



講座 メタンの高度利用技術

4. 燃料電池 メタン利用技術との観点から

佐藤 一則

長岡技術科学大学 環境・建設系 メタン高度利用技術研究センター

(原稿受付：2010年12月20日)

燃料電池は水素を電気化学反応によって電力を取り出す装置として一般に知られているが、原理的には天然ガスやバイオマスガスの主成分であるメタンを直接利用できる特長がある。しかし、これらの技術は開発途上であるため良く知られていない。本章では、固体酸化燃料電池に関わる開発歴史と社会的背景を振り返り、燃料電池のなかで最も高い発電効率を示せるメタン直接利用燃料電池の開発現状について紹介する。

Keywords:

methane, natural gas, biomass fuel, fuel cell, solid oxide fuel cell, solid electrolyte, anode, cathode, stack

4.1 はじめに

燃料電池には多くの種類と特徴があるが、電池と呼ばれるように燃料極（－極，アノード）と空気極（＋極，カソード）が電解質を挟み込む形で基本セル（単セル）が構成されている。実用的にはこの単セルを多段的に直列接続することによって、発電に必要な高い電圧を得ることができる。燃料極には燃料（通常は水素）を空気極には空気中の酸素を酸化剤として供給し、常温または高温で動作させる。したがって、燃料電池は燃料と酸化剤が供給されるかぎり、二次電池のように充電することなく発電可能な特長がある。また、熱機関を用いる発電方法と異なり化学エネルギーから電気エネルギーへの直接変換が可能ことから、カルノー効率の制約がなく図1に示すようにあらゆる発電方式のなかで最も高い発電効率を得られる。さらに、発電システム規模に影響されることなく騒音や振動も少ないことから、ノート型パソコンや携帯電話などの小型電子機器から、自動車、船舶、民生用・産業用のオンサイト発電装置などの幅広い用途の電力供給エネルギー源として期

待されている。

燃料電池の種類には図2に示すようにいくつかの種類と特長があり、用途に応じて選択されると同時に各国におけるエネルギー供給状況や環境問題などとの関連で開発や導入への影響が大きいことが指摘できる。現在、実用化されているのは水素あるいはメタノールを燃料とする燃料電池であり、これらを含めた燃料電池全般に関してはすでに優れた専門向けや一般向けの書籍が多くあるので、ここでは示さない。本章では、約800℃以上の高温使用が主流であるが、原理的には天然ガスやバイオマスガスの主成分であるメタンを直接利用できる固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell: SOFC）の開発歴史について述べ、我々のメタン高度利用技術と関連した今後の開発方向について触れる。

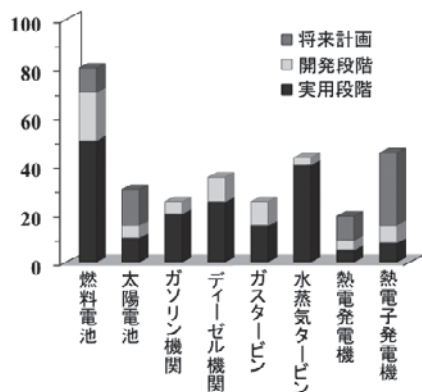
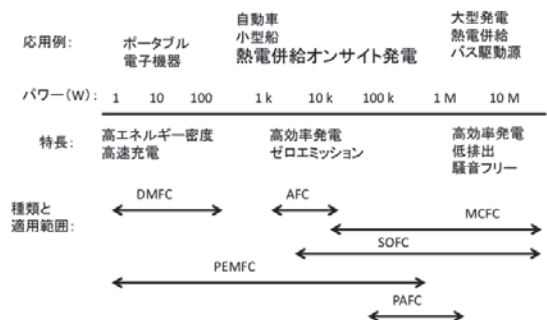


図1 各種発電方法の電気エネルギーへの変換効率 ([1]より)。

燃料電池の応用例とその特長



Larminie and Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Wiley (2003)より改変

図2 燃料電池の種類と特長[2]。

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell, AFC: Alkaline Fuel Cell, MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, SOFC: Solid Oxide Fuel Cell, PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

4.2 高温固体酸化物燃料電池の特徴と開発の歴史

他の燃料電池と比べて SOFC の最も大きな特徴は、電解質が固体であることである。同じく固体の電解質を用いる高分子膜形燃料電池 (PEMFC) はプラスチックの一種である高分子電解質膜を用いるが、SOFC では固体酸化物すなわちセラミックス系の薄型電解質を用いることに違いがある。SOFC は高温作動であるために天然ガスなどのあらゆる燃料を用いることが可能であり、さらにマイクロガスタービン発電と熱発電とを組み合わせたコジェネレーションが検討されており、現在の発電方式の中で最も高い発電効率を得ることができる。実用開発が現在進んでいる SOFC は酸素がイオン (O^{2-}) として電解質内を移動し電荷を運ぶ酸化物イオン伝導体を用いている。この酸化物イオン伝導体としてイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia: YSZ) が最も代表的な電解質材料である。YSZ は酸化ジルコニウム (ZrO_2) に酸化イットリウム (Y_2O_3) を適量加えて固体状態で混合 (固溶) しながら焼き固めたもので、 O^{2-} の電気伝導性は十分ではないが、熱衝撃に強く機械的強度が高い特徴がある。YSZ を用いた SOFC は O^{2-} が十分に動きやすいように、1000℃ 程度の高温で用いられる場合が多い。従って、SOFC の構成要素ほとんどすべてが耐熱性のセラミックス材料である。

以下に SOFC 開発ではあまり触れられない固体電解質開発の歴史について述べる。YSZ 固体電解質は SOFC だけでなく自動車用の排気ガスセンサーなど身の回りでもガス検知器として使用されており、その基本原理は燃料電池とまったく同じである。ジルコニア (ZrO_2) はレンガなどの耐熱材料として約 1000℃ 以上の高温雰囲気が必要とする製鉄分野で 19 世紀からすでに利用されていたようである。しかし、 ZrO_2 は 1200℃ 附近での結晶相変化するすなわち変態による体積変化のために、割れがおこることが使用上の問題となっていた。したがって、他の酸化物を固溶させて安定化させ割れにくくすることが試みられ、1920 年代末頃に結晶相を安定化させる酸化カルシウム (CaO) や酸化イットリウム (Y_2O_3) ほかの物質が見いだされた。その後、ジルコニアだけでなく安定化した耐火酸化物の電気伝導度測定が行われ、1930 年代には特にドイツにおいてこれらの酸化物の電気化学的性質に関する基礎研究が活発になり、図 3 に

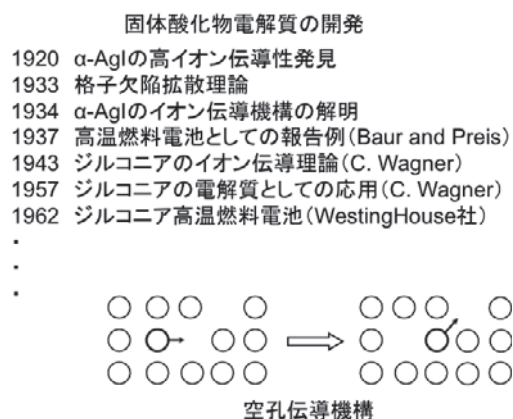


図 3 固体電解質に関する基礎研究の経緯。

示したように固体電解質としての性質が徐々に明らかになってきた。固形炭素を燃料としたために実用化に至らなかったが、SOFC の原型はすでに 1930 年代に報告されていた [3]。1960 年代には ZrO_2 を始めとして、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、および酸化トリウム (ThO_2) などを O^{2-} 伝導体として用いて、各種ガスセンサーや燃料電池への応用研究が活発となった。この時期にアメリカでは、WELCO 社がジルコニア電解質を用いた円筒型 SOFC の開発にすでに着手している。一方、自動車排気ガスセンサーとしてジルコニア電解質をセンサーとして用いる排気ガス成分の自動調節システムが、ドイツのボッシュ社やスウェーデンのボルボ社において研究され、1973 年に初めてその報告が行われた [4, 5]。この開発の背景には図 4 に示すようにアメリカ合衆国での自動車排気ガス対策を行うためのマスキー法の制定などの社会的要請があったことが注目できる。以後、世界的に活発な技術開発により 1980 年代にはガソリン自動車の電子燃焼制御が実用化され、今日に至っている。日本では企業の優れたセラミックス成型技術、自動車メーカの高度なエンジン開発技術、および大学や研究機関におけるジルコニア固体電解質に関する基礎研究の産学共同研究による開発成果が、世界に先駆けてガソリンエンジン自動車の排ガス対策を可能にしたことが特筆できる。

4.3 排気ガスセンサーおよび固体酸化物燃料電池の基本原理

(1) 排気ガス (酸素) センサーの原理

イットリア (Y_2O_3) を添加した固体のジルコニア (ZrO_2) は、温度が高くなるとイオン (O^{2-}) が動きやすくなる。このように固体内部でイオンが移動する物質を固体電解質と呼ぶ。マイナスの電荷をもつ O^{2-} が高温で移動できるジルコニアの性質を利用して、電圧信号 (以後、起電力という) を得ることができる。すなわち、図 5 に示したように板状のジルコニア隔壁両面にガスが透過できるような多孔質の電極を設け、それぞれの電極に酸素濃度の異なるガスが触れると、酸素濃度の高い電極側から低い電極側に O^{2-} の移

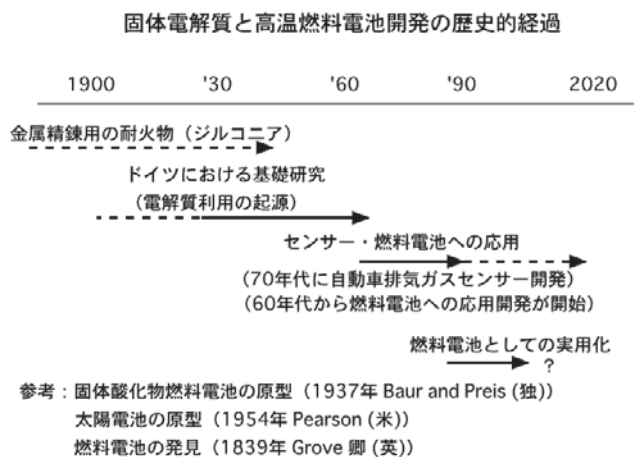


図 4 固体電解質、ガソリン自動車排気ガスセンサー、および固体酸化物形燃料電池 (SOFC) に関する開発の歴史。

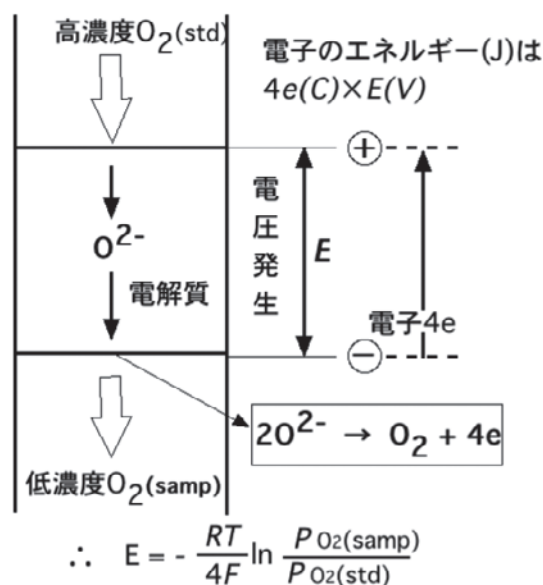


図5 酸化物イオン伝導電解質による起電力の発生原理。

動が起こり、電極間に起電力 (EMF) が発生する。自動車の排気ガスセンサーでは、この電圧を測定することにより、排ガス中の酸素濃度を決定している。

この EMF 値 (E/V) は、次式で表される。

$$E = -(RT/4F) \ln (P_{O_2}(\text{samp})/P_{O_2}(\text{std})) \quad (1)$$

R : 気体定数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : 熱力学的温度 (K)

F : ファラデー定数 ($9.64853 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

$P_{O_2}(\text{std})$: 基準ガス (空気) 中の酸素濃度 (20.6 vol%)

$P_{O_2}(\text{samp})$: 排気ガス中の酸素濃度

(1) 式を用いて、測定起電力値から排気ガス中の酸素濃度が求まる。そして、自動車の排気ガス中の NO_x , CO , および HC の濃度は、エンジンにおける燃焼時の酸素濃度、すなわち空気と燃料ガソリンの供給割合 (空燃比) により、決まる。理論的な空燃比が 14.5 付近の時に、 CO と HC の発生量を低く抑えることができる。さらに、空燃比に対する酸素センサーの EMF 変化から、 NO_x , CO , および HC の濃度を知ることができる。EMF が急激に下がる空燃比は、理論的空燃比にほぼ一致し、供給空気が過剰になるとサンプルガス中の酸素濃度と基準ガス中の酸素濃度の差がほとんどなくなり、EMF の値もゼロに近づく。従って、 CO と HC の濃度が最低になるようにキャブレターでの燃料噴射量を自動調節し、 NO_x は三元触媒により還元分解することで、排気ガスの浄化が可能となる [6]。

(2) 酸素センサーの用途

ジルコニア酸素センサーは、自動車排気ガスセンサー以外にも以下に示すように (イ) 工業用排水中の水質検査、(ロ) 各種工業用加熱炉の雰囲気調整、(ハ) 高速増殖原子炉内モニター、(ニ) 銅、銅の精製過程のモニター、など幅広く用いられている。

(イ) 工業用排水中の水質検査：工場排水の自動サンプリン

グ燃焼装置と組み合わせて、排水中の Total Oxygen Demand (TOD) を 10~10,000 ppm の範囲で測定できる。

(ロ) 各種工業用加熱炉の雰囲気調整：工業炉内に設置した酸素センサーで炉内雰囲気を常時モニターすることにより、雰囲気自動調整を行ない、処理製品の品質管理を行う。耐摩耗性が要求される自動車用金属部品の生産に不可欠である。

(ハ) 高速増殖原子炉内モニター：高速増殖炉の熱媒体である液体ナトリウムの循環系統における漏洩の監視目的で、循環ナトリウム中の含有酸素量をモニターする。

(ニ) 銅、銅の精製：銅および銅は、含まれる酸素が多くなると、脆くなる。従って精製の際に、含有酸素を減らす処理工程は、不可欠である。このために精製時の溶解金属に含まれる酸素量を、酸素センサーで迅速に分析しながら、脱酸素量をコントロールしている。

(3) 燃料電池としての原理および性能

ガソリン自動車の排気ガスセンサーは電気エネルギーを外部に電力として取り出す必要がなく、起電力 (単位は V) はエネルギーの強度因子としての化学反応平衡状態における最大仕事 (ただし、単位は $J=V \times C$) を示している。したがって、電気エネルギーとして外部に取り出すためには効率良くできるだけ多くの電子をできるだけ損失少なく燃料電池外部に取り出さなければならない。このためには、構成材料の電気抵抗低減と電気化学反応を効率良く進行させる必要がある。

燃料電池の構成は一般に、「燃料極 (-) | 電解質 | 空気極 (+)」で表わされる。特に、安定化ジルコニアを固体電解質として用いる燃料電池は、酸素センサーと基本構成はほとんど同じである。電気エネルギーが発生する場所は、電解質と電極の境にある。また、電荷を運ぶイオンは電解質の種類によって決まることから、使用する電解質材料によって燃料電池の種類 (型式) が定まる。主として安定化ジルコニアを用いる燃料電池を、固体電解質型燃料電池あるいは固体酸化物形燃料電池 (SOFC) と呼んでいる。

4.4 燃料電池として構成材料に求められる性質 固体電解質

SOFC に用いられる固体電解質には①イオン導電率が大きいこと、②イオン輸率が高いこと、③高温、酸化、還元雰囲気中においても熱力学的に安定であること、④電池の製造時、運転時に他の構成材料と反応しにくいこと、⑤熱膨張係数が他の構成材料と合致すること、などが必要である [7]。これらの条件をすべて満たす電解質はまだ開発されていないが、現時点では化学的安定性および長時間における耐久性の面で安定化ジルコニア (YSZ) を主とする電解質が使用されている。しかし、約 800°C から約 1000°C までの高温作動は長期運転において耐久性や電池性能を低下させることから、技術的に多くの改良が試みられている。一方、燃料電池の運転温度を下げると電解質抵抗が増大し、さらに燃料極と空気極における電気化学反応における反応抵抗 (過電圧) が高くなる。YSZ 電解質の薄膜化や緻

密化に関する研究[8]が行われているが、低温領域においても高い酸化物イオン導電率を有する固体電解質とともにスムーズに電極反応を起こす、高活性の電極の開発が必要不可欠である。

空気極材料

SOFC に用いられる電極には一般的に多孔質電極が用いられる。多孔質電極を用いる理由は、反応ガスの吸着サイトを多くし、反応場である電極／電解質／ガスの三相界面をより多く確保するためである。しかし、多孔質材料の電子伝導率は気孔率の増大に伴って減少するため、電極構成としては三相界面が多く、反応ガス、生成ガスの拡散が容易で、なおかつ電子伝導性が高いという、互いに相反する条件を満たさなければならない[9]。

空気極として一般的に用いられてきた物質は、ペロブスカイト酸化物である (La, Sr) MnO_3 (LSM) であるが、空気極では固体電解質への O^{2-} イオン供給を行うので、酸化物イオン導電性にも優れた特性を示すことが望ましい、現在では混合導電性を示す $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ [10, 11], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [12], $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [13], および (La, Ni) FeO_3 [14-18] など多くの物質が研究されている。

燃料極材料

燃料極では燃料分子に対する電気化学的酸化反応が起こり、電子を放出する場である。燃料極材料としては、改質反応やシフト反応に活性の高い Ni をベースとし、これを電解質（酸化物）材料と混合したサーメットが用いられている。ニッケルサーメットはメタンに水蒸気を添加した燃料を用いた場合、熱力学的に炭素析出を抑制する条件で使うことができ、高い燃料極性能を示す。反面、過剰な水蒸気添加は吸熱反応による発電効率の低下につながり、ニッケル粒子の焼結による三相界面の減少も起こる問題点がある。サーメット化によって焼結を防いでいるが、サーメット材料である YSZ に対する Ni の濡れ性は高くないので、密着した構造を作ることが必要である。Ni の焼結を防ぐ方法として、焼付け温度に近い高温で仮焼きし、初期劣化を抑える方法や[19]、スプレードライによってニッケル粒子の表面をコーティングするように YSZ の微粉末を析出させ、焼成の際にこれを適度に焼結することでニッケルのつながりと粒子成長の押さえ込みを両立させようとする方法[20]、または、NiO と YSZ の粒子サイズ混合比などを変化させることで焼結の進行を防ぐ試みなどが報告されている[21]。

一方、水蒸気改質を行わずに、直接燃料にメタンを用いる場合は、水蒸気改質による吸熱反応がなく、内部水蒸気改質と比べ高効率が期待でき、改質部がないためシステム小型化や、ポータブル化には有利である。しかし、メタンの改質活性を高くする Ni に関しては、一時的に高い出力を示すが生成した一酸化炭素 (CO) の分解および、メタンの熱分解による金属表面での炭素析出が電極反応活性を低下させ、出力が低下する。炭素析出に対する耐性を高めて炭化水素燃料の直接使用を可能にする電極として、ニッケルの代わりに銅を電子パスとして用いることが提案されている[22, 23]。銅は炭化水素の熱分解反応に不活性であり、し

たがって表面への炭素析出が起こりにくい。ただし、触媒としては作用しないため、 CeO_2 など触媒作用をもたらす物質の利用が必要になる[24, 25]。

以上のように、高温運転における炭素析出と低温動作における電池性能の低下は従来の電極材料を用いる限りは避けられない問題である。したがって、メタンに対して、水蒸気改質を行わずに電気化学的酸化活性が高く、かつ低温動作においても電極活性が低下しない燃料極材料の開発はメタン直接利用が可能な SOFC には不可欠である。

4.5 メタン利用の燃料電池開発

天然ガスやバイオマスガスの主成分であるメタンを直接に SOFC で使用することで高い発電効率が可能である。しかし、メタンの直接使用では、メタンの熱分解反応による金属ニッケル表面への炭素析出、あるいは生成 CO の金属ニッケル表面への強吸着による電極反応阻害作用および CO 分解による炭素析出がそれぞれ起こり、これらの電極活性低下による SOFC 性能低下の問題がある。平衡論的にメタン完全酸化反応は低温において有利であり、メタンの熱分解反応は 750°C 以下では低温になるほど起こりにくくなる[26]。したがって、メタン直接利用燃料電池の開発のために低温領域においても高い導電率を示す電解質、及びメタンに対する燃料極酸化活性を高める電極材料が求められる。

我々は低温動作化を可能にする電解質としてスカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ: Scandia-Stabilized Zirconia) を用いた固体酸化物燃料電池の検討を行った。ScSZ は従来材料である YSZ に比べ約 600°C ～ 800°C の低温領域において高い酸化物イオン伝導を有することから、メタン完全酸化反応が有利な低温においても高い発電性能を維持することができる。燃料極は、従来材料であるニッケルに対して燃料極サーメットの前駆体として全率固溶体の NiO-CoO 系に着目し、 CeO_2 系酸化物のサマリア添加セリア (SDC: Samaria-Doped Ceria) とからなる $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -SDC サーメット燃料極の検討を行った。NiO-CoO は図 6 に示すように高温で面心立方格子構造 (FCC) を持ち、コバルトは酸化物状態で一酸化炭素に対して高い酸化触媒活性を持つ[27]。また、 CeO_2 は燃料ガスの還元雰囲気中で電子伝導性を発現し[28-30]、良好な混合伝導体となるため、ニッケル粒子の接合を補助する電子パスとしても作用し過電圧を低減させることが期待できる。このことから NiCo-SDC サーメット燃料極を用いることによりニッケルに対する CO の強吸着を防ぎ、ニッケルの高い酸化反応活性を損なうことなく、安定したメタンに対する酸化反応活性が可能である[31-34]。

セリア系酸化物である SDC は図 7 に示すように低温でも十分な酸化物導電率を持つので、燃料極サーメットだけでなく、低温動作可能な固体酸化物燃料電池の電解質として使用することが検討されている[28, 35-37]。燃料電池運転環境におけるセリア系電解質とジルコニア系電解質を比較すると、ジルコニア系電解質は安定でイオン輸送率がほぼ 1 なのに対して、セリア系電解質では還元雰囲気におけ

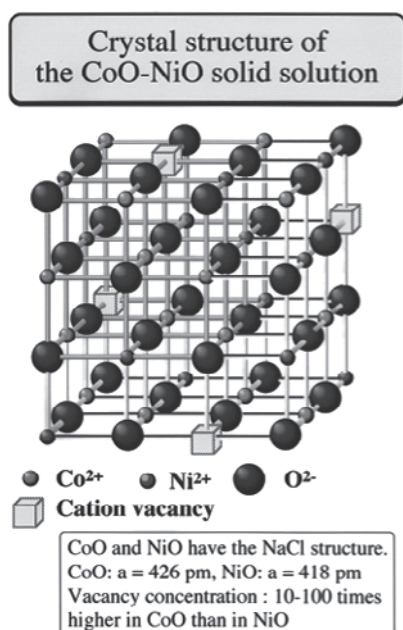


図6 メタン酸化活性を高める燃料極物質の一例。

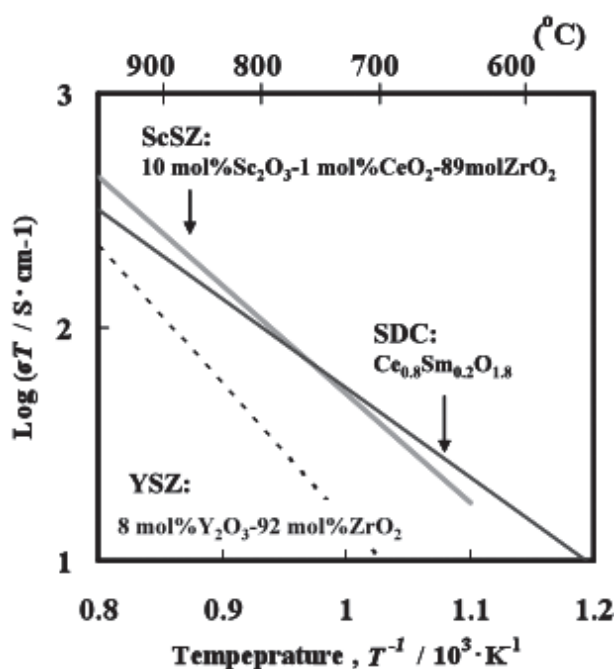


図7 スカンジア添加ジルコニア電解質とサマリヤ添加セリア電解質の導電率[37]。

るセリアの還元が発生するといった問題点が挙げられる[28-30]。空気中においてセリウムイオンはCe⁴⁺であり、電子伝導性は低い。一方、燃料極中などの還元雰囲気においては、セリウムイオンは部分的にCe³⁺まで還元されこれが電子伝導を与える。燃料極サーメットにSDCを用いることで還元雰囲気に置かれた電子伝導性を持つSDCが燃料極過電圧を低減させるといった効果があるが、電解質にSDCを用いた場合のメタン直接使用時の燃料極におけるメタン酸化メカニズムについては不明な点が多く、機械的強度についても十分な検討がなされていない。空気極の酸化雰囲気から燃料極の還元雰囲気の間には置かれたSDC電

解質の還元・電子伝導のメカニズムと、燃料極サーメット中のSDC結晶格子酸素とメタン酸化との関係を今後明らかにする必要がある。

4.6 まとめ

高温の固体酸化燃料電池(SOFC)は小規模分散型電源として都市ビルや個別・集合住宅への利用可能性が大きい。将来的には現在のリン酸型燃料電池に替わる次世代燃料電池として期待されている。さらには、燃料電池自動車やマイクロ燃料電池への開発基礎研究も行われている。炭化水素系燃料の改質による水素主体の燃料使用において実用的に開発段階であり、構成材料、システム設計、および信頼性などにおける技術的課題解決が図られてきた。一方、燃料のもつ化学エネルギーを損失することなく高い発電効率を示すメタン直接燃料電池の開発には、燃料電池材料開発に関する今後の技術的ブレークスルーが期待されている。

参考文献

- [1] 平沢 冷ほか：新しい電気化学（電気化学協会編，1984）。
- [2] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition (John Wiley & Sons, 2003).
- [3] E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.* **43**, 727 (1937).
- [4] W.J. Fleming, D.S. Horwarth and D.D. Eddy, *SOC Automotive Eng.* (Automobile Eng. Meeting, May 14-18, No. 730575, 1973).
- [5] H. Ducher and H. Neidhard, *Second Automotive Emission Conference* (Ann Arbor, Chicago, USA, 1973).
- [6] 大澤克幸：クルマと化学（日本化学会編，大日本図書，1991）。
- [7] 水崎純一郎：燃料電池材料（日本セラミックス協会編，日刊工業，2007）。
- [8] J.H. Song and S.I. Park, *J. Mater. Process. Technol.* **198**, 414 (2008).
- [9] 田川博章：固体酸化燃料電池と地球環境（アグネス承風社，1998）。
- [10] Y. Ji, J. Liu, T. He, L. Cong, J. Wang, and W. Su, *J. Alloys Compd.* **353**, 257 (2003).
- [11] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Morgensen, *J. Power Sources* **61**, 173 (1996).
- [12] Z.P. Shao and S.M. Haile, *Nature* **431**, 170 (2004).
- [13] C.R. Xia, W. Rauch, F.L. Chen and M.L. Liu, *Solid State Ionics* **149**, 11 (2002).
- [13] R. Chiba, F. Yoshimura and Y. Sakurai, *Solid State Ionics* **124**, 281 (1999).
- [14] H. Orui, K. Watanabe, R. Chiba and M. Arakawa, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1412 (2004).
- [15] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A9 (2006).
- [16] T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa and K. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **154**, B379 (2007).
- [17] T. Komatsu, R. Chiba, H. Arai and K. Sato, *J. Power Sources* **176**, 132 (2008).
- [18] R. Chiba, H. Orui, T. Komatsu, Y. Tabata, K. Nozawa, M. Arakawa, K. Sato and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **155**,

- B575 (2008).
- [19] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, *J. Electrochem.Soc.* **137**, 3402 (1990).
- [20] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, *J. Power Sources* **110**, 91 (2002).
- [21] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, T. Watanabe and T. Abe, *DENKIKAGAKU*, **64**, 549 (1996).
- [22] H. Kim, C. Lu, W.L. Worell, J.M. Vohs and R.J. Gorte, *J. Electrochem.Soc.* **149**, A247 (2002).
- [23] S. McIntosh, J.M. Vohs and R.J. Gorte, *Electrochimica. Acta.* **47**, 3815 (2002).
- [24] S. Park, R. Cracium, J.M. Vohs and R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 3603 (1999).
- [25] C. Lu, W.L. Worrell, R.J. Gorte and J.M. Vohs, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A354 (2003).
- [26] B.C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129**, 95 (2000).
- [27] K. Omata, Y. Kobayashi and M. Yamada, *Catal. Commun.* **6**, 563 (2005).
- [28] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, *Solid State Ionics* **52**, 165 (1992).
- [29] T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige and Z. Ogumi, *Solid State Ionics* **176**, 663 (2005).
- [30] H. Inaba and H. Tagawa, *Solid State Ionics* **86**, 1 (1996).
- [31] K. Sato, K. Sakamaki, Y. Inoue, *Mater. Trans. JIM* **41**, 1621 (2000).
- [32] K. Ogasa and K. Sato, *J. Ceram. Process. Res.* **3**, 114 (2002).
- [33] W. Weerapakkaroorn, K. Ogasa and K. Sato, *ECS Trans.* **7**, 1695 (2007).
- [34] T. Kanjanaboonmalert, T. Wahtzu and K. Sato, *ECS Trans.* **16**, 23 (2009).
- [35] J.V. Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Solid State Ionics* **86/88**, 1255 (1996).
- [36] H. Kronemayer, D. Barzan, M. Horiuchi, S. Suganuma, Y. Tokutake, C. Schulz and W.G. Bessler, *J. Power Sources* **166**, 120 (2007).
- [37] H. Inaba and H. Tagawa, *Solid State Ionics*, **83**, 1 (1996).