La 系ペロブスカイト型酸化物の空気電極特性 (第1報)

——線膨張係数, 電気伝導性——

相澤正信・西山治男・江口浩一*・荒井弘通*

東陶機器(株)茅ヶ崎基礎研究所, 253 神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1

*九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 福岡県春日市春日公園 6-1

Air Electrode Property of La-Based Perovskite-Type Oxides (Part 1)

——Thermal Expansion Coefficient and Electric Conductivity——

Masanobu AIZAWA, Haruo NISHIYAMA, Koichi EGUCHI* and Hiromichi ARAI*

Chigasaki R & D Division, TOTO Ltd., 2-8-1, Honson, Chigasaki-shi, Kanagawa 253

*Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816

The sinterability, electric conductivity, expansion coefficient and chemical stability were examined for the perovskite-type oxides which are expressed as $(\text{La}_{1-x}\text{A}_x)\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}$). The sinterability depended on the A site composition X and the deficiency Z . The electric conductivity and the thermal expansion coefficient also depended strongly on the composition of the oxides. The electric conductivity was sensitive to the amount of Sr-substitution and the Co to Mn ratio and high conductivity could be attained without accompanying thermal expansion coefficient mismatch with YSZ. The chemical reaction between the perovskite-type oxides and YSZ resulted in the formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and SrZrO_3 depending on the composition.

[Received November 27, 1995; Accepted April 2, 1996]

Key-words: Perovskite, Electric conductivity, Shrinkage, Thermal expansion coefficient, Chemical stability

1. 緒 言

基本化学式 ABO_3 で与えられるペロブスカイト型酸化物において, Sr, Ca などの低原子価イオンを A サイトの La に置換した $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$ など) は, 組成によって電子伝導性と酸化物イオン伝導性を合わせ持つことが知られており^{1),2)}, 固体電解質型燃料電池 (以後, SOFC と略記) の空気電極³⁾や接続子⁴⁾, また自動車排ガス浄化触媒⁵⁾をはじめとする各種触媒⁶⁾としての応用が注目されている. とくに SOFC は, 一般に 800~1000°C の高温域で作動されることから, 空気電極や接続子には, 高い導電率, 固体電解質との熱膨張的な整合性や化学的な安定性⁷⁾及び微構造組織の安定性などの特性が要求される. 一般に, B サイトに Mn を用いた $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ は, Co 系のペロブスカイト型酸化物に比べ, 電解質材料として有望な Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (以後, YSZ と略記) と線膨張係数が近く, また化学的な安定性も優れている¹⁾ことから空気電極に適正な材料と考えられる. しかしながら導電率が Co 系酸化物に比べ著しく低いため, とくに円筒型の SOFC においては, 高い過電圧の原因になることが報告されている⁸⁾. Takeda ら⁹⁾は, 出発原料に酸化物, 炭化物を用いて合成された $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ に対し, $Y=0.05$ の酸化物で導電率が極大値を有し, また Y 値が増大するにつれペロブスカイト型結晶構造の格子定数は減少すると報告した.

しかしながら, 合成された酸化物の密度は理論値の 80~90% であり, 更に焼結性を高めた酸化物での実験の必要性を示唆した. 一方 Abrantes ら¹⁰⁾は, 同じく酸化物, 炭化物を出発原料に用いて合成された $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ に対し, Y 値が増大するにつれ導電率, 格子定数は増大し $Y=0.1$ の酸化物で良好な空気極特性を示すことを報告した. Mackor ら¹¹⁾は金属酢酸塩を出発物質に用い, B サイトに Mn と Co を複合して合成された定比組成の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($X \leq 0.16, Y \leq 0.2$) に対し導電率を評価したが, 作製された試料にはその密度が理論

値の約 60% のものも含まれ, その導電率は Sr や Co を添加しない酸化物のそれに比べて低い値が報告された. 一方, 線膨張係数についても幾つかの報告がなされている. 例えば A サイトが 1% 欠損した $\text{La}_{0.99-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について, Srilomsak ら¹²⁾により $X=0.2$ の酸化物の線膨張係数は, 定比組成の酸化物に関する報告値¹³⁾に比べ約 10%, A サイト 5% 欠損の酸化物に関する報告値¹⁴⁾に比べて約 20% 低く, また $X=0$ の酸化物の線膨張係数は定比組成の酸化物の報告値⁹⁾に比べ約 10% 高く報告されている.

このように $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ の導電率や線膨張係数について多くの報告例があるがその値にはばらつきが多く, この原因の一つとして酸化物合成のための出発物質の違いに起因する試料性状の差が考えられる. またこのような性状の差により電解質材料 (YSZ) との化学的な安定性が異なることが推測される.

一方, 最近ペロブスカイト型酸化物の空気電極性能を向上するために B サイトへの他元素による置換効果に関する研究が報告されている. Inoue ら¹⁵⁾は, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ に Ni を微量添加した酸化物を空気電極に用いることで酸素センサーの作動温度を低温化できることを報告した. また著者ら¹⁶⁾は, $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ に Al を添加することで YSZ 電解質に対する電極過電圧を低減できることを見いだした.

そこで本研究では, A サイトに Sr を, また B サイトに Al を添加した $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}(\text{Co}_{1-w}\text{Mn}_w)_{1-\phi}\text{Al}_\phi\text{O}_3$ の化学式で与えられる酸化物について, 金属硝酸塩の熱分解法によって調製された粉末を用いて比較的緻密な試料を作製し, A サイト置換量 (X), Co と Mn の配合比 (W) 及び A サイト元素の欠損量 (Z) などが焼結性や導電率, また線膨張係数や YSZ との安定性におよぼす効果について検討した. また, LaCrO_3 は比較的高い導電率を有し, 高温においても酸化及び還元雰囲気中で安定なため接続子として有望な材料である⁴⁾. 緻密な LaCrO_3 焼成体を得るために Cu や Zn などの遷移金属¹⁷⁾や

フッ化物¹⁸⁾などの添加効果に関する研究が報告されている。

また, Sakai ら^{19),20)}により Ca を添加した $(\text{La}_{1-Y}\text{Ca}_Y)(\text{Cr}_{1-P}\text{Ca}_P)\text{O}_3$ について, 主に Cr を一部欠損した酸化物 ($P>0$) について導電率や線膨張係数などが報告されており, また Cr が欠損しない酸化物 ($P=0$) ではその密度は低く, 例えば $Y=0.2$ の酸化物の密度は理論値の約62%¹⁹⁾及び約67%²⁰⁾と報告されている. そこで本研究では, A サイトに Ca を添加した定比組成の $\text{La}_{1-Y}\text{Ca}_Y\text{CrO}_3$ について比較的緻密な焼成体を作製し, その導電率や線膨張係数に及ぼす Ca 添加量 (Y) の効果について検討した.

2. 実験方法

本研究では $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{1-Z}(\text{Co}_{1-W}\text{Mn}_W)_{1-\phi}\text{Al}_\phi\text{O}_3$ で表される酸化物組成として, X は0.1から0.4の範囲とし, また Z については0から0.1の範囲で各組成のペロブスカイト型酸化物粉末を硝酸塩の熱分解法により合成した. 構成金属である La, Sr, Ca, Mn, Co, Al 及び Cr の硝酸塩を出発原料とし, 所定量秤量後, 水溶液中にて約24h かくはん混合したのち, 蒸発乾固した. つぎに500°Cで分解させ, 一度粉碎したのち850°Cで10h 熱処理することでペロブスカイト型酸化物粉末を合成した. 得られた粉末について, X 線回折法 (XRD; マックサイエンス, MXP18型) によりいずれもペロブスカイト型結晶構造を有するほぼ単一な相であることを確認したのち, その BET 表面積 (島津製作所製, 2300型) を測定した.

次にこれらの粉末をプレス成形 (6.5 kgf/mm²) し, 1400°Cで10h 焼成したのち収縮率を測定した. 研削加工により, $4\times4\times40$ mm³ 及び $3\times3\times15$ mm³ の2種類の試料を作製し, アルキメデス法により求まる密度がいずれの試料も理論値の93%以上であることを確認したのち, 前者は直流四端子法 (東方技研, 2000型) による導電率 (σ) の測定に, 後者は線膨張係数 (α) の測定 (リガク製, TMA8140) に供した. 測定は, 室温から1000°Cの範囲で行った. また, ペロブスカイト型酸化物粉末と YSZ 粉末を等重量分取し, エタノール中でボールミル混合したのち, 1100°Cあるいは1300°Cで熱処理を行った. これらの混合粉末にたいし, XRD 法により反応相の同定を行った.

3. 結果及び考察

3.1 焼結特性

B サイトに Mn, Co を用いた酸化物において, BET 表面積及び収縮率におよぼす Sr 添加量 (X) の効果を図1及び図2に示す. Co 系酸化物では X の増加につれて BET 表面積は減

Fig. 1. Surface area of powder and shrinkage as a function of X in $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Co}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

Fig. 2. Surface area of powder and shrinkage as a function of X in $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

少し, $X=0.2$ でほぼ最小となり, 一方 Mn 系酸化物では X の増加につれ BET 表面積は増加し, $X=0.2$ でほぼ最大となった.

また, これらの BET 表面積は金属酢酸塩²¹⁾を出発物質に用いて合成された粉末のそれに比べて2倍以上大きく, この原因として粉末合成法の差及び Al の添加に起因する効果が考えられる. 図3には, Co と Mn の配合比 (W) の効果を示す. W の増加につれ BET 表面積は減少し, $W=0.25$ でほぼ最小となった.

いずれの酸化物においても収縮率は BET 表面積とはほぼ同じ傾向を示すことが確認された. B サイトに Mn を用い, 図2に示したように収縮率がほぼ最大となる $X=0.25$ の酸化物において, A サイト欠損値 (Z) と収縮率の関係を図4に示す.

Fig. 3. Surface area of powder and shrinkage as a function of W in $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.9}(\text{Co}_{1-W}\text{Mn}_W)\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

Fig. 4. Shrinkage as a function of Z in $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-Z}\text{MnO}_3$.

Table 1. (A) $I_{642}^{*1}/I_{641}^{*2}$ for $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$ with Different X, (B) $I_{642}^{*1}/I_{641}^{*2}$ for $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-Z}\text{MnO}_3$ with Different Z

(A)		(B)	
X	I_{642}/I_{641}	Z	I_{642}/I_{641}
0.1	0.73	0	0.81
0.2	0.71	0.03	0.74
0.3	0.72	0.07	0.73
0.4	0.74	0.1	0.72

*1 I_{642} : Intensity at 642 eV in Mn2P XPS.

*2 I_{641} : Intensity at 641 eV in Mn2P XPS.

Zが増加するにつれて収縮率は増大する傾向を示した。

Katayama ら²²⁾は、 $X=0.1$ の酸化物に対して $Z=0.05$ の条件下で焼成体密度が最大となり、またこの原因としてMn原子価数の不定比性が関与することを報告した。そこで本実験では、X線光電子分光法²¹⁾(リガク製、XPS-7000)を用い原子価数の同定を試みた。その結果を表1に示す。Mn⁴⁺のMn³⁺に対する相対強度はXが0.2から0.3の範囲で最小となり、またZとも相関する傾向がいくぶん認められた。これらのMn原子価数と焼結性に関する相関性は、既報²²⁾とほぼ符合することからMn系酸化物の焼結性には、Mn原子価数の不定比性が影響を及ぼすことが推察されるものの、その詳細は不明であり今後の課題である。

3.2 導電率

BサイトにMn, Coを用いた酸化物の導電率(σ)におよぼすSr添加量(X)の効果を図5, 図6に示す。Bサイトに

Fig. 5. Arrhenius plots of σT for $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Co}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

Fig. 6. Arrhenius plots of σT for $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

Fig. 7. Arrhenius plots of σT for $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.9}(\text{Co}_{1-W}\text{Mn}_W)_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

Coを用い、Xが0.1, 0.2の酸化物では、測定温度(T)が200°Cから900°Cの範囲で導電率と温度の積の対数が温度の逆数にほぼ比例することから、この温度範囲では伝導機構として、small-polaron hopping 機構²³⁾が考えられる。

Arrheniusプロットの直線領域から求められる活性化エネルギーはそれぞれ 1.3×10^{-2} eV から 5.0×10^{-2} eVの範囲であり、Xが増大するにつれて活性化エネルギーは低下する傾向を示した。一方、Mn系酸化物のArrheniusプロットでは、温度が200°Cから1000°Cの範囲で良い直線関係が得られ、この直線領域より求められる活性化エネルギーは、 5.0×10^{-2} eV から 9.6×10^{-2} eVの範囲にあった。これらの値は、これまで報告されている値^{22), 24)}に比べていくぶん低く、その原因は明らかではないが酸化物合成のための出発物質や合成方法の違いなどが影響しているものと推測される。図7には、導電率に及ぼすCoとMnの添加比(W)の効果を示す。

$W \geq 0.5$ の酸化物では、温度が200°Cから1000°Cの範囲でArrheniusプロットで良い直線関係が得られ、これらの直線領域から求められる活性化エネルギーは 1.3×10^{-2} eV から 9.6×10^{-2} eVの範囲にあり、Wの増加とともに活性化エネルギーも増加する傾向にあった。また、MnにCoを複合することで導電率が向上し、とくにCoを0.25複合した酸化物($W=0.75$)の導電率はMn系酸化物($W=1$)に比べ、例えば1000°Cで約2倍に向上した。しかしながら $W=0.5$ の酸化物の導電率は $W=0.75$ の酸化物のそれに比べむしろ減少する傾向を示した。Goodenough ら²⁵⁾によれば、Mnの LaCoO_3 への添加は母材のn型の半導性を強める効果が、一方Coの LaMnO_3 への添加はp型の半導性を強める効果あるとされている。本実験で $W=0.5$ の酸化物の導電率が低下した理由としてこれらの半導性の機構の遷移が導電率の低下に寄与することが推測される。

図8には、BサイトにMnを用いた酸化物の導電率に及ぼすAサイト欠損値の効果を示す。室温では、導電率に大きな差が認められるものの、200°Cから1000°Cの範囲ではほぼ等しく、またArrheniusプロットではこの温度範囲で良い直線関係が得られた。直線領域より求まる活性化エネルギーは、 1.5×10^{-2} eV から 2.2×10^{-2} eVの範囲ではほぼ一定であった。

図9に、 $\text{La}_{1-Y}\text{Ca}_Y\text{CrO}_3$ の導電率に及ぼすCaの添加量(Y)の効果を示す。Arrheniusプロットにおいて、200°Cから1000°Cの範囲で添加量によらずよい直線関係が得られた。

$Y \leq 0.2$ の酸化物で既報¹⁹⁾よりも高い導電率が得られたが、この理由として粉末合成法に起因する焼成体密度の差に原因があるものと考えられる。Arrheniusプロットの直線領域より求

Fig. 8. Arrhenius plots of σT for $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-Z}\text{MnO}_3$. Fig. 9. Arrhenius plots of σT for $\text{La}_{1-Y}\text{Ca}_Y\text{MnO}_3$.

まる活性化エネルギーは、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ eV}$ から $5.6 \times 10^{-2} \text{ eV}$ の範囲にあり、 Y の増大につれて低下する傾向にあった。また Mg や Sr を添加した LaCrO_3 ²⁴⁾ と比べ活性化エネルギーが著しく低く、室温から高い導電率を有することが分かった。

3.3 線膨張係数

図10に各種 Co 系, Mn 系及び Cr 系酸化物の線膨張係数におよぼす La と Sr の配合比 (X) 及び La と Ca の配合比 (Y) の効果を示す。Co 系酸化物の線膨張係数は X が約 0.2 で最小となり、一方 Mn 系や Cr 系の酸化物では X や Y の増加とともに線膨張係数が増大する傾向は既報^{12), 20), 26)} とほぼ同様であった。

また、これらの材料の SOFC への適用を考慮すると、電解質に線膨張係数が約 $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ の YSZ を用いる場合、Co 系酸化物では線膨張係数が $18 \sim 22 \times 10^{-6}/\text{K}$ と高いことから、YSZ との界面あるいはその近傍に高い熱応力が生じることが予想され、その使用に際しては応力を緩和できる電池構造の設計が重要となることが推測される。Mn 系及び Cr 系の酸化物では、 X 及び Y を制御することでその線膨張係数を YSZ とほぼ同程度にまで制御できることが確認された。Mn 系酸化物において A サイト欠損値 (Z) の効果を図11に示す。線膨張係数は Z とともにわずかに増大する傾向を示した。図12に Co と Mn の複合酸化物の線膨張係数の測定結果を示す。Mn の複合比 (W) が増加するにつれ線膨張係数はほぼ連続的に減少し、 $W \geq 0.75$ ではほぼ同じ値であった。

Co と Mn の複合酸化物の線膨張係数に関するこれまでの報告値^{13), 14)} に比べ、本実験では低い値が得られた。この理由は不明であるが、組成以外に粉末合成法やその焼成体の性状の差に原因があるものと推測される。

Fig. 10. Thermal expansion coefficient (α) as a function of X in $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Co}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$ and $(\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X)_{0.9}\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$ and Y in $\text{La}_{1-Y}\text{Ca}_Y\text{CrO}_3$. Fig. 11. Thermal expansion coefficient (α) as a function of Z in $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-Z}\text{MnO}_3$. Fig. 12. Thermal expansion coefficient (α) as a function of W in $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.9}(\text{Co}_{1-W}\text{Mn}_W)_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$.

3.4 YSZ との安定性

表2に Mn 基, Co 基及びそれらの複合酸化物と YSZ との各種混合粉末の熱処理後の XRD 法を用いた結晶相の同定結果を示す。Mn 基酸化物において $X < 0.25$ の酸化物では $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相が、 $X > 0.25$ の酸化物では SrZrO_3 相の生成が確認され、これらの傾向は既報²⁷⁾ とほぼ同様であった。Syskakis ら¹⁴⁾ により $W = 0.8$, $X = 0.3$ の酸化物では YSZ との反応生成物は観察されないとの報告がされているが、本実験では Co が複合 (例えば $W = 0.75$) されることで、YSZ との反応性が助長されと

Table 2. Reaction Products between Perovskite-Type Oxides, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.9}(\text{Co}_{1-w}\text{Mn}_w)_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_3$ and YSZ

Composition	Annealing condition		
	1100°C for 10 h	1300°C for 10 h	1300°C for 100 h
X=0.4, W=1	not detected	SrZrO_3	SrZrO_3
X=0.4, W=0.75	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
X=0.4, W=0.5	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
X=0.4, W=0	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{SrZrO}_3, \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
X=0.25, W=1	not detected	not detected	SrZrO_3
X=0.25, W=0.75	SrZrO_3	SrZrO_3	SrZrO_3
X=0.1, W=1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

くに $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相の生成が顕著となった。YSZ との反応性は酸化物組成のみならず粉末調製法にも依存することが予想されるため、空気電極材料の最適化を図るためには今後更に検討を進める必要があるが、本実験からは $W=1, X=0.25$ の Mn 系酸化物が SOFC 用空気電極として適正であることが推測された。

4. 結 論

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($A=\text{Sr}, \text{Ca}, M=\text{Mn}, \text{Co}$) 及び $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{CrO}_3$ の化学式で与えられる各種ペロブスカイト型酸化物について、その焼結性、導電率、線膨張係数及び YSZ との安定性について検討し、結果はつぎのように要約される。

(1) Mn 系及び Co 系のペロブスカイト型酸化物において、その粉末の比表面積及び焼結性は A サイトへの Sr の添加量及び A サイト欠損量に依存し、とくに Mn 系酸化物においては Mn 価数の不定比性が関与することが示唆された。

(2) 導電率及び線膨張係数もまた組成に著しく依存し、とくに B サイトに Mn に Co を適量複合することで線膨張係数が YSZ と同程度で、かつ導電率を向上できることが判明した。

(3) YSZ との安定性を調べ、A サイト元素である Sr 及び B サイト元素である Co が反応相の生成に大きく影響を及ぼすことが判明した。

文 献

- O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241-46 (1987).
- T. Kawada, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **79**, 201-07 (1995).
- 山本 治, 武田保雄, 菅野了次, 富田善之, 日化, **1988**, 1623.
- W. Shafer and R. Schmidberger, "High Tech. Ceramics", Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1987) pp. 1737-42.
- W. F. Libby, *Science*, **171**, 499 (1971).
- T. Nakamura, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.*, **83**, 151-59 (1983).
- H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Solid State Chem.*, **94**, 106-20 (1991).
- B.C.H. Steele, Proc. Internatl. Symp. SOFCs, Nagoya, Japan, 1989, Ed. by O. Yamamoto, M. Dokiya and H. Tagawa, Science House, Tokyo (1990) pp. 77-85.
- Y. Takeda, S. Nakai, T. Kojima, R. Kanno, N. Imanishi, G. Q. Shen, O. Yamamoto, M. Mori, C. Asakawa and T. Abe, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 153-62 (1991).
- J.C.C. Abrantes, F.M.B. Marques and J.R. Frade, Proc. 2nd Eur. Ceram. Soc. Conf., Augsburg, Germany (1991) pp. 2167-71.
- A. Mackor, C.I.M.A. Spee, E. A. van der Zouwen-Assink, J.L. Baptista and J. Schoonman, *Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, **25**, 251-55 (1990).
- S. Srilomsak, D. P. Schilling and A. U. Anderson, Proc. 1st Internatl. Symp. SOFCs, Florida, 1989, Ed. by S. C. Singhal, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1989) pp. 803-11.
- E. Ivers-Tiffée, M. Schiefl, H. J. Oel and W. Wersing, Proc. 14th Internatl. Symp. Mater. Sci., Roskilde, Denmark (1993) p. 69.
- E. Syskakis, G. Stochniol, A. Naoumidis and H. Nickel, 2nd Internatl. Conf. Ceram. Energy Appl., London (1994) pp. 91-108.
- T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2523-27 (1990).
- M. Aizawa, H. Nishiyama, A. Ueno, C. Kobayashi, S. Suzuki, K. Eguchi and H. Arai, Proc. 2nd Internatl. Symp. SOFCs, Athens, Greece, 1991, Ed. by F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Electrochem. Soc., Pennington, NJ (1991) pp. 803-11.
- S. Hayashi, K. Fukaya and H. Saito, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 457-58 (1988).
- B. K. Flandermeyer, J. T. Dusek, P. E. Bluckburn, D. W. Dees, C. C. McPheeters and R. B. Poeppel, Abstracts of 1986 National Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates, Inc., Washington, D. C., p. 76.
- N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531-34 (1990).
- N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, *Solid State Ionics*, **41**, 394-97 (1990).
- 北川賀津一, 山中一男, 中村静夫, 北川和夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 508-11 (1994).
- K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **97**, 1327-33 (1989).
- M. Kertesz, I. Riess, D. S. Tannhauser, R. Langpape and E. J. Rohr, *J. Solid State Chem.*, **42**, 125-29 (1982).
- H. U. Anderson, J. H. Kuo and D. M. Sparlin, Proc. 1st Internatl. Symp. SOFCs, Florida, 1989, Ed. by S.C. Singhal, Electrochem. Soc., 89-11 (1989) pp. 111-28.
- J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Amott and M. Menyuk, *Phys. Rev.*, **124**, 373 (1961).
- 大野吉弘, *FC Report*, **7**, 48-54 (1989).
- G. S. Stochniol, E. Syskakis and A. Naoumidis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 929-32 (1995).