄이고 청정에너지를 생산하려는 노력으로 인해 더 효율적이고 환경 친화적인 방법으로 에너지를 생산하려는 많은 노력이 이루어지고 있다. 연료전지는 연료를 구성하는 화학성분의 화학에너지로부터 전기를 직접 얻어내는 전기화학 장치로 높은 에너지 전환효율과 환경 친화성으로 인해 많은 관심을 받고 있다<sup>1)</sup>. 특히 고체산화물 연료전지(SOFC)는 연료전지 중에서 효율이 가장 높

고 공해 요인이 적어서 차세대 전력원으로써의 관심이 계속 증대되고 있다. SOFC는 모든 구성요소가 고체로 이루어져있기 때문에 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 전해질의 손실 및 보충, 구성 재료 부식의 문제가 없다. 또한, 고온에서 작동하므로 200°C 이하의 온도에서 작동되는 인산 연료전지 또는 고분자전해질 연료전지와는 달리 비싼 백금 촉매가 필요 없고 직접 내부 개질을 통해 천연가스 및 석탄가스 등을 연료로 사용할 수 있다. 또한 배출되는 양질의 폐열을 이용한 폐열회수 및 복합발전이 가능하여 전체 발전 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다. SOFC는 산소이온전도성 산화물을 전해질

<sup>†</sup>Corresponding author : dmkim@hongik.ac.kr

[ 접수일 : 2011.3.31 수정일 : 2011.5.30 게재확정일 : 2011.6.20 ]

로 사용한다. 이 전해질이 어느 정도의 높은 이온전도성을 나타내기 위해서는 고온에서 작동해야 하는데, 이러한 조건에 충족하는 고체산화물로 yttria-stabilized zirconia(YSZ)가 널리 사용되고 있다. YSZ는 안정된 물질이지만, 작동온도가 700°C~1000°C로 높아서 내열성이 높은 구성 재료들이 필요하며 제조비용이 높아지는 단점이 있다. 또한 높은 작동온도로 인해 연료전지를 구성하는 재료의 화학적 안정성, 장기 신뢰성 등 많은 문제를 갖는다. 최근에 이러한 문제를 해결하기 위하여 고체산화물 연료전지의 작동온도를 500~800°C로 낮추려는 연구가 시도되고 있다<sup>2-4</sup>. 연료전지 작동 온도의 감소는 연료전지와 스택의 성능을 감소시키지만, 시스템의 수명을 증가시키는 장점이 있다. 이러한 연료전지의 성능 저하를 극복하기 위해 시도되고 있는 고체산화물 연료전지의 전해질은 CeO<sub>2</sub>계의 재료이다<sup>5</sup>. 이 중에서 혼합전도체인 gadolinia-doped ceria(GDC)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다<sup>6-9</sup>. GDC의 주요 장점은 첫째, 현재 고체산화물 연료전지에서 가장 많이 사용되는 전해질인 yttria-stabilized zirconia(YSZ)보다 동일 온도에서 산소 이온전도성이 4배~5배 높다. 둘째, YSZ는 고온(800°C~1000°C)에서 동작을 하므로 ohmic loss가 컸으나 GDC의 경우 낮은 온도(500°C~600°C)에서 동작을 하기 때문에 그 손실을 줄일 수 있다<sup>10,11</sup>.

최근 전자장비의 소형화와 이동의 편의성을 위해 전원 공급 장치의 소형화를 위한 많은 노력이 경주되고 있다. 특히 고체산화물 연료전지의 소형화를 위해 전해질 층을 박막으로 제조하려는 많은 연구들이 진행되고 있다<sup>12-14</sup>. 기존의 고체산화물 연료전지의 경우 전해질 층에 벌크 형태의 산화물을<sup>15,16</sup> 사용하여 전지의 크기가 대형화 될 수밖에 없었다. 하지만 진공박막제조 장비를 이용하여 연료전지를 박막<sup>17-19</sup>형태로 제조한다면 장치의 소형화는 물론 전지의 제조비용을 현저하게 낮출 수 있을 것이다. 전해질을 박막으로 제조함으로써 이온플럭스가 증가하며, 두께 감소로 인해 ohmic 저항의 감소하고 높은 효율을 기대 할 수 있다. 하지만 박막이 너무 얇아질 경우 기계적인 강도 등의 문제가 발생할 수

있다<sup>20-23</sup>.

다공성 기판위에 박막 전해질을 증착하거나 치밀한 기판위에 박막 전해질을 증착한 후 기판 뒷부분을 에칭함으로써 전통적인 방식의 수직형 연료극-전해질-공기극 구조의 SOFC를 제작하려는 많은 시도가 있었다<sup>24-26</sup>. 다공성 기판을 사용하기 위해서는 박막두께가 적어도 micro-meter 이상이 되어야 하고, 기판을 에칭하면 기계적 강도에 문제가 생길 수 있다. 그러므로 Hibino 등이 제안한 co-planar 형태의 single chamber SOFC(SC-SOFC)가 관심을 끌고 있다. 즉, co-planar SC-SOFC는 공기극과 연료극이 전해질 위의 같은 면에 있는 형태이다<sup>27,28</sup>. 이 방법을 통해 치밀하며 두꺼운 기판위에 전해질 박막을 제조할 수 있고, 박막의 두께와 기계적 강도의 문제가 해결될 수 있다. 같은 면에 있는 공기극과 연료극은 IC fabrication에서와 같이 박막증착과 patterning 방법에 의해 제작할 수 있다.

본 연구에서는 c-cut sapphire(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판 위에 스퍼터링 박막제조 기술을 이용하여 GDC 전해질 박막을 제조하고, 박막제조 공정변수에 따른 co-planar SC-SOFC 전해질의 전기적 특성을 고찰 할 것이다.

## 2. 실험

전해질 박막 제조를 위한 GDC 스퍼터 타겟은 실험실의 세라믹 제조공정을 통해 직접 제조하였다. 원료는 Anam chemical Co.의 CGO 90/10 LSA 분말(Gd: 10%, Ce: 90%)을 구매하여 사용하였다. 2inch mold에 분말을 일정량 넣은 후 press를 이용하여 일정한 압력을 가하여 시편을 성형하였다. 성형된 시편은 다음과 같은 소결공정을 통해 전기적 특성 분석을 위한 최종 시편으로 제조하였다. 소결로에서 2°C/min로 승온하여 1150°C까지 올리고 4시간 유지 하였으며, 이후 자연 냉각하였다. 제조된 시편의 직경은 2inch이고 두께는 0.25inch였다. 제조된 GDC 세라믹 시편은 전도성 페이스트를 이용하여 내부직경 2inch, 깊이 0.25in인 구리컵에 넣고 충분히 건조시켰다. 구리컵을 쓰는 이유는 스퍼터링

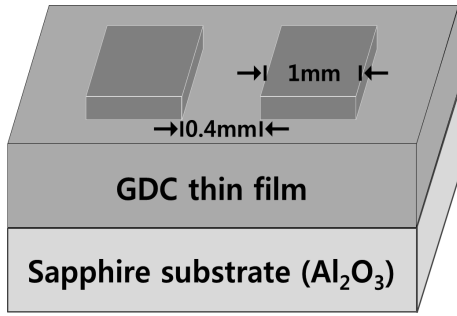


Fig. 1 Schematic of electrode configuration

동안 아르곤 기체의 끊임없는 충돌로 인해 세라믹 타겟에 열이 발생하므로, 열을 냉각시키기 위함이다. 그러므로 스퍼터건은 박막제조과정 동안에 계속 냉각수를 흘려보내 스퍼터 타겟이 과열되는 것을 방지한다.

GDC 전해질 세라믹 타겟이 금속과 같은 전도성 물질이 아니므로, GDC 전해질 박막을 제조하기 위해서 DC-스퍼터링 대신 RF-magnetron 스퍼터링 진공장비를 이용하여 제조하였다. 박막의 기판의 온도는 600°C이며, 증착된 박막의 두께가 넓은 범위에 걸쳐서 균일하도록 스퍼터 건과 샘플의 기하학적 배치는 off-axis로 하였다. 진공 챔버는 기계적 펌프를 1차 펌프로 하고 turbo-molecular pump를 2차 펌프로 사용하여  $7 \times 10^{-5}$  torr 까지 감압하였다. 증착되는 박막의 순도를 높이기 위해 충분한 시간동안 진공감압을 유지하였고, 아르곤 기체를 일정시간 동안 주입하면서 진공펌프로 충분한 시간동안 배출하였다. 아르곤 기체와 산소의 비율은 12:8이며, 챔버압력은 100mtorr로 유지하였다. 증착이 끝난후 박막의 화학양론적 조성을 유지하기 위해 냉각되는 동안 일정한 산소압력을 유지하였다. 증착된 박막의 성장 속도는 26.25 Å/min 이다.

제조된 전해질 박막의 결정상 분석을 위해 일본 MAC science의 X-선 회절 분말회절장치를 사용하였다. 사용된 X-선은 Cu K $\alpha$  line이고, 40kV와 30mA에서 측정하였다. 2 $\theta$ 는 10°와 90°사이에서 5°/min으로 스캔하였다.

전해질 박막위에 은(Ag) 페이스트를 사용하여

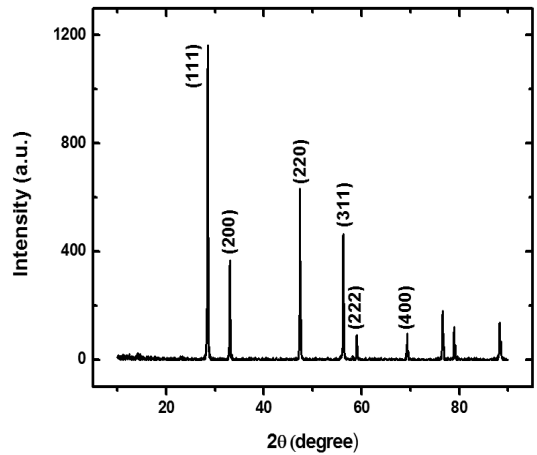


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of GDC sputter target

전극을 형성하였다. Fig. 1에 박막과 전극의 기하학적 형상을 보인다. 전해질의 전기 전도도는 four-point measurement 측정방법을 통해 측정하였다. 이때 사용된 측정장비는 Keithley사의 2182A Nanovoltmeter와 6220 current source를 이용하였다. 온도변화는 900°C ~ 500°C까지 100°C 간격으로 온도를 낮추면서 측정하였다. 저항은 온도가 안정화 된 후에 측정하였다. current 측정 범위는 10 $\mu$ A로 하였으며 측정값은 장치에서 바로 얻을 수 있었다.

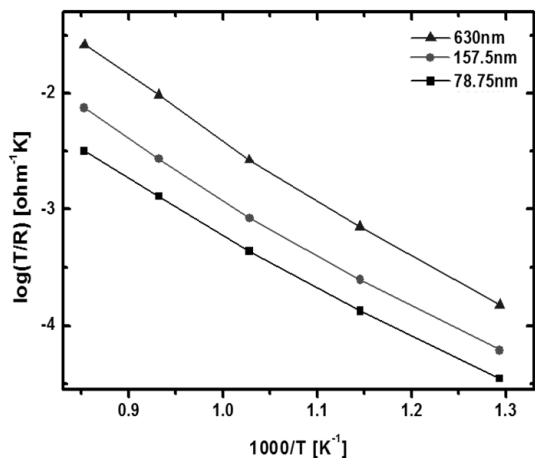


Fig. 3 Comparison of 1/R values of GDC thin films by various thickness on sapphire

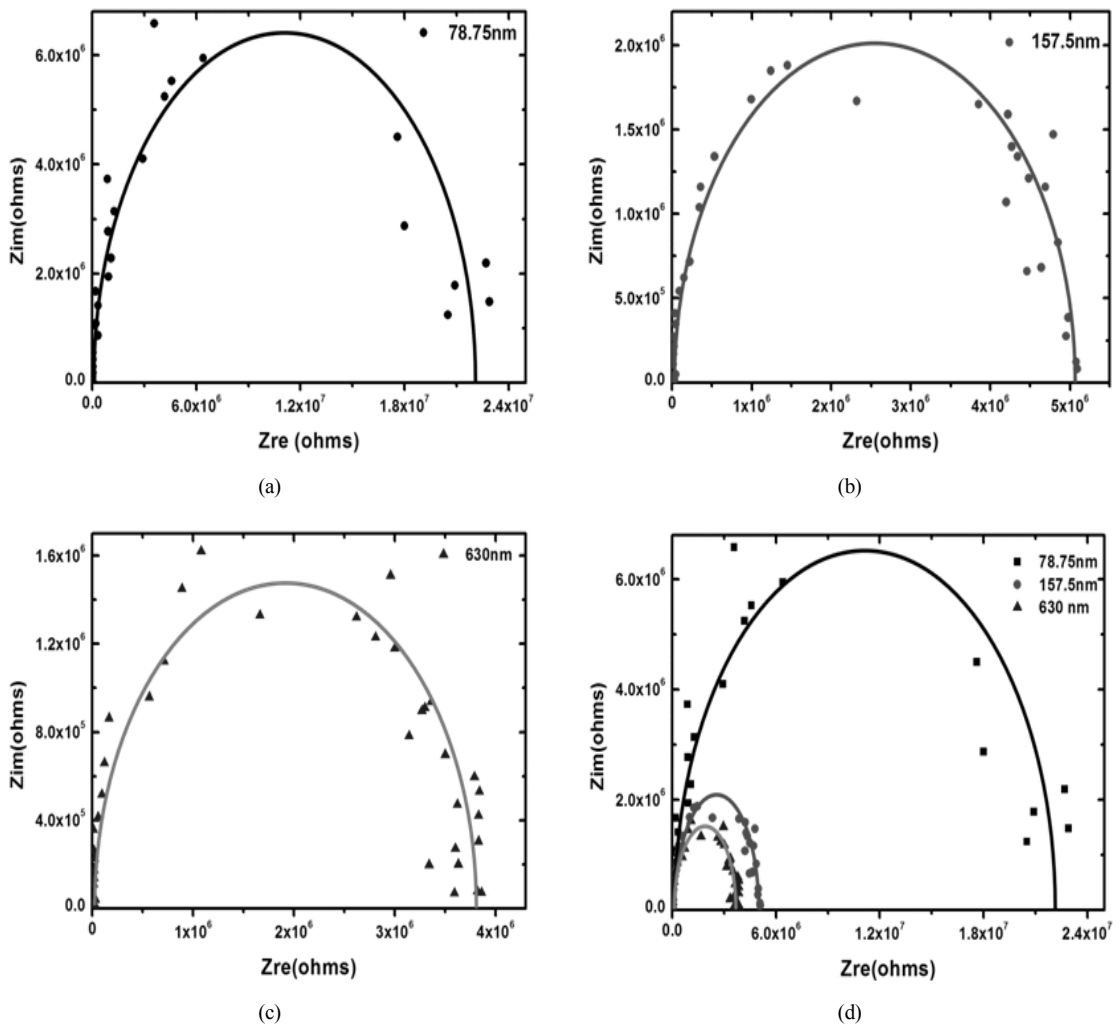


Fig. 4 Nyquist plot of GDC thin films with various thickness, (a), (b), (c), and (d). The frequency range is 100 kHz~1 kHz. The measured temperature is 600°C in atmosphere

impedance를 측정하기 위해 개방된 로의 600°C 온도에서 측정하였다. 측정 장비는 solartron 1255 (solartron instruments, England)와 M273A(EG&G, USA) potentiostat를 사용하였다. 모든 측정은 상압에서 이루어졌으며, 측정의 주파수 범위는 100kHz~1Hz이다.

### 3. 결 과

세라믹 공정을 통해 제조한 GDC 전해질 세라믹

타겟의 XRD 데이터를 Fig. 2에 나타내었다. 세라믹 제조 공정의 마지막 단계인 소결공정을 마친 후 측정된 XRD 데이터를 보면 GDC이외의 다른 이차상의 피크는 거의 보이지 않는다. 이 XRD 데이터로부터 제조된 GDC 스퍼터 타겟은 매우 순수하다고 할 수 있다. 소결 공정을 마친 스퍼터 타겟은 표면의 조성과 표면아래 내부의 조성이 다르므로 XRD 측정과 박막제조공정을 위해 스퍼터 타겟의 표면을 일정 부분 연마하고 충분한 시간동안 pre-sputtering

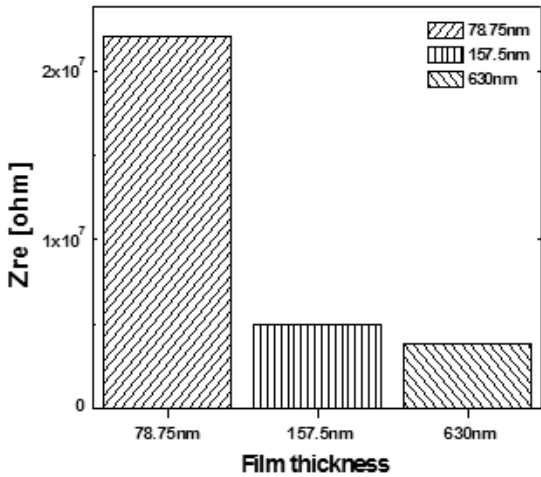


Fig. 5 Impedance of GDC thin films on sapphire

을 한 후 박막을 제조하였다.

Fig. 3에는 온도에 변화에 따른 1/R 값을 비교하고 있다. 여기서는 전도도( $\sigma$ ) 대신 1/R 값을 사용하였다. 그 이유는 전도도( $\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$ ) 추론을 위한 on-plane 전극 배치에 있어서 전도성 재료의 전극 면적과 길이의 정확한 정의가 마주대하고 있는(face-to-face) 형태의 전극 배치와 같이 직접적이지 못하기 때문이다. 모든 시편은 같은 전극 배치를 하고 있고, 박막의 두께가 점차로 증가하는 세 개의 시편을 측정 비교하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 박막이 점차로 두꺼워 질수록 전도도는 점점 증가되고 있다. 같은 온도에서 전도도를 측정하였을 때, 78.75nm의 박막이 157.5nm로 그 두께가 두배 증가한 경우의 전도도 증가가 박막의 두께가 630nm로 8배 증가한 경우 보다 훨씬 더 큰 전도도 증가의 경향을 보여주고 있다. 이는 박막의 단면적이 너무 얇은 경우 전도도를 위한 이온 플럭스가 너무 적어 약간의 박막두께의 증가도 현저한 전도도 증가를 나타내 주지만, 박막두께가 점차로 증가하여 어느 정도의 두께 이상이 되면 두께 증가에 따른 전도도 증가가 둔화되는 것으로 보인다. 이로부터 고체 산화물 연료전지를 위한 박막공정에서 전지의 성능과 상관된 최적의 두께를 설정해야 함을 알 수 있다.

Fig. 4에는 두께 증가에 따른 GDC 박막의 impedance 측정결과를 나타내었다. 이때 전극 면적은 0.07cm<sup>2</sup> 이다. 이상적인 cole-cole plot에서 Z<sub>im</sub>이 0인 곳에서의 접선은 세로축에 평행하고 이 교점에서의 Z<sub>re</sub>값은 전극의 ohmic 저항이다. 고주파부분에서 인덕턴스(L)로 인하여 Z<sub>im</sub>가 0 이하로 직선적으로 감소하게 된다<sup>23)</sup>. Cole-cole plot에서 ohmic 저항은 lead wire의 저항과 전해질, 전극 저항 등으로 구성된다. Cole-cole plot에서 반원의 호의 크기는 전극의 분극저항에 관련이 있다. 즉 전극의 분극저항 값이 증가하면 반원의 호가 커지고, 분극저항이 작아지면 반원의 호가 작아진다. Fig. 4에서 두께에 따른 호의 크기변화 즉 분극저항의 값을 확인 할 수 있다. 이로부터 시편의 저항은 fitting한 고주파수 호(arc)와 실수-x축과의 교점으로부터 얻을 수 있었다. 그림에서 보는바와 같이 두께가 얇을수록 impedance가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5에 Nyquist plot으로부터 얻어진 impedance를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 두께가 얇을수록 impedance가 증가하였다. 박막 두께변화에 따른 impedance는 전도도 측정의 경우와 비슷한 경향을 보인다. 이온이 전도할 수 있는 단면적이 두께의 감소에 따라 감소하고 이온플럭스가 감소하며, 결과적으로 impedance가 증가한다. 가장 두꺼운 시편의 박막두께는 630nm이고 그 impedance는 0.35×10<sup>7</sup>ohm이며, 박막의 두께가 157nm인 시편은 impedance가 0.5×10<sup>7</sup>ohm으로 박막의 두께가 1/4배로 얇아진 것에 비해 impedance는 1.4배 증가하였다. 하지만 두께가 78.75nm인 경우 impedance가 2.2×10<sup>7</sup>ohm으로 박막의 두께가 1/8배로 얇아진 경우는 Impedance가 6.3배로 훨씬 더 증가하였다. 이는 박막의 두께가 너무 얇아져서 이온플럭스가 충분하지 않아 전도성이 낮아지고 저항이 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 전도도 측정 데이터와 impedance 측정의 데이터로부터 알 수 있듯이, 고체 산화물 연료전지의 전해질을 박막으로 제조할 때 너무 얇은 두께의 전해질은 전도성이 너무 낮으므로, microfabrication 공정을 위한 박막두께의 최적화가 필요함을 알 수가 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 세라믹 공정을 통해 전해질 박막 제조용 GDC스퍼터링 타겟을 직접 제조하여 사용하였다. 스퍼터링 박막제조공정을 이용하여 GDC 박막을  $Al_2O_3$  결정성 기판위에 제조하였다. GDC 전해질 박막은 co-planar single chamber SOFC (SC-SOFC) 형태로 제조되었고, 전기적 특성을 고찰하였다. 박막의 두께가 감소할수록 전도도가 감소하고, 임피던스는 증가하는 경향을 보였다. 이는 단면적이 작아질수록 이온 플럭스가 충분하지 않아 이온의 전도성이 줄어들고 저항이 증가하기 때문이다. 그러므로 고체산화물 연료전지를 소형화 하기위하여 전해질의 두께를 너무 얇게 제조하게 되면 이온전도성이 너무 낮아지게 된다. 전해질의 충분한 전도성을 확보하기 위해, 전해질 박막의 두께를 최적화해야 할 필요가 있다. 박막의 두께 변화에 따른 전해질 박막의 이온전도도와 임피던스 특성을 고찰하였고 SOFC의 소형화의 가능성을 볼 수 있었다.

## 후 기

이 논문 또는 저서는 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2010-0028132).

## 참 고 문 헌

- 1) Song C., Zhang L., Zhang J., Wilkinson D.P., Baker R., "Temperature dependence of oxygen reduction catalyzed by cobalt fluoro phthalocyanine adsorbed on a graphite electrode", *Fuel Cells*, Vol. 7, 2007, pp. 9-15.
- 2) Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J., Yoshida S., Sano M., "A low operating temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon air mixtures", *Science*, Vol. 288, 2000, pp. 2031-2033.
- 3) Shao Z.P., Haile S.M., "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells", *Nature*, Vol. 431, 2004, p. 170.
- 4) Shao Z.P., Haile S.M., Ahn J., Ronney P.D., Zhan Z., Barnett S.A., "A thermally self sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density", *Nature*, Vol. 435, 2005, pp. 795-798.
- 5) Trovarelli A., "Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 38, issue 4, 1996, p. 439.
- 6) Taniguchi I., van Landschoot R.C., Schoonman J., "Electrostatic Spray Deposition of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.87</sub> Thin Films", *Solid State Ionics*, Vol. 160, 2003, p. 271.
- 7) Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A., "Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria", *Solid State Ionics*, Vol. 129, 2000, pp. 63-94.
- 8) Singhal S.C., "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid State Ionics*, Vol. 135, 2000, pp. 305-313.
- 9) Steel B.C.H., "Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for SOFC operation at 500°C", *Solid State Ionics*, Vol. 129, 2000, pp. 95-110.
- 10) Kim S.M., Son J.W., Lee K.R., Kim H.C., Kim H.R., Lee H.W., Lee J.H., "Substrate effect on the electrical properties of sputtered YSZ thin films for co-planar SOFC applications", *J. Electroceramics*, Vol. 24, 2010, pp. 153-160.
- 11) Vert V.B., Serra J.M., "Influence of Barium Incorporation on the Electrochemical Performance of Ln<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-delta</sub> (Ln=La, Pr, Sm) Perovskites for Oxygen Activation at Intermediate Temperatures", *Fuel Cells*, Vol. 9, 2009, pp. 663-678.
- 12) Turrel H.L., Nowick A.S., "Doped Ceria as a Solid Oxide Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 122, 1975, pp. 255-259.
- 13) Hibino T., Iwahara H., "Simplification of solid oxide fuel cell system using partial oxidation of

- methane”, Chem. Lett., Vol. 7, 1993, pp. 1131-1134.
- 14) Hibino T., Ushiki K., Sato T., Kuwahara Y., “A novel cell design for simplifying SOFC system”, Solid state Ionics, Vol. 81, 1995, pp. 1-3.
  - 15) Huang K.Q., Tichy R.S., Goodenough J.B., “Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor Strontium and Magnesium Doped LaGaO<sub>3</sub> I Phase Relationships and Electrical Properties”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, 1998, pp. 2565-2575.
  - 16) Zhang T.S., Kong L.B., Zeng Z.Q., Huang H.T., Hing P., Xia Z.T., Kilner J.A., “Sintering behavior and ionic conductivity of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> with a small amount of MnO<sub>2</sub> doping”, J. Solid State Electrochem., Vol. 7, 2003, pp. 348-354.
  - 17) Kosacki I., Suzuki T., Petrovsky V., Anderson H.U., “Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films”, Solid State Ionics, Vol. 136, 2000, pp. 1225-1233.
  - 18) Kosacki I., Rouleau C., Becher P.F., Bentley J., Lowndes D.H., “Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films”, Solid State Ionics, Vol. 176, 2005, pp. 1319-1326.
  - 19) Karthikeyan A., Chang C.L., Ramanathan S., “High temperature conductivity studies on nanoscale yttria-doped zirconia thin films and size effects”, Appl. Phys. Lett, Vol. 89, 2006, article no. 183116.
  - 20) Fu C.Y., Chang C.L., Hsu C.S., Hwang B.H., “Electrostatic spray deposition of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> films”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 91, 2005, pp. 28-35.
  - 21) Hayashi K., Yamamoto O., Nishigaki Y., Minoura H., “Sputtered La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>-yttria stabilized zirconia composite film electrodes for SOFC”, Solid State Ionics, Vol. 98, 1997, pp. 49-55.
  - 22) Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S., “Fundamentals of sol-gel dip coating”, Thin Solid Films, Vol. 201, 1991, pp. 97-108.
  - 23) Brinkera C.J., Hurda A.J., Schunka P.R., Fryea G.C., Ashleya C.S., “Review of sol-gel thin film formation”, J. Non-Crystalline Solids, Vol. 147-148, 1992, pp. 424-436.
  - 24) Pederson L.R., Singh P., Zhou X.-D., “Application of Vacuum Deposition Methods to Solid Oxide Fuel Cells”, Vacuum, Vol. 80, 2006, pp. 1066-1083.
  - 25) De Jonghe L.C., Jacobson C.P., Visco S.J., “Supported electrolyte thin film synthesis of solid oxide fuel cells”, Annu. Rev. Master. Res., Vol. 33, 2003, pp. 169-182.
  - 26) Hobein B., Tietz F., Stover D., Cekada M., Panjan P., “DC sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications”, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 21, 2001, pp. 1843-1846.
  - 27) Hibino T., Ushiki K., Kuwahara Y., “New concept for simplifying SOFC system”, Solid State Ionics, Vol. 91, 1996, pp. 69-74.
  - 28) Yano M., Tomita A., Sano M., Hibino T., “Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review”, Solid State Ionics, Vol. 177, 2007, pp. 3351-3359.
  - 29) Koh J. H., You Y. S., Park J. W., and Lim H. C., “Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel”, Solid State Ionics, Vol. 149, 2002, pp. 157-166.