支持膜平板型 SOFC の作製と評価 II. 燃料電極基板の特性評価

村田 和俊*, 下津 正輝

三井造船機機械制御技術開発センター (〒 706-0014 玉野市玉原 3-16-1)

Fabrication and Evaluation of Electrode-Supported Planar SOFC II. Characterization of Fuel-Electrode-Support

Kazutoshi MURATA* and Masateru SHIMOTSU

Tamano Technology Center, Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd (3-16-1 Tamahara, Tamano, Okayama 706-0014, Japan)

Received October 16, 1998 ; Accepted April 14, 1999

Ni-YSZ cermet as a substrate of the fuel-electrode-supported-cell was evaluated. The shrinkage of the cermet during the annealing (1050 °C, 1000 hours in H₂) was 0.15 %. Its gas permeability and its mean pore size after the annealing were 6×10^{-4} cm⁴ g⁻¹ s⁻¹ and 0.43 μm, respectively. The performance of the cell with 1 cm² electrodes which consists of the cermet as a fuel-electrode-support, electrolyte and air-electrode was tested using 80 % H₂O-H₂ gas as a fuel and air as an oxidant at 1000 °C. The cell was operated without serious concentration overvoltage at the current density lower than 0.7 A cm⁻². The anodic concentration overvoltage evaluated from the observed limiting current density was almost equal to the measured one. And the cell voltage at the current density 1.0 A cm⁻² revealed no degradation during 1000 hours operation.

Key Words : SOFC, YSZ Thin Film, Fuel-electrode-support, Gas Permeability

1 緒 言

固体電解質型燃料電池 (SOFC) は、高いエネルギー変換効率を有する耐環境性の優れた新しい発電システムとして、その実用化が期待されている¹⁾。SOFC は平板型と円筒型²⁾に大別されるが、我々は高出力密度化と低コスト化が期待できる平板型に着目し、その研究開発を進めてきた。SOFC の電解質としてはイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) が広く用いられている。しかし YSZ の酸化物イオン伝導性は十分ではなく、セル内部抵抗の大きな割合を電解質抵抗が占めている。YSZ 電解質を薄膜化することにより、セル出力密度の向上が可能となる。

燃料電極を基板とする支持膜型 SOFC の製造方法、及びその電池性能について前報³⁾で述べた。ディップコートした YSZ と仮焼した電極基板とを共焼結する製造法を採用しており、低コストでのセル製造が実現できる。またその共焼結法により作製したセルは発電温度 1000 °C、水素 / 空気燃料電池で最大出力密度 1.5 W cm⁻² (有効電極面積 1 cm²)、0.5 W cm⁻² (有効電極面積 120 cm²) を記録した。実際の SOFC 発電システムでは、その燃料に天然ガスなどが使用される。天然ガスを水蒸気改質した燃料には多くの水蒸気が内包されるため、水素濃度が希薄となる。したがって、基板が十分なガス透過能を持たないと基板中のガス拡散に電池性能が制約を受ける。また SOFC の目標寿命は一般に 4 万時間と言われている。長期に燃料電極を作動条件に曝すと、Ni の凝集による電極自体の収縮や電極内細孔の変化などが起こり得る⁴⁾。

燃料電極を基板とする支持膜型セルの場合、基板自体のこのような変化は電池性能の低下、あるいは電池の破壊を引き起こす可能性がある。

そこで本研究では、燃料電極基板の特性に注目し、その評価を行った。基板単体の評価としては長期発電模擬条件下での 1) ガス透過係数、2) 基板収縮、及び 3) 細孔径の経時変化を調べた。また、発電実験により基板のガス透過特性、及び長期耐久性について評価した。

2 実 験

2.1 試料作製

試料の作製フローを Fig. 1 に示す。基板及びセルの作製フローについては前報³⁾とはほぼ同じであるので、ここでは詳細な記述は省略する。なお本実験では燃料電極基板の作製に押出成形法を採用した。押出成形用の添加剤としては、バインダー (メチルセルロース)、可塑剤 (グリセリン)、滑剤 (ステアリン酸エマルジョン) を用いた。基板単体は押出成形後に仮焼したものを、1300 °C、1350 °C、1400 °C、1450 °C の各温度で、5 時間空気中で焼成することにより作製した。焼成体の気孔率は、1000 °C の水素雰囲気中で還元処理を行った後、その寸法及び重量を精密に測定して求めた。測定した気孔率を Table 1 に示す。基板 / YSZ 膜 2 層体は基板と YSZ 膜とを空気中で 1400 °C × 1 時間共焼結することにより作製した。支持膜型セルは、2 層体の YSZ 膜上にカソードスラリーを面積 1 cm² に塗布、1250 °C × 1 時間の条件で焼き付けし

て作製した。そのセル構成を Table 2 に示す。カソード材料は $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$ と 8 YSZ の混合物 (7 : 3 重量比) とした。

また支持膜型セルのカソード特性を把握することを目的とし、8 YSZ 板を電解質とする有効電極面積 1 cm^2 の自立膜型セルを作製した。Table 3 にはその構成を示す。カソード組成、及び焼付条件は支持膜型セルのそれと同じとした。またその配置位置は対向電極と対称位置とした⁵⁾。参照電極として Pt 極を 8 YSZ 板側面に設けた。

2. 2 基板の収縮率、ガス透過係数及び細孔径分布の測定

基板単体及び基板 / 膜 2 層体を温度 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ の水素雰囲気 ($2\text{ }\%\text{ H}_2\text{O-H}_2$) に 100 時間保持した。昇降温速度は $100\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ とした。この 100 時間の熱処理を 10 回繰り返し合計 1000 時間の処理を行った。 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ での積算保持時間 100 h, 200 h,

Fig. 1 Fabrication process of the electrode-supported cell.

Table 1 Porosities of the substrate sintered at different temperatures.

Sample	$T / ^\circ\text{C}$	$\theta / \%$
A	1300	33
B	1350	27
C	1400	25
D	1450	24

T : Sintering temperature.

θ : Porosity after reducing treatment.

Sample size: $70 \times 70 \times 1\text{ mm}^3$

Table 2 Materials and fabrication processes for the electrode-supported planar SOFC.

Component	Material	Size/ mm^3	Fabrication process
Cathode	LSMC-YSZ	$10 \times 10 \times 0.15$	printing + firing
Electrolyte	YSZ	$30 \times 30 \times 0.03$	dip-coating + sintering
Anode	34 vol % Ni-YSZ	$30 \times 30 \times 1.00$	extrusion + sintering

LSMC: $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_3$

300 h, 500 h, 1000 h 時点で基板収縮率、及びガス透過係数の測定を行った。基板寸法の変化量は、室温にてそのサイズを投影機 (TOPCON 製 VP-300 D) を用いて、 $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ の精度で測定した。ガス透過係数の測定は室温にて透過ガスに空気をを用い、試料の表裏に 1 気圧の差圧をかけて行った。そして (1) 式により透過係数を算出した。

$$q = (Q \times t) / (\Delta p \times S) \quad (\text{cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (1)$$

ここに Q はガス透過量 ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)、 t は試料厚さ (cm)、 Δp は試料両面間の圧力差 (g cm^{-2})、 S はガス透過面積 (cm^2) である。また 1000 時間の熱処理前、及び熱処理後の試料 C の細孔径分布を、水銀圧入法 (島津製作所製ポロシメータ 9310) により測定した。

2. 3 発電実験

発電実験に供した支持膜型セルの材料、及びその構成を Table 2 に示す。セルの有効発電面積は 1 cm^2 である。支持膜型セルの発電方法を Fig. 2 に示す。集電体として白金網を空気側、燃料側の双方に用いた。発電実験は温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ において、燃料に水素と水蒸気の混合ガスを、酸化剤には空気をを用いて行った。水蒸気の生成は、ステンレス製の圧力容器に入れた蒸留水を、電気ヒーター加熱することにより行った。容器内圧力が一定値 (+1 気圧) となるように、ヒーター出力を制御し、容器に取り付けた流量調整バルブを用いて、セルに水蒸気を安定に供給した。燃料流量及び空気流量はともに $400\text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ とした。図中に示したジルコニアリングの内外の電位差より、ネルンスト式を用いて燃料中の水蒸気濃度を計算した。セル内部抵抗の $I-R$ 成分は、カレントパルスジェネレータ (北斗電工 (株) 製 HC-113)、及びデジタルストレージスコープ (岩通 (株) 製 DS-6411) を用い、カレントインタラプション法により測定した。また 1000 時間の長期発電試験は、温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、定電流密度 1.0 A cm^{-2} 、燃料 $2\text{ }\%\text{ H}_2\text{O-H}_2$ を用

Table 3 Materials and fabrication processes for the self-supported planar SOFC.

Component	Material	Size/ mm^3	Fabrication process
Cathode	LSMC-YSZ	$10 \times 10 \times 0.15$	printing + firing
Electrolyte	YSZ	$30 \times 30 \times 0.30$	tape-casting + sintering
Anode	44 vol % Ni-YSZ	$10 \times 10 \times 0.15$	printing + firing

Fig. 2 Set up for measuring I-V performance of the cell.

いて行った。発電後のセルの微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

カソード性能を把握する目的で作製した自立膜型セルの評価は、支持膜型セルと同じ条件で行った。カレントインタラクション法により I-R 成分を取り除きカソード分極値を測定した。

3 結果及び考察

3.1 基板の収縮率、ガス透過係数

Fig. 3 には 1050 °C、2 % H₂O-H₂ 中で熱処理した基板の収縮率を示す。10 回のヒートサイクルを含む 1000 時間の熱処理後もクラック、変形等はいずれの試料にも確認されなかった。気孔率 33 % の試料 A には 1000 時間の熱処理により約 0.3 % の収縮が確認された。試料 B, C, D の収縮率はいずれも約 0.15 % であり、試料焼成温度の影響は認められなかった。仮に基板寸法を 100 mm とした場合、その収縮量は 0.15 mm となる。Fig. 4 には試料 C、及び基板 / YSZ 膜 2 層体のガス透過係数を示す。横軸には 1050 °C で熱処理した積算時間を、縦軸にはガス透過係数を示す。試料 C の熱処理前の透過係数は $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったが、熱処理時間の増加とともに透過係数は大きくなり、1000 時間終了後には $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。熱処理により基板は収縮するが、ガス透過係数は増大する結果となった。一方、2 層体の透過係数は 1000 時間の間、ほぼ一定の値を示した。このことは 10

Fig. 3 Shrinkage of the fuel electrode substrate during the annealing at 1050 °C.

Fig. 4 Gas permeation coefficients of the fuel electrode substrate with and without YSZ film during the annealing at 1050 °C.

回のヒートサイクルを含む 1000 時間の熱処理後も、YSZ 薄膜の緻密性が保たれていることを示唆する。基板単体には熱処理による 0.15 % の収縮が確認されたが、この収縮による 2 層体 YSZ 膜の破壊はなかった。

3.2 微構造

Fig. 5 には基板の細孔径分布の測定結果を示す。図中の破線は熱処理開始前の細孔径分布を、実線は 1000 時間熱処理後のそれを示す。熱処理前の平均細孔直径が 0.34 μm であったのに対し、熱処理後のそれは 0.43 μm であった。気孔径は約 1.3 倍になった。多孔体中の流体の透過係数はその微構造 (気孔率、気孔径など) に依存する。基板気孔径の拡大がガス透過経路の形状を変化させ、透過係数が大きくなったものと推測される。また Fig. 6 には 1000 時間発電後の SEM 写真を示す。多孔質電極の上に緻密な YSZ 電解質が形成されている。基板を構成する YSZ 及び Ni の粒径は 0.5~2 μm 程度であることが確認できた。

3.3 電池性能

支持膜型セルの発電実験の結果を Fig. 7 に示す。2 % H₂O-H₂ を燃料とした場合、測定された支持膜型セルの開回路起電力は 1.06 V であり、理論値 1.09 V よりやや低い値であった。またジルコニアリング内外に発生する起電力値は 1.08 V であり、理論値とほぼ等しい値が得られた。この燃料ガスでは電流密度 0.5 A cm⁻² 以下での I-V 線の傾きが大きい。これはわずかな電流が、電極反応場での酸素分圧を急

Fig. 6 SEM photograph of the cross section of the cell which was operated for 1000 hours at 1000 °C.

Fig. 5 Pore size distribution of the substrate before and after the annealing.

Fig. 7 I-V performance of the cell using the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ gas mixture as a fuel.

激に上昇させたためと考えられる。電流密度 0.5 A cm^{-2} 以上の領域では、セル電圧は電流密度に対してほぼ直線的に減少した。セル電圧 0.7 V での電流密度は 1.6 A cm^{-2} 、その時の出力密度は 1.1 W cm^{-2} であり、セルは優れた性能を示した。図中の実線と破線に囲まれた領域は、カレントインタラクション法により測定した I-R 成分を示す。 1.0 A cm^{-2} での I-R 損失は 44 mV であり、セルの全内部損失に占める割合は小さかった。一方、図中の実線と一点鎖線で囲まれた領域は、自立膜型セルを用いて測定したカソード分極値を示す。電流密度 1.0 A cm^{-2} での分極値は 42 mV であった。この解析により、セル内部抵抗の大きな部分が、アノード分極により占められていることが判った。次に、燃料中の水蒸気濃度を 40% 、 60% 、 80% と変えて実験を行った。水蒸気濃度 80% のガスを用いた場合でも、電流密度 0.7 A cm^{-2} まで安定したセル電圧が得られた。

$80\% \text{ H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ガスを用いた時に観測された限界電流値を用いて、各電流密度、各ガス組成における燃料電極 / 電解質界面の酸素分圧を計算した。Table 4 には燃料電極 / 電解質界面の水素ガス分圧、水蒸気分圧、酸素ガス分圧の計算結果を示す。Table 4.1 に示した $2\% \text{ H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 燃料の場合、電流密度 2.0 A cm^{-2} での界面の水素ガス分圧、及び酸素ガス分圧は、それぞれ 0.48 atm 、 $3.2 \times 10^{-15} \text{ atm}$ と計算された。また、この界面の酸素分圧から濃度分極値が計算できる⁹⁾。

$$\eta_{\text{CON}} = (RT / 4F) \ln(P(\text{O}_2)^{\text{I}} / P(\text{O}_2)^{\text{II}}) \quad (\text{V}) \quad (2)$$

ここに $P(\text{O}_2)^{\text{I}}$ は供給ガス中の酸素分圧(atm)、 $P(\text{O}_2)^{\text{II}}$ は燃料電極 / 電解質界面の酸素分圧(atm)である。この濃度分極値を用いて、以下の(3)式により各電流密度におけるセル電圧を計算した。

$$E = E_{\text{open}} - E_{\text{I-R}} - \eta_{\text{cathode}} - \eta_{\text{anode}} \quad (\text{V}) \quad (3)$$

ここに E_{open} は各燃料ガスにおけるセル開回路起電力を、 $E_{\text{I-R}}$ は実測した支持膜型セルの I-R 損失 (0.044 V at 1.0 A cm^{-2}) を、 η_{cathode} は別途測定した自立膜型セルのカソード分極値 (0.042 V at 1.0 A cm^{-2}) を、 η_{anode} は(2)式より計算した燃料極での濃度分極値を示す。(3)式で計算されたセル電圧を Fig. 8 の実線に示す。計算値は実測値と非常に良い一致を見せた。

Table 4.1 Partial pressure of the various gases at the interface between the fuel electrode and the electrolyte. $2\% \text{ H}_2\text{O}-\text{H}_2$ gas as a fuel was fed to the cell.

$i / \text{A cm}^{-2}$	$P(\text{H}_2) / \text{atm}$	$P(\text{H}_2\text{O}) / \text{atm}$	$P(\text{O}_2) / \text{atm}$	$\eta_{\text{CON}} / \text{V}$
0.00	0.980	0.020	1.13E-18	0.000
0.40	0.880	0.120	5.07E-17	0.104
0.80	0.780	0.220	2.17E-16	0.144
1.20	0.680	0.320	6.03E-16	0.172
1.60	0.580	0.420	1.43E-15	0.196
2.00	0.480	0.520	3.20E-15	0.218

i : Current density of the cell.

$P(\text{H}_2)$: Hydrogen partial pressure at the interface.

$P(\text{H}_2\text{O})$: Steam partial pressure at the interface.

$P(\text{O}_2)$: Oxygen partial pressure at the interface.

η_{CON} : Concentration overvoltage given by the equation (2).

Table 4.2 Partial pressure of the various gases at the interface between the fuel electrode and the electrolyte. $80\% \text{ H}_2\text{O}-\text{H}_2$ gas as a fuel was fed to the cell.

$i / \text{A cm}^{-2}$	$P(\text{H}_2) / \text{atm}$	$P(\text{H}_2\text{O}) / \text{atm}$	$P(\text{O}_2) / \text{atm}$	$\eta_{\text{CON}} / \text{V}$
0.00	0.200	0.800	4.36E-14	0.000
0.20	0.150	0.850	8.75E-14	0.019
0.40	0.100	0.900	2.21E-13	0.044
0.60	0.050	0.950	9.84E-13	0.085
0.80	0.001	0.999	2.72E-09	0.303

次に、ガスの拡散係数より基板中のガス輸送量の検討を行ってみた。SEM 写真、及び水銀圧入法により確認された基板の気孔径は、それぞれ $1\sim 3 \mu\text{m}$ 、及び約 $0.4 \mu\text{m}$ であった。水銀圧入法では、気孔と気孔が連結される細い部分により、水銀の圧入が制限される。ガス拡散の有効拡散経路を考えるにあたっては、水銀圧入法により測定された気孔径を採用した。 1000°C での H_2O ガス及び H_2 ガスの平均自由行程⁹⁾は、以下の式によりそれぞれ $0.18 \mu\text{m}$ 、 $0.52 \mu\text{m}$ と計算される (Table 5)。

$$\lambda = 3.11 \times 10^{-24} \times T / (p \times \delta^2) \quad (\text{m}) \quad (4)$$

ここに T は絶対温度(K)を、 p は圧力(Pa)を、 δ は分子直径(m)を示す。測定した基板の平均細孔径は約 $0.4 \mu\text{m}$ であるので、基板中の拡散は、クヌーセン拡散と分子流拡散との境

Fig. 8 Comparison of the measured I-V performance and the calculated one. The anodic concentration overvoltage was evaluated from the observed limiting current density.

Table 5 Mean free path of the various gases.

Gas	δ / m	λ / m
N ₂	3.75×10^{-10}	$6.5 \times 10^{-8a)}$
H ₂	2.75×10^{-10}	5.2×10^{-7}
H ₂ O	4.68×10^{-10}	1.8×10^{-7}

δ : Molecular diameter at 293 K.

λ : Mean free path at 1273 K.

a): Value at 293 K.

界領域にあると考えられる。1000 °Cにおける H₂O-H₂系の気相拡散係数は、以下に示した Chapman-Enskog⁸⁾の式を用いて、8.2 cm² s⁻¹と計算される。

$$D_{12} = 1.883 \times 10^{-18} [T^3(M_1 + M_2) / M_1 M_2]^{0.5} / [p(\sigma_{12})^2 \Omega_D] \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (5)$$

ここに M はモル重量(kg mol⁻¹)を、 p は圧力(Pa)を、 σ は衝突直径(m)を、 Ω は還元衝突積分(-)を示す。また Wakao と Smith⁹⁾は等圧拡散式を適用して、多孔質固体内の有効拡散係数を与える式を導いた。ここでマクロ孔のみが存在する場合には、有効拡散係数 D_e は以下の式で与えられる。

$$D_{le} = \epsilon^2 D_l \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (6)$$

$$D_l = 1 / [(1 - \alpha_{12} y_1) / D_{12} + 1 / D_{lk}] \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (7)$$

$$\alpha_{12} = 1 - (M_1 / M_2)^{0.5} \quad (-) \quad (8)$$

ここに D_k はクヌーセン拡散係数(cm² s⁻¹)¹⁰⁾を、 ϵ は気孔率(-)を、 y_1 はモル分率(-)を示す。厚さ 1 mm の試料 C の片面に 80 % H₂O-H₂を、他面に 100 % H₂O ガスを配置した場合の、1000 °Cにおける水素ガス拡散量を計算した。クヌーセン拡散係数の計算に用いる気孔径を 0.4 μm、気孔率を 0.25 とすると、濃度拡散により輸送される水素フラックスは 6.1×10^{-6} mol cm⁻² s⁻¹となる。これは電流量 1.2 A cm⁻²に相当する。80 % H₂O-H₂を燃料に用いて発電した時に実測された限界電流は 0.8 A cm⁻²であり、拡散係数より計算された値と比較的良好一致を示した。以上の濃度分極値及び拡散係数からの解析により、基板中のガス拡散がアノード分極の主原因であると結論できる。

Fig. 9 には定電流密度 1.0 A cm⁻²での 1000 時間連続発電試験の結果を示す。高い電流密度にもかかわらず、セル電圧の低下は確認されず、優れた耐久性を示した。また、実験開始時、及び終了時において、セル開回路起電力の値に変化は無く、YSZ 膜の緻密性が保持されていることを確認できた。

4 結 論

支持膜型セルの燃料電極基板の特性に注目し、その評価を行い、以下の結論を得た。

1) NiO-YSZ (1 : 1 重量比) 1400 °C 焼結体の長期発電模擬条件 (1050 °C × 1000 時間、水素中熱処理) 下での、特性変化を調査した。熱処理による基板収縮率は約 0.15 %、ガス透過係数は熱処理前が 3×10^{-4} cm⁴ g⁻¹ s⁻¹、熱処理後が 6×10^{-4}

Fig. 9 Long-term stability of the cell under the constant current density 1.0 A cm⁻².

cm⁴ g⁻¹ s⁻¹であった。また基板の平均気孔径は 0.34 μm から 0.43 μm となった。基板 / YSZ 膜 2 層体のガス透過係数は、実験前後で変化すること無く、YSZ 膜の緻密性が保持されていることを確認できた。

2) NiO-YSZ を基板とする支持膜型セルの電池性能を評価した。今回評価したセルの基板厚みは 1 mm、基板気孔率は 25 %、有効電極面積は 1 cm²、発電温度は 1000 °C であった。80 % H₂O-H₂を燃料とした場合でも、0.7 A cm⁻²まで安定したセル性能が得られた。実測された限界電流値を用いて、アノード分極がガス拡散に起因すると仮定して計算した電池性能は、実測結果と良好一致を示した。また、拡散係数より計算される限界電流値も、実測値と比較的良好一致をみせた。定電流 1.0 A cm⁻²で 1000 時間の発電テストを行ったが、セル性能の低下は無く、優れた耐久性を示した。

本研究の一部は NEDO (新エネルギー産業技術総合開発機構) 殿の受託研究として行ったものである。

文 献

- 1) N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
- 2) S. C. Singhal, *Proc. 5th International Symposium on SOFC*, June 2-5, 1997, Aachen, Germany, p.37 The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1997).
- 3) K. Murata and M. Shimotsu, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*) **65**, 38 (1997).
- 4) A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, and R. Stubner, *Proc. 5th International Symposium on SOFC*, June 2-5, 1997, Aachen, Germany, p.844 The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1997).
- 5) N. Nagata, Y. Ito, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **67**, 215 (1994).
- 6) K. Eguchi, Y. Kunisa, K. Adachi, M. Kayano, and H. Arai, *Proc. 2nd International Fuel Cell Conference*, Feb. 5-8, 1996, Kobe, Japan, p.291, NEDO, (1996).
- 7) 薄膜ハンドブック, オーム社, p.50 (1983).
- 8) 化学工学便覧, 化学工学学会編, 丸善, p.99 (1995).
- 9) N. Wakao and J. Smith, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825 (1962).
- 10) 化学工学便覧, 化学工学学会編, 丸善, p.155 (1995).