ジルコニア燃料電池材料の開発状況

泰 松 齊* 金 児 紘 征**

1. は じ め に

固体電解質を用いる高温燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)は、燐酸塩水溶液燃料電池、熔融炭酸塩燃料電池に引続き、第三世代燃料電池と呼ばれている。このSOFCの歴史は意外と古く、1899年 Nernst⁽¹⁾ が ZrO_2 -15モル% Y_2O_3 が酸素イオンの導電体であることを発見した後、1937年には、出力が小さく、実用化できなかったものの、Bauer と Preis⁽²⁾ がこれを用いて燃料電池を試作している。

SOFC の主な特長は

- (a) エネルギー効率が既存の発電システムより高い。
- (b) 急激な付加変動に対する対応能力が高い。
- (c) 種々の燃料ガスが使える。
- (d) NO_x の発生が極めて少ない。

と考えられている。社会全体で資源の有効利用、環境保護が求められている今日、時代の要請に合うこのシステムの開発は急務とされており、各国で盛んに研究され、研究組織間の国際協力も盛んである。

開発中の SOFC システムは、1270 K 付近の高温操業を目指しており、しかも、燃料極側が強還元性雰囲気、空気極側が酸化性雰囲気に曝されるため、電解質、燃料極、空気極、セパレーター(インターコネクター)などの電池構成材料の選択には、電気的および電気化学的な性質以外に熱的性質、機械的性質、材料間の反応性などを同時に考慮せねばならず、種々の難問が山積している。このため、SOFC システムの開発は、セラミックス、金属、さらにそれらの複合材料を含む材料学的に極めて興味ある分野と考えられる。この解説では、最近の研究開発の動向と成果をまとめ、今後の発展について述べるが、これまで出されている解説等⁽³⁾⁻⁽⁶⁾も併せて参考にされたい。

* 秋田大学助教授；鉱山学部物質工学科

** 秋田大学教授；鉱山学部物質工学科

A Review on the Development of Materials for High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells; Hitoshi Taimatsu, Hiroyuki Kaneko (Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita)

Keywords: fuel cell, solid electrolyte, zirconia, nickel, cermet, lanthanum manganite, lanthanum chromite

1992年6月8日受理

2. SOFC の 原 理

ジルコニア系固体電解質を用いる SOFC は酸化剤として空気を、還元剤としてガス燃料を用いる一次電池である。酸化剤、還元剤ともに流体で、それらの補給が連続的に行えるので、目的から考えれば発電機と呼ぶ方が適切かもしれない。

電気を発生する機構はよく知られているジルコニア酸素センサーの場合と同様である。図1に示すように、酸素イオンのみを通す固体電解質を隔壁として、左右に燃料および空気を流し、高温に維持すると、カソード(空気極)およびアノード(燃料極)では、

の電気化学的な反応が生じる。このとき、ジルコニア系固体電解質の酸素イオン輸率は非常に1に近いので、両端の酸素分圧を P_{air} , P_{fuel} とすると、Nernst の式

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{air}}}{P_{\text{fuel}}}$$

で表される開回路電圧が生じる。 H_2 , CO , CH_4 などを燃料ガスと想定した場合、1270 K で単セル当り 1.2 V 程度の開回路電圧を発生できるが、燃焼が進行すれば酸素分圧が上昇し、電圧は低下する。また、電気を取り出せば、電解質、電極、セパレーター(インターコネクター)等のオーム損失や電極抵抗による損失のため電圧は降下する。

この発電システムのエネルギー損失は電池の分極およびオーム抵抗による損失、作動温度の維持のための損失(電池における損失は発熱に変わるので温度維持にはプラスに

図1 ジルコニア燃料電池の原理。

働く), 廃熱の損失である。化学反応のエネルギーを直接電気に変換しているので, エネルギー効率は, 蒸気タービンによる火力発電の40%に比べて非常に高く, 300 MWクラスで50~60%といわれているが, 70%以上と見積もる例もある。また, 電池部のアフターバーナー部での通常の燃焼(燃料の十数%)を除くと, ほとんどの燃料は火力発電に比べて低温でしかも窒素に触れずに電解質を通過する酸素と反応するので, NO_x の発生はきわめて少ない。

3. SOFC 発電システムの概要

(1) セルスタック

SOFC による発電は単セルを連結したセルスタックを一つの単位としてその集合体により行われる。現在開発されている単セルの代表的な形状は図2に示すように円筒型と平板型の2種類の型に大別できる。円筒型には縦縞型と横縞型があり, 横縞型⁽⁷⁾⁽⁸⁾は単セルがインターコネクターにより直列につながってチューブを形成している。縦縞型は Westinghouse 型⁽⁹⁾とも呼ばれ, 世界に先駆けて SOFC の開発に取り組んだ Westinghouse 社が開発したもので, この型は技術的には最も先行し, 現在実用に近づき

つつある。平板型は, 単セルの重ね方やガスの流し方によっていくつかの構造が試作されている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾。平板型では, 各単セルのガス室を隔離するセパレーターはインターコネクターを兼ねている。この型式は構造上複雑になるが, 円筒型より単位体積当りの電極面積を広くでき, 出力の増大が見込める。円筒型, 平板型以外にモノリシック型⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾の形式も試作されている。

原理で述べたように, 単セルの開回路電圧は未燃焼ガスでも 1270 K で 1.2 V 程度であるので, 一つのセルスタック内では商用電圧に変換するのに有利な電圧まで単セルを直列にして昇圧する。セルスタックの例を図3に示す。このセルスタックの性能が開発されるべき SOFC 発電システムの性能および開発の進行状況の目安になる。表1に出力がすでに公表されているセルスタックの開発状況の例⁽¹⁶⁾を示す。表に示した以外に国内では大阪ガス, 藤倉電線, 村田製作所等で盛んに研究開発が行われている。

(2) 発電システム

現在用いられている地下資源をエネルギー源とする商用発電システムは大規模な設備を特定の場所に設置し送電する大規模発電型と小規模の設備を特定の需要者に近接して

図2 単セルの構造。

(1) 円筒縦縞型(Westinghouse)

(2) 平板型(東燃)

図 3 セルススタックの構造。

表 1 セルススタックの開発状況⁽¹⁶⁾(一部データを付け加えた)。

形式	開発者	到達出力 (W)	構造
円筒	Westinghouse(米)	25000	50 cm 縦縞セル×1152
	Dornier(独)	2000	横縞セル(10セル)×100
	三菱重工(長崎)	1300	φ2.1×50 cm(15セル)横縞セル×48
平板	東燃	1300	15 cm 角×30
	富士電機	410	200 cm ² 円盤×10
	三菱重工(神戸)	406	15 cm 角×40
	三洋電気	223	15 cm 角×10
	日本鋼管	220	12 cm 角×8
	Ceramic(米)	45	10 cm ² ×40
	三菱重工(長崎)	43	10 cm 角×3
	Z-tek(米)	25	10 cm 径円盤×10
	東京ガス	25	5 cm 角×3
	Dornier(独)	18	5 cm 角×5
	Siemens(独)	14	5 cm 角×4

設置する小規模自己消費型に大別できる。大規模売電型は発電効率がよく、広域の電力バッファーとして電力を安定に供給することが要求され、小規模自己消費型システムは負荷変動に強く、電力の発生以外に冷暖房の直接エネルギーも供給する、コージェネレーションとしての総合エネルギー効率の高さが要求される。したがって、SOFC システムを開発する際には、利用分野に応じて開発の基本概念が異なってくる。現在実用試験段階にある SOFC システムは、最近の電力需要の形態を考慮して地域の冷暖房の熱と電力を同時に供給するコージェネレーションシステムを目指している。もちろん、この段階の実用化を達成し、種々の問題点が解決できれば、第 2 段階としてシステムの大規模化試験を行い、大規模発電システムへと移行するであろう。

平成 4 年度より、大阪ガス、東京ガスの共同で実用試験を行う Westinghouse 社製の 25 kW 発電システム⁽¹⁷⁾の概略を図 4 に示す。このシステムでは燃料として都市ガス(天然ガス)を用いる。そのままでは炭素析出をおこすので、改質を行う。改質した燃料および空気はセルスタックに導入される。燃料のうち 85%ほどセル内で発電に消費されたのち、残りの未燃焼分はアフターバーンし、その熱は改質器の加熱に回される。このあと、廃ガスは熱交換され、その熱は水蒸気として取り出される。残りの熱は最後に酸化剤の空気の加熱に使われ、排出される。他社で計画されているシステムにおいても基本的な構成は同じようである。

4. 電解質材料

電気化学センサーに使う電解質に比べて、SOFC に使う

図 4 Westinghouse 製 25 kW システムの構成。

電解質は、燃料の種類(燃焼反応に関係するイオン種の導電体でなければならない)、安全性、コストなどの制約を受けるため、可能性のある材料はそう多くない。

SOFC の固体電解質にはつぎの性質が要求される。

- (a) イオン輸率が 1 に近く、導電率が高い。
- (b) 強還元性雰囲気にも酸化性雰囲気にも安定である。
- (c) 緻密な材料ができる。

伝導イオンの種類が酸素であれば燃料の種類を問わないので、この条件を満たす SOFC の電解質として、現在の段階では、ジルコニア系の酸素イオン導電体がいわれている。例として図 5 に $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系状態図⁽¹⁸⁾を示すが、よく知られているように、ジルコニア ZrO_2 に CaO , MgO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 および希土類酸化物(一部を除く)を加えると純粋の ZrO_2 の高温形である立方晶の蛍石形構造が比較的低温まで安定化し酸素イオン伝導度が増す。イオン伝導度が最大になるのはちょうど正方晶との境界付近の立方晶の組成である。図 6 に各種のジルコニア系固体電解質の導電率を示す⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁵⁾。導電率は安定化剤のイオン半径の減少とともに高くなる傾向があり⁽²¹⁾⁽²⁵⁾、 Sc_2O_3 添加が最も高く、 Yb_2O_3 , Y_2O_3 添加はついで高い。将来多数の希土類元素が万遍なく利用されるようになれば、 Sc_2O_3 の価格が低下する可能性があるが、現在のところ非常に高価である。このため、導電率と価格の点から、現在は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系に絞られている。

$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系の導電率が最も高いのは 8~9 モル% Y_2O_3 付近の組成である。しかし、図 7 に示すように、強度の点では正方晶と立方晶の混じった部分安定化状態の 2~3 モル% 付近の組成が飛び抜けて優れている⁽²⁶⁾。強度が高ければその分薄くできるので、結果として抵抗を下げるができる。3 モル% の組成は 8 モル% の組成に比べて導電率で約 1/3 であるが⁽²²⁾、同一強度で比較すると結果として

図 6 ジルコニア系固体電解質の導電率。

図 7 ZrO_2 の破壊靱性, K_{IC} に及ぼす Y_2O_3 の影響。

図 5 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系状態図⁽¹⁸⁾。

ほとんど遜色がない。このため、どちらの組成も考慮されている。これら以外に、 Al_2O_3 添加 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ も検討されている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。微粒の Al_2O_3 を 10~20 質量% ほど $\text{ZrO}_2\text{-8}$ モル% Y_2O_3 に分散させると、強度が著しく増す。しかし、 Al_2O_3 は $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ に固溶しないので、導電率は Al_2O_3 の体積分しか減少せず、結局、同一強度ではこれも遜色がない。

他の酸素イオン伝導体として、 CeO_2 系⁽²⁹⁾や Bi_2O_3 系⁽³⁰⁾が検討された。 CeO_2 系は導電率が高いが、イオン輸率、雰囲気安定性で問題があるといわれている。 Bi_2O_3 系は融点が低く、還元され易い。また、 SrCeO_3 系⁽³¹⁾⁽³²⁾の水素イオン導電体も着目されているが、燃料が水素に制約

される。

上述したように、電解質としてジルコニア系に代わり得るものは現在のところ見あたらない。したがって、電極、セパレーター(インターコネクター)等のセルスタックを構成する材料を選択する際には、ジルコニア系の電解質の熱膨張係数 $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に近い材料を選択することになる。

5. 電 極 材 料

電極材料としてつぎのような性質が要求される。

- (a) 雰囲気中に安定である。
- (b) 空気や燃料に対する電気化学的な反応の触媒活性が高い。
- (c) 電子伝導性で、導電率が高い。
- (d) ジルコニアの熱膨張係数に近い。
- (e) ジルコニアとの反応性が低い。

このような性質のうち雰囲気中での安定性が大きな制約である。したがって、それぞれの極の雰囲気中で熱力学的に安定な材料が対象となる。電極の触媒活性も重要ではあるが、操業温度が高いので、他の燃料電池ほど深刻ではない。

(1) 空気極材料

金属類には触媒活性が高いものが多く、また電子伝導性も良好であるが、高価な白金を除くと空気中では安定でない。このため、電子伝導性の酸化物が空気極材料として探索されてきた。酸化物超伝導体で一躍有名になったペロブスカイト型もしくは類似構造の複合酸化物には良好な電子伝導性を示すものが多くある。この種の化合物の中で、 LaZrO_3 (Z: Cr, Mn, Fe, Co) は導電率が高いため、主にこれらを対象に研究が行われてきた⁽³³⁾⁽³⁴⁾。この中で、 LaCrO_3 は熱膨張、雰囲気安定性の点で後述するセパレーター(インターコネクター)材料に適しており、電極には、熱膨張、ジルコニアとの反応性の点で LaMnO_3 が適当であることが分かった。

LaMnO_3 は電子伝導性と酸素イオン伝導性を示す混合導電体であるので、空気中の酸素がイオンになるカソード反応が速やかに進行する。この LaMnO_3 の La (A サイト) の一部を Sr (Ca も同様の効果を持つ) で置換するとさらに優れた性質になる。 LaMnO_3 の熱膨張係数はジルコニアの熱膨張係数と若干異なるが、10~20%の置換で改善される。導電率、電極活性ともに向上する⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。また、 LaMnO_3 がジルコニアと反応すると界面に導電率の悪い $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 層が生成し、電極性能を低下させるが、この点でも著しく向上する⁽³⁷⁾⁻⁽⁴²⁾。このため、試作されているセルスタックでは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1-0.2$) が用いられている。このほかに、La 欠損の LaMnO_3 ⁽³⁸⁾ や LaMnO_3 の Mn (B サイト) を一部 Co⁽⁴³⁾ や Cr⁽⁴⁴⁾ で置換したものも

検討されている。

(2) 燃料極材料

空気極と違って、燃料極では常に還元性雰囲気であるので金属が使える。遷移金属には H_2 や CO の燃焼に対して触媒活性が優れているものが多いので、多数の金属が使えるように思われる。しかし、セルスタックの出口付近では 85% 程度燃焼が完了しているのので、酸素分圧から考えてコバルトより酸素との親和力の強い金属は酸化物になってしまう。このような点を考慮するとコバルトおよびニッケルが候補となる。しかし、これらの金属は熱膨張係数がジルコニアとはかなり差があり、そのままでは使えない。そこで、電解質のジルコニアに分散させ、サーメットにして用いられる。実際に試作されているセルスタックではニッケルサーメットが用いられている。電気を良好に流し、ガス流通がよく、微粒子で電気化学的な触媒活性が高いことが必要であるので、サーメットの作製の仕方によってジルコニア燃料極の電気化学的活性度は非常に変わる。このため、粒度、混合比、調製方法等が研究されている⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾。

最近、ニッケル/ジルコニアサーメット以外にニッケル/希土類酸化物⁽⁴⁷⁾ やルテニウム/ジルコニアサーメット⁽⁴⁸⁾ も検討されている。ルテニウムはニッケルより高価であるが、電極活性が高く、高電流を取り出せるといわれている。

6. セパレーター(インターコネクター)

セルスタックの項で述べたように、インターコネクター(円筒型)もセパレーター(平板型)も電気のリードとガスシールの役割を果たし、基本的には同じである。インターコネクターは図 2 に示したように酸化、還元雰囲気に強くなければならない。複合セパレーター(バイポーラプレート型)の場合でも燃料ガスに接する部分では還元されない材料でなければならない。このため、空気極の $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ より導電率は劣るが、還元されにくくジルコニアの熱膨張係数に近い LaCrO_3 が試作されているセルスタックのほとんどに使われている。この材料は高温用の発熱体に用いられているが、難焼結性で、通常の焼結法でガスを通さない緻密なものを作るのは非常にむずかしい。このため、導電率を損なわずに焼結温度を下げる目的で、実際の LaCrO_3 には Mg が 10% ほどドーブされている。この問題はセルの機密性の点で重要であるため、易焼結性粉末の調製法や他の添加物 (Ca, Sr) などが研究されている⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。また、 LaCrO_3 系以外に YCrO_3 も研究されており、Ca のドーブでジルコニアの熱膨張係数に近く、焼結性、導電性に優れるものが得られている⁽⁵¹⁾。

セパレーター(インターコネクター)には金属系耐熱材料も用いられている。表 2 に検討されている材料を示す⁽⁴³⁾。金属材料は酸化物材料に比べて一般に熱膨張係数が高いの

表2 セパレーター用合金⁽⁴³⁾.

基本組成	開発段階	耐酸化膜	希土類 添加	導電率/ S・m ⁻¹ (1223 K)	熱膨張係数/ 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (1223 K)
FeNiCr	市販	Cr ₂ O ₃	Ce	約10 ⁶	18
NiCrAl	市販	Al ₂ O ₃	Y		18
NiCrW	市販	Cr ₂ O ₃	Y		16
FeCrAl	市販	Al ₂ O ₃	—		15
改良 FeCrAl	開発中	Al ₂ O ₃	Y		(12)
CrNi	開発中	Cr ₂ O ₃	可能		(11.5)

で、種々の添加物で熱膨張係数をジルコニアに近づけるようにしている。例えば、円筒横縞型(三菱重工)のインターコネクターにはNi-Al系合金にAl₂O₃が加えられている⁽⁷⁾。空気極では、金属系耐熱材料は高温酸化皮膜で保護されるが、耐熱材料と空気極の界面に生成する酸化膜による抵抗の増大が問題になる。この問題を克服するために、希土類元素の添加による酸化膜の導電性の改善や、導電性の酸化物をコーティングすることが考えられている。

7. セルの製造法

SOFCのセルの製造法は、セルスタックの形式によりかなり異なる。円筒縦縞型(Westinghouse型)ではまず多孔質なジルコニア(CaO安定化)チューブを焼結法で作る、これに空気極をスラリー塗布して焼き固める。これに電気化学蒸着法(Electrochemical Vapor Deposition, EVD)によって緻密なジルコニア電解質膜とインターコネクターを取り付け、最後に燃料極をスラリー塗布し焼結する(燃料極のニッケル/ジルコニアサーメットのニッケルはNiOの形で焼成され、操業時に燃料ガスによって還元されてNiになる。他の型式のセルでも同じである)。ここで用いられるEVD法はこのために開発された方法で、図8にその原理を示す。塩化物のガスを原料に用い、最初はCVDプロセスと同じ原理で多孔質電極の孔がふさがる。封孔されると、その後は電気化学的な反応で緻密な膜が成長する。この膜が成長していくためにはジルコニアに電子伝導性がある程度現れる必要があるため、1473 Kで反応が行われる。これは多孔質なものに緻密な膜を付けるユニークな方法である⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾。円筒横縞型の場合は多孔質なジルコニア(CaO安定化)チューブ上に燃料極、ジルコニア電解質、空気極、インターコネクターをプラズマ溶射法⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁶⁾により作製する。平板型の場合はほとんどの場合、ジルコニア電解質、セパレーターをドクターブレード法やテープキャスト法で別々に製造し、電極を取り付け、組み立てる方法が用いられる。ジルコニア板への電極の取り付けはスラリー塗布、プラズマ溶射、化学的蒸着法(chemical vapor deposition, CVD)などが用いられている。個々の材

図8 EVD プロセスの原理。

料を別々に作る方法は品質管理が容易である。このほかに、モノリシック型の場合はバインダーを入れて粘土状にした空気極、ジルコニア電解質、燃料極材料をテープキャスト法で一体成形加工後、焼結し、別に焼結法で仕上げたセパレーターとともに再焼結する方法で作られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。この方法では複雑な形状の電解質-電極複合体が容易に作られるうえ、かなりの工程が省略できるので画期的であるが、焼結温度の低温化が達成されないと、本来比較的低温で焼結できる空気極のLa(Sr)MnO₃とジルコニアの反応劣化が問題になる。

セルができあがるとセラミックや金属系耐熱材料の容器に入れ、シールされてセルスタックに組み上げられる。方法やシール材料の詳細は公表されていないが、シール材には金属ろうやガラスが用いられているようである。この部分のガスもれ、反応劣化が常に問題となるが、円筒型では図3,4に示したようにセルのチューブは自立式になっており、この問題は克服されている。

現在のところおおよそ上記のような材料と方法でSOFCの基本部分は作られている。個々の材料やそれらの製造法には種々の問題点もあるようであるが、多数の試作装置が動き始めれば、改良が重ねられて、問題点が解消されていくと思われる。

8. ま と め

SOFCは、極端な条件というわけではないが、かなり過酷な条件で、しかも、非常に長い時間安定的に運転される装置である。このため、材料としてセラミックス、金属、およびこれらの複合材料が登場し、それらを組合せて用いる。まさに、材料工学の要素技術がほとんど飛び出してくる。このシステムはまだ完成しておらず、ある意味では高温材料の総合的な試験装置ともいえる。しかし、筆者の受

ける感じでは、金属系の分野ではそう関心が高くないようである。SOFC がシステムとして完成するためには多くの金属系材料工学を専攻する者が取り組む必要があるように思われる。

文 献

- (1) W. Nernst: Z. Elektrochem., **6**(1899), 41.
- (2) E. Bauer and H. Preis: Z. Elektrochem., **6**(1937), 41.
- (3) 竹原善一郎: 電池—その化学と材料, 大日本図書, (1988).
- (4) 山本 治: 資源・素材学会誌, **105**(1989), 1119.
- (5) 種村勝平, 梅村文夫: DENKI KAGAKU, **58**(1990), 896.
- (6) 高橋武彦: 燃料電池, 第2版, 共立出版, (1992).
- (7) S. Kaneko, T. Gengo, S. Uchida and Y. Yamauchi: Proc. 2nd. Int. Symposium on SOFC, July 2-5, Athens, Report EUR 13546 EN, Commission of the European Communities, (1991), 35.
- (8) W. Dönitz, E. Erdle, W. Schäfer, R. Schamm and R. Späh: 文献(7), 75.
- (9) S. C. Singhal: 文献(7), 25.
- (10) I. Yasuda, T. Kawashima, T. Koyama, Y. Matsuzaki and T. Hikita: Proc. Int. Fuel Cell Conf., Feb. 3-6, Makuhari, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Tokyo, (1992), 357.
- (11) S. Sakurada and Y. Yoshida: 文献(7), 45.
- (12) G. R. Hearsh and R. F. Singer: 文献(7), 55.
- (13) 丸山晋一, 齊藤泰之: 電気化学協会第59大会講演要旨集, (1992), 197.
- (14) K. M. Myles: 文献(7), 85.
- (15) N. Q. Minh, T. R. Armstrong, J. R. Esopa, J. V. Guisheen, C. R. Horne, F. S. Liu, T. L. Stillwagon and J. J. Van Ackeren: 文献(7), 93.
- (16) 疋田知士: 文献(13), 188.
- (17) K. Shinozaki and T. Satomi: 文献(10), 317.
- (18) R. S. Roth, J. R. Dennis and H. F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists VI*, Amer. Ceram. Soc., Westerville, (1987), 183.
- (19) S. P. S. Badwal: J. Mat. Sci., **18**(1983), 3117.
- (20) G. S. Corman and V. S. Stubican: J. Amer. Ceram. Soc., **68**(1985), 174.
- (21) R. J. Stafford, S. J. Rothman and J. L. Routbort: Solid State Ionics, **37**(1989), 67.
- (22) S. P. S. Badwal and M. V. Swain: J. Mat. Sci. Lett., **4**(1985), 487.
- (23) T. K. Gupta, R. B. Grekila and E. C. Subbarao: J. Electrochem. Soc., **128**(1981), 929.
- (24) J. M. Dixon, L. D. LaGrange, U. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter II: J. Electrochem. Soc., **110**(1953) 276.
- (25) D. W. Stricker and W. G. Carison: J. Amer. Ceram. Soc., **48**(1965), 286.
- (26) N. Claussen: *Science and Technology of Zirconia II*, Ed. by N. Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer, Amer. Ceram. Soc., Westerville, (1984), 325.
- (27) M. T. Hernández, J. R. Jurado and P. Durán: 文献(7), 421.
- (28) O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Kawahara, G. Q. Shen, M. Mori and T. Abe: 文献(7), 437.
- (29) T. Kudo and H. Obayashi: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 417.
- (30) T. Takahashi and H. Iwahara: Mat. Res. Bull., **13**(1978), 1450.
- (31) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda: Solid State Ionics, **3/4**(1981), 359.
- (32) H. Iwahara, H. Uchida and N. Maeda: J. Power Sources, **7**(1982), 293.
- (33) C. S. Tedmon, Jr., H. S. Spacil and S. P. Mitoff: J. Electrochem. Soc., **116**(1969), 1170.
- (34) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 2656.
- (35) A. Hammouche, E. Siebert and A. Hammou: Nat. Res. Bull., **24**(1989), 367.
- (36) K. Katayama, T. Ishihara, M. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Inukai: Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, **97**(1989), 1327.
- (37) S. K. Lau and S. C. Singhal: *Corrosion 85*, The National Association of the Corrosion Engineers (NACE) Meeting, Boston, March 25-29, NACE, Houston, (1985), 345/1.
- (38) O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and T. Kojima: Proc. Int. Symposium on SOFC, Nov. 13-14, Nagoya, SOFC Society of Japan, (1989), 87.
- (39) H. Taimatsu, H. Kaneko, K. Wada and F. Jin: *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials*, Ed. by B. V. R. Chowdari, Q. -G. Liu and L. -Q. Chen, World Scientific Publishing, Singapore, (1990), 417.
- (40) H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko and H. Yamamura: J. Amer. Ceram. Soc., **75**(1992), 401.
- (41) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: J. Electrochem. Soc., **138**(1991), 2719.
- (42) H. Taimatsu, K. Wada and H. Kaneko: 文献(10), 377.
- (43) E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schiefl and H. Greiner: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94**(1990), 978.
- (44) M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya: Denki Kagaku, **58**(1990), 528.
- (45) D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazek: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 2141.
- (46) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 3042.
- (47) K. Eguchi, T. Setoguchi, K. Okamoto and H. Arai: 文献(10), 373.
- (48) M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi and M. Ipponmatsu: 文献(7), 585.
- (49) L-W. Tai and P. A. Lessing: J. Amer. Ceram. Soc., **74**(1991), 155.
- (50) N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya: J. Mat. Sci., **25**(1990), 4531.
- (51) M. M. Nasrallah, J. D. Carter, H. U. Anderson and R. Koc: 文献(7), 637.
- (52) U. B. Pal and S. C. Singhal: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 2937.
- (53) T. Ishihara, K. Sato, Y. Mizuhara and Y. Takita: Chem. Lett., **1992**(1992), 943.
- (54) 大野吉弘, 加賀保男: 溶射技術, **9**(1989), 78.
- (55) 浜谷秀樹, 熊岡 尚, 八幡稔文, 吉田豊信: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1240.
- (56) L-W. Tai and P. A. Lessing, J. Amer. Ceram. Soc., **74**(1991), 501.

略 語

CVD : chemical vapor deposition, 化学蒸着法.

EVD : electrochemical vapor deposition, 電気化学蒸着法.

SOFC : solid oxide fuel cell, 固体電解質燃料電池.