

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153485 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 25/45 (2006.01) C01G 56/00 (2006.01)
C01B 33/24 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
C01G 55/00 (2006.01) H01M 8/1246 (2016.01)

特願 2019-010280 2019年1月24日(24.01.2019) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学
(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/
JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁
目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 八島 正知 (YASHIMA Masatomo);
〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1
号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 辻
口 峰史(TSUJIGUCHI Takafumi); 〒1528550 東
京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学
法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 藤井 孝太郎
(FUJII Kotaro); 〒1528550 東京都目黒区大岡山
2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内
Tokyo (JP). 丹羽 栄貴(NIWA Eiki); 〒1528550

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002552

(22) 国際出願日: 2020年1月24日(24.01.2020)

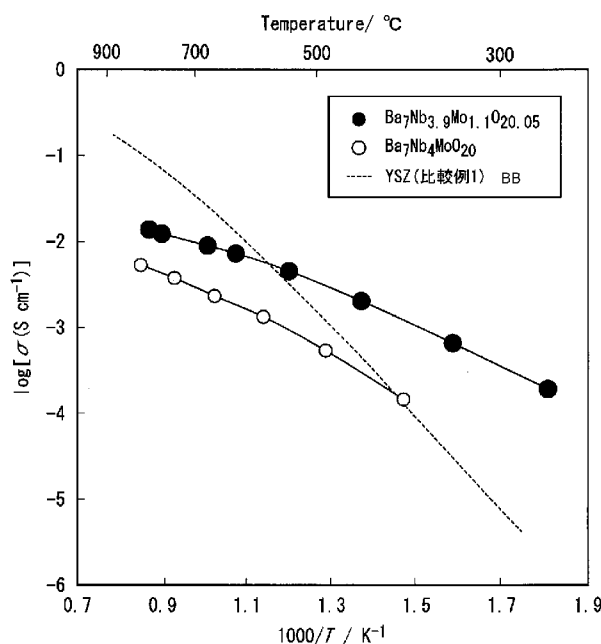
(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, ELECTROLYTE LAYER AND BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質、電解質層および電池



BB YSZ (comparative example 1)

(57) Abstract: The present invention provides a solid electrolyte which exhibits high electrical conductivity even in a low temperature range. A solid electrolyte which contains a hexagonal perovskite-related compound that is represented by general formula (1); an electrolyte layer which uses this solid electrolyte; and a battery. (1): $\text{Ba}_{7-\alpha}\text{Nb}_{(4-x-y)}\text{Mo}_{(1+x)}\text{M}_y\text{O}_{(20+z)}$ (In formula (1), M represents a positive ion of at least one element; α represents the amount of Ba deficiency, which is a number of from 0 to 0.5 (inclusive); x represents a number of from -1.1

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 作田 祐一 (SAKUDA Yuichi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 村上 泰斗 (MURAKAMI Taito); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 安井 雄太 (YASUI Yuta); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 菊地 優冴 (KIKUCHI Yugo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 鈴木 雄貴 (SUZUKI Yuki); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：棚井 澄雄，外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

to 1.1 (inclusive); y represents a number of from 0 to 1.1 (inclusive); and z represents the variable ratio of oxygen, which is a number of from -2.0 to 2.0 (inclusive). Incidentally, x and y in formula (1) satisfy $|x| + y \geq 0.01$.)

(57) 要約：低い温度領域においても高い電気伝導度を有する固体電解質を提供する。六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である、固体電解質、それを用いた電解質層および電池である。 $Ba_{7-\alpha}N b_{(4-x-y)}Mo_{(1+x)}M_yO_{(20+z)} \cdots (1)$ [式(1)中、Mは少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、xは-1.1以上で1.1以下の数値、yは0以上で1.1以下を満たす数値、zは酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。ただし式(1)中、 $|x| + y \geq 0.01$ を満たす。]

明 細 書

発明の名称： 固体電解質、電解質層および電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池等の固体電解質層に用いられる固体電解質、それを用いた電解質層、および電池に関する。

背景技術

[0002] 近年研究が進んでいる燃料電池のうち、固体酸化物形燃料電池（以下、「S O F C」という）は、発電効率が特に高く、燃料の改質装置を必要とせず、長期安定性に優れるため、家庭用及び業務用に広く応用できる可能性があり、注目されている。

[0003] S O F Cは、固体電解質層の両側に燃料極と空気極とを設けた固体電解質－電極積層体を備えて構成される。S O F Cに用いる固体電解質層としては、酸化物イオン（ O^{2-} ）伝導性セラミックスとしてイットリア安定化ジルコニア（ $ZrO_2-Y_2O_3$ ）（以下「Y S Z」と記す）が知られている。

[0004] S O F Cに用いる固体電解質としては、このほか、電気伝導度の高い化合物、例えば酸化物イオン（ O^{2-} ）やプロトン（ H^+ ）などのイオンを伝導する高いイオン伝導度を示す化合物を用いることができる。特許文献1には、陰イオン、陽イオン、プロトン、電子および正孔からなる群より選ばれた少なくとも1種のキャリアが伝導可能な結晶性無機化合物が開示されている。非特許文献1には、イオン伝導度（ σ ）が高い六方ペロブスカイト関連化合物である $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6448020号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Sacha Fop, Novel oxide ion conductors in the hexagonal perovskite family, uk. Bl. Ethos. 701786, [平成30年12月25日閲]

覧]、インターネット<URL:https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.701786>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来のYSZを固体電解質に用いたSOFCは、十分な性能を得るには高温で動作させる必要がある。その理由は、YSZが電池に必要な酸化物イオン伝導度を確保するにはおよそ700℃以上の高温を要するためである。電池を700℃以上という高温で動作させるには、動作させる環境やスペース、電池を高温に保ち他の環境が高温とならないよう遮断又は冷却するための他の装置などを必要とする。

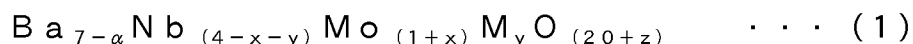
[0008] SOFCを低温で動作させることができれば、上述した高温で動作させるための制約が軽減され、SOFCの有用性が著しく高まることが予測される。また、固体電解質のSOFC以外の利用法においても、低温で動作可能であることで応用範囲が大きく広くなることが予想される。そのため、低温において高い電気伝導度を有する固体電解質が強く望まれている。

[0009] 本発明は上記のような事情を鑑みてなされたものであり、低い温度領域においても高い電気伝導度を有する固体電解質、それを用いた電解質層および電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、本発明は以下の態様を有する。

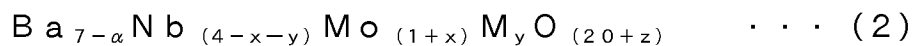
[1] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である、固体電解質。



[式(1)中、MはAg、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、La、Li、Lu、Mg、Mn、Na、Nb、Nd、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、S

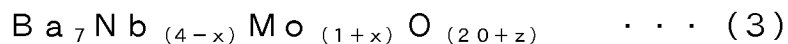
r、T a、T b、T c、T e、T i、T l、T m、U、V、W、X e、Y、Y b、Z nおよびZ rからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はB a欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。ただし式(1)中、 $|x| + y \geq 0.01$ を満たす。]

[2] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(2)で表される化合物である、固体電解質。

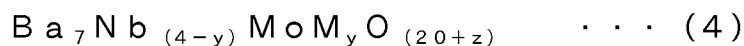


[式(2)中、MはW、V、C r、M n、G e、S iおよびZ rからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はB a欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下かつ $|x| + y \geq 0.01$ を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。]

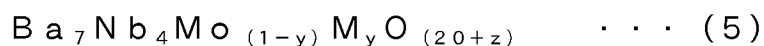
[3] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(3)～(13)のいずれかで表される化合物である、固体電解質。



[式(3)中、 x は-1.1以上で-0.01以下または0.01以上で1.1以下の数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。]

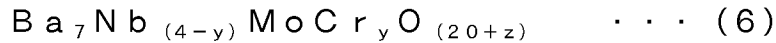


[式(4)中、Mは、V、M n、G e、S iおよびZ rからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 y は0.01以上で1.1以下の数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。]

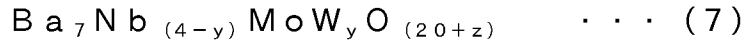


[式(5)中、Mは、VおよびM nからなる群より選ばれた少なくとも1

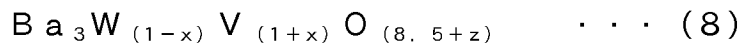
種の元素の陽イオンである。zは酸素の不定比性であり−2.0以上で2.0以下の数値、yは0.01以上で1.1以下の数値を表す。]



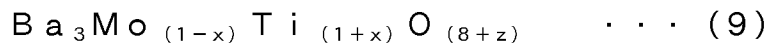
[式(6)中、zは酸素の不定比性であり−2.0以上で2.0以下の数値、yは0.01以上で1.1以下の数値を表す。]



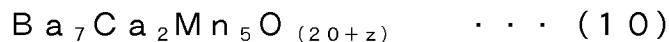
[式(7)中、zは酸素の不定比性であり−2.0以上で2.0以下の数値、yは0.01以上で1.1以下の数値を表す。]



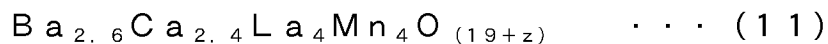
[式(8)中、xは−0.8以上で0.2以下の数値、zは酸素の不定比性であり−1.0以上で1.0以下の数値を表す。]



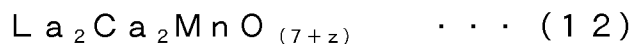
[式(9)中、xは−0.3以上で0.1以下の数値、zは酸素の不定比性であり−0.1以上で0.3以下の数値を表す。]



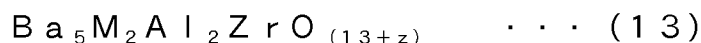
[式(10)中、zは酸素の不定比性であり−1.0以上で1.0以下の数値を表す。]



[式(11)中、zは酸素の不定比性であり−1.0以上で1.0以下の数値を表す。]



[式(12)中、zは酸素の不定比性であり−1.0以上で1.0以下の数値を表す。]



[式(13)中、MはGd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuのいずれかを示す。zは酸素の不定比性であり−1.0以上で1.0以下の数値を表す。]

[4] 前記xが0.06以上0.30以下である、[1]又は[2]に記

載の固体電解質。

[5] 前記化合物が一般式(3)で表される化合物であって、前記xが0.06以上0.30以下である、[3]に記載の固体電解質。

[6] 前記xが0.19以上0.21以下である、[4]又は[5]に記載の固体電解質。

[7] 前記化合物は、格子定数のa軸長、b軸長、c軸長(Å)、 α 角、 β 角、 γ 角(o)がそれぞれ、式(2)について $5.35 < a < 6.56$ 、 $5.35 < b < 6.56$ 、 $15.14 < c < 18.52$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ である、[2]に記載の固体電解質。

[8] 前記化合物は、格子定数のa軸長、b軸長、c軸長(Å)、 α 角、 β 角、 γ 角(o)がそれぞれ、式(3)～(7)について $5.35 < a < 6.56$ 、 $5.35 < b < 6.56$ 、 $15.14 < c < 18.52$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(8)について $5.23 < a < 6.4$ 、 $5.23 < b < 6.4$ 、 $18.96 < c < 23.19$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(9)について $5.34 < a < 6.54$ 、 $5.34 < b < 6.54$ 、 $19.12 < c < 23.39$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(10)について $5.23 < a < 6.41$ 、 $5.23 < b < 6.41$ 、 $46.23 < c < 56.51$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(11)について $8.85 < a < 10.83$ 、 $5.11 < b < 6.26$ 、 $14.07 < c < 17.21$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $100 < \beta < 104$ 、 $89 < \gamma < 91$ 、式(12)について $5.05 < a < 6.19$ 、 $5.05 < b < 6.19$ 、 $15.57 < c < 19.03$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(13)について $5.35 < a < 6.55$ 、 $5.35 < b < 6.55$ 、 $22.23 < c < 27.18$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ の数値範囲内である、[3]に記載の固体電解質。

[9] 酸化物イオン(O^{2-})伝導体として用いられる固体電解質であって

、300～1200℃の温度条件で用いるための、[1] から [8] のいずれか1に記載の固体電解質。

[10] 300℃における電気伝導度を測定したとき、 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ で表される電気伝導度が-7以上の、[1] から [9] のいずれか1に記載の固体電解質。

[11] 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)、センサ、電池、電極、電解質、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜、酸素ポンプ、触媒、光触媒、電気・電子・通信機器、エネルギー・環境関連用機器または光学機器である、[1] から [10] のいずれか1に記載の固体電解質。

[12] 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)、センサ、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜または酸素ポンプに用いられる電解質層用である、[1] から [11] のいずれか1に記載の固体電解質。

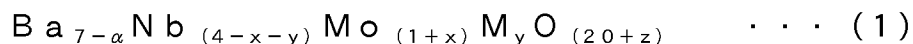
[13] [1] から [12] のいずれか1に記載の固体電解質を含む電解質層。

[14] [13] に記載の固体電解質を含む電解質層を備える電池。

[15] 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) である、[14] に記載の電池。

[0011] また、本実施態様は以下のような別の側面も有する。

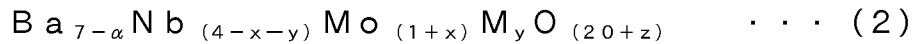
[1A] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である、固体電解質。



[式(1)中、MはAg、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Ge、Hf、Hg、I、In、Ir、Li、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sn、Ta、Tb、Tc、Te、Ti、Tl、U、V、W、Xe、ZnおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-0.15以上で-0.01以下ま

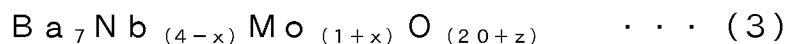
たは0.01以上で0.35以下の数値、 y は0.01以上で0.35以下の数値、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値を表す。]

[2A] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(2)で表される化合物である、固体電解質。



[式(2)中、 M はW、V、Cr、Ge、SiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は−0.15以上で−0.01以下または0.01以上で0.35以下の数値、 y は0.01以上で0.35以下の数値、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値を表す。]

[3A] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式(3)～(6)のいずれかで表される化合物である、固体電解質。



[式(3)中、 x は−0.15以上で−0.01以下または0.01以上で0.20以下の数値、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値を表す。]



[式(4)中、 M は、W、V、Ge、SiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 y は0.01以上で0.2以下の数値、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値を表す。]



[式(5)中、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値、 y は0.01以上で0.2以下の数値を表す。]



[式(6)中、 z は酸素の不定比性であり−0.2以上で0.2以下の数値

、 y は0.01以上で0.35以下の数値を表す。]

[4 A] 前記 x が0.06以上0.12以下である、[1 A]から[3 A]のいずれか1に記載の固体電解質。

[5 A] 前記 x が0.09以上0.11以下である、[4 A]に記載の固体電解質。

[6 A] 前記化合物は、格子定数の a 軸長、 b 軸長、 c 軸長(Å)、 α 角、 β 角、 γ 角($^\circ$)がそれぞれ、 $5.83 < a < 6.08$ 、 $5.83 < b < 6.08$ 、 $16.4 < c < 17.17$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ の数値範囲内である、[1 A]から[5 A]のいずれか1に記載の固体電解質。

[7 A] 300℃における電気伝導度を測定したとき、 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ で表される電気伝導度が-6.2以上の、[1 A]から[6 A]のいずれか1に記載の固体電解質。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、低い温度領域においても高い電気伝導度を有する固体電解質、それを用いた電解質層および電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施例の試験例1のX線回折(XRD)パターンを示すグラフ図である。

[図2]本実施例の試験例2のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図3]本実施例の試験例3のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図4]本実施例の試験例4のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図5]本実施例の試験例5のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図6]本実施例の試験例6のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図7]本実施例の試験例7のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図8]本実施例の試験例8のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図9]本実施例の試験例9のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図10]本実施例の試験例10のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図11]本実施例の試験例11のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図12]本実施例の試験例12のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図13]本実施例の試験例13のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図14]本実施例の試験例14のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図15]本実施例の試験例15のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図16]本実施例の試験例16のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図17]本実施例の試験例17のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図18]本実施例の試験例18のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図19]本実施例の試験例19のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図20]本実施例の試験例20のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図21]本実施例の試験例21のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図22]本実施例の試験例1、試験例6とYSZの電気伝導度の比較を示すグラフ図である。

[図23]本実施例の試験例のMo過剰量 x を0.02~0.10にした $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の電気伝導度を示すグラフ図である。このグラフ図は、比較のため、本実施例の試験例のMo過剰量 x が0.0である $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の電気伝導度も示す。

[図24]本実施例の試験例のMo過剰量 x を0.10~0.18にした $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の電気伝導度を示すグラフ図である。このグラフ図は、比較のため、本実施例の試験例のMo過剰量 x が0.0である $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の電気伝導度も示す。

[図25]本実施例の試験例のCr、W、V、Si、Ge、Zrの各元素の陽イオンのドーピング量 y を0.1にした $Ba_7Nb_{(4-y)}MoM_yO_{(20+z)}$ およびVの陽イオンのドーピング量 y を0.1にした $Ba_7Nb_4Mo_{(1-y)}V_yO_{(20+z)}$ の電気伝導度を示すグラフ図である。

[図26]本実施例の試験例のCrドーピング量 y を0.10~0.30にした $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ の電気伝導度を示すグラフ図である。

[図27]本実施例の試験例1の900℃での電気伝導度の酸素分圧依存性を示

すグラフ図である。

[図28]本実施例の試験例6の800℃での酸素濃淡電池の起電力と酸素分圧の関係を示すグラフ図である。

[図29]本実施例の試験例6の900℃での酸素濃淡電池の起電力と酸素分圧の関係を示すグラフ図である。

[図30]試験例22である $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の結晶構造を示す。

[図31]試験例22～27である $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図32] $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ のXRD測定図を異なる組成を持つ試験例28～37について示す。

[図33] (a) 試験例22～27である $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の伝導度を温度依存性で示す。(b) $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の伝導度を別の組成を持つ試験例28～35について温度依存性で示す。

[図34]ある温度における試験例22～35である $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の伝導度を組成依存性で示す。

[図35]試験例40～44と46である $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図36]試験例40～44と46である $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ の伝導度を温度依存性で示す。

[図37]試験例22、40～44と46である $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ の伝導度を組成依存性で示す。

[図38]試験例52～58と81～83である $Ba_7Nb_{(4-y)}MoW_yO_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図39] $Ba_7Nb_{(4-y)}MoW_yO_{(20+z)}$ のうち試験例52～58、81、82の全電気伝導度について温度依存性で示す。

[図40]試験例22、52～58、81、82である $Ba_7Nb_{(4-y)}MoW_yO_{(20+z)}$ の全電気伝導度について組成依存性で示す。

[図41]試験例38、39、45、47～51のXRDパターンを示すグラフ

図である。

[図42]試験例38、39、47～50の電気伝導度を温度依存性で示す。

[図43]試験例59～67の $\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$ 系の材料の結晶構造を示す。

[図44]試験例59～67の $\text{Ba}_3\text{W}_{(1-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_{(8.5+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図45]試験例59～67の $\text{Ba}_3\text{W}_{(1-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_{(8.5+z)}$ の電気伝導度について温度依存性で示す。

[図46]試験例59～67の $\text{Ba}_3\text{W}_{(1-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_{(8.5+z)}$ の電気伝導度について組成依存性で示す。

[図47]試験例66の $\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$ について、全電気伝導度の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性を示す。

[図48]試験例66の $\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$ について、乾燥空気中での伝導度および湿潤空気中での伝導度について温度依存性で示す。

[図49]試験例68の $\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$ の結晶構造を示す。試験例69と70の $\text{Ba}_3\text{Mo}_{(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_{(8+z)}$ も類似の結晶構造を持つ。

[図50]試験例68～70の $\text{Ba}_3\text{Mo}_{(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_{(8+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図51]試験例68～70の $\text{Ba}_3\text{Mo}_{(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_{(8+z)}$ の電気伝導度について温度依存性で示す。

[図52]試験例69の $\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$ について、全電気伝導度の $P(\text{O}_2)$ 依存性を示す。

[図53]試験例71の $\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20}$ の結晶構造を示す。

[図54]試験例71の $\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図55]試験例71の $\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20}$ の全電気伝導度について温度依存性で示す。

[図56]試験例72の $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{2.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ の結晶構造を示す。

[図57]試験例72の $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ のXRDパターンを示す

グラフ図である。

[図58]試験例72の $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ の全電気伝導度について温度依存性で示す。

[図59]試験例73の $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ の結晶構造を示す。

[図60]試験例73の $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図61]試験例74～80の $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ 系の材料の結晶構造を示す。

[図62]試験例74～80の $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[図63]試験例74～80の $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ の全電気伝導度を温度依存性で示す。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明に係る固体電解質、電解質層および電池について、実施形態を示して説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

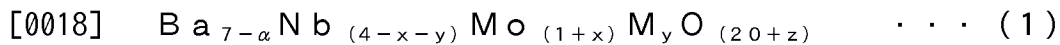
[0015] (固体電解質)

本実施形態の固体電解質は、六方ペロブスカイト関連化合物を含み、この化合物は、後述する特定の一般式で表されるものを含む。ここで、固体電解質とは、イオンが伝導する材料であり、イオンおよび（プロトン、電子またはそのホール）の両方が伝導する材料も含む。本実施形態における六方ペロブスカイト関連化合物とは、六方ペロブスカイトユニットを含む層状構造をもつ化合物またはそれに類似した構造をもつ化合物である。

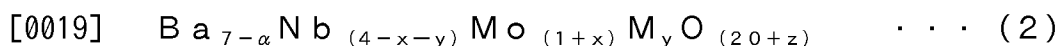
[0016] 本実施形態の固体電解質における六方ペロブスカイト関連化合物は、従来知られた $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に対して、Nb濃度もしくはMo濃度を増加または減少し、および／または、1種以上の陽イオンを形成する元素の濃度を増加した組成を有する。上述の陽イオンを形成する元素は、Ag、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy

、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、La、Li、Lu、Mg、Mn、Na、Nb、Nd、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Tc、Te、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Xe、Y、Yb、ZnおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が好ましく、W、V、Cr、Mn、Ge、SiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であることがより好ましい。

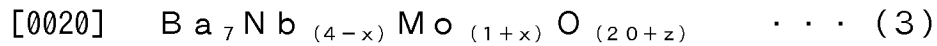
[0017] 具体的には、本実施形態の固体電解質は、下記一般式(1)～(13)のいずれかで表される六方ペロブスカイト関連化合物を含む。



[式(1)中、MはAg、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、La、Li、Lu、Mg、Mn、Na、Nb、Nd、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Tc、Te、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Xe、Y、Yb、ZnおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。ただし式(1)中、 $|x| + y \geq 0.01$ を満たす。]



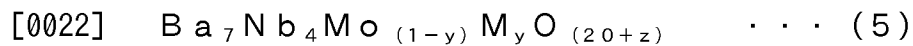
[式(2)中、MはW、V、Cr、Mn、Ge、SiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下かつ $|x| + y \geq 0.01$ を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。]



[式(3)中、 x は -1.1 以上で -0.01 以下または 0.01 以上で 1.1 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値を表す。]



[式(4)中、 M は、 V 、 Mn 、 Ge 、 Si および Zr からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値を表す。]



[式(5)中、 M は、 V および Mn からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]



[式(6)中、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]



[式(7)中、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]

[0025] 上記式(1)、(2)、(3)において、 x は 0.01 以上 0.34 以下であることが好ましく、 0.18 以上 0.22 以下であることがより好ましく、 0.19 以上 0.21 以下であることが特に好ましい。 x が上記値、特に 0.20 に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。

[0026] 上記式(1)、(2)において、 y は 0.06 以上 0.24 以下であることが好ましく、 0.08 以上 0.22 以下であることがより好ましく、 0.09 以上 0.21 以下であることが特に好ましい。 y が上記値、特に 0.1 以上 0.2 以下の値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。

上記式(4)、(5)において、 y は 0.06 以上 0.14 以下であるこ

とが好ましく、0.08以上0.12以下であることがより好ましく、0.09以上0.11以下であることが特に好ましい。yが上記値、特に0.10に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。

上記式(6)において、yは0.16以上0.24以下であることが好ましく、0.18以上0.22以下であることがより好ましく、0.19以上0.21以下であることが特に好ましい。yが上記値、特に0.20に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。

上記式(7)において、yは0.11以上0.19以下であることが好ましく、0.13以上0.17以下であることがより好ましく、0.14以上0.16以下であることが特に好ましい。yが上記値、特に0.15に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。

[0027] また、 $Ba_3W_{(1-x)}V_{(1+x)}O_{(8.5+z)} \cdots (8)$

[式(8)中、xは-0.8以上で0.2以下であることが好ましく、-0.64以上で-0.56以下であることがより好ましく、-0.62以上で-0.58以下であることがより好ましく、-0.61以上で-0.59以下であることがより好ましい。xが特に-0.60に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。zは酸素の不定比性であり-1.0以上で1.0以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

$Ba_3Mo_{(1-x)}Ti_{(1+x)}O_{(8+z)} \cdots (9)$

[式(9)中、xは-0.3以上で0.1以下であることが好ましく、-0.14以上で-0.06以下であることがより好ましく、-0.12以上で-0.08以下であることがより好ましく、-0.11以上で-0.09以下であることがより好ましい。xが特に-0.10に近い値であると、低温における電気伝導度が特に高くなる。zは酸素の不定比性であり-0.1以上で0.3以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

また、 $Ba_7Ca_2Mn_5O_{(20+z)} \cdots (10)$

[式(10)中、zは酸素の不定比性であり-1.0以上で1.0以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

また、 $Ba_{2.6}Ca_{2.4}La_4Mn_4O_{(19+z)} \cdots (11)$

[式(11)中、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

また、 $La_2Ca_2MnO_{(7+z)} \cdots (12)$

[式(12)中、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

また、 $Ba_5M_2Al_2ZrO_{(13+z)} \cdots (13)$

[式(13)中、 M はGd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb又はLuのいずれかを示す。 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]を満たしていることも好ましい。

[0028] 本実施形態の固体電解質の六方ペロブスカイト関連化合物のうち、好ましいものとしては、例えば、従来知られた $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ に対して、 Mo/Nb 比を増やしたものが挙げられる。すなわち、前記一般式(3)における x を、 Mo 過剰量 x とした場合、 x が正の値であること、具体的には 0.01 以上で 0.50 以下の値であることが好ましく、 0.01 以上で 0.34 以下の値であることもさらに好ましく、 0.18 以上 0.22 以下であることがより好ましく、 0.19 以上 0.21 以下であることが特に好ましい。具体的には、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ に対して Mo 過剰量 x が 0.20 の場合、特に高い電気伝導度を得られる。

また、前記 Mo 過剰量 x は -1.1 以上で 1.1 以下の範囲内で、使用する原料や調整工程によって、製造しやすい量を適宜調整することもできる。例えば、前記過剰量 x は 0.01 以上で 0.20 以下の値であってもよく、 0.09 以上 0.11 以下であってもよく、これらの値でも高い伝導度を得られる。また、例えば、 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ に対して Mo 過剰量 x が 0.10 である場合も、高い伝導度を得られる。

また、上記式(1)～(13)から $Ba_3W_{(1-x)}V_{(1+x)}O_{(8.5+z)}$ ($x = -0.75, -0.60, -0.50, -0.40, -0.25, -0.10, -0.05, 0.0, 0.05, 0.10$) および $Ba_{2.6}Ca_{1.4}L$

$a_4Mn_4O_{19}$ を除くものから選択されてもよい。

[0029] また、本実施形態における六方ペロブスカイト関連化合物の格子定数の a 軸長、 b 軸長、 c 軸長 (Å)、 α 角、 β 角、 γ 角 (°) がそれぞれ、式 (2) ~ (7) について $5.35 < a < 6.56$ 、 $5.35 < b < 6.56$ 、 $15.14 < c < 18.52$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式 (8) について $5.23 < a < 6.4$ 、 $5.23 < b < 6.4$ 、 $18.96 < c < 23.19$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式 (9) について $5.34 < a < 6.54$ 、 $5.34 < b < 6.54$ 、 $19.12 < c < 23.39$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式 (10) について $5.23 < a < 6.41$ 、 $5.23 < b < 6.41$ 、 $46.23 < c < 56.51$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式 (11) について $8.85 < a < 10.83$ 、 $5.11 < b < 6.26$ 、 $14.07 < c < 17.21$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $100 < \beta < 104$ 、 $89 < \gamma < 91$ 、式 (12) について $5.05 < a < 6.19$ 、 $5.05 < b < 6.19$ 、 $15.57 < c < 19.03$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式 (13) について $5.35 < a < 6.55$ 、 $5.35 < b < 6.55$ 、 $22.23 < c < 27.18$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ の数値範囲内にあることが好ましい。ここで格子定数は、本実施形態の単位格子の形と大きさを規定する定数である。 α は b 軸と c 軸、 β は a 軸と c 軸、 γ は a 軸と b 軸がなす角度である。格子定数は、本実施形態では XRD (X線回折) パターンを用いて得ることができる。また、格子定数の理論的に取り得る値については、密度汎関数理論 (DFT) 計算による構造最適化によっても得ることができる。

この格子定数を有する化合物は、低温における電気伝導度が高いという効果が得られる。

[0030] 本実施形態において、上述の各条件を有する化合物は、酸化物イオン (O^{2-}) 伝導体あるいは固体電解質として用いる場合に、有効な電気伝導度 (酸化

物イオン伝導度)が得られることを想定している。酸化物イオン(O^{2-})伝導体とは、酸化物イオンの伝導(移動)により電気が伝導する化合物である。また、本実施形態の化合物を用いた固体電解質は、 $300\sim1200^{\circ}C$ の温度条件で用いることが好ましく、 $300\sim1000^{\circ}C$ の温度条件で用いることがより好ましく、 $300^{\circ}C$ 以上 $700^{\circ}C$ 未満で用いることがさらに好ましく、 $300\sim600^{\circ}C$ で用いることが特に好ましい。この温度条件で用いることで、従来のSOFCよりも低温で動作させることができるため、動作に必要な装置や配置等の制約が少なく、広い応用範囲が得られる。

なお、本実施形態の化合物を用いた固体電解質は、従来のSOFCのような $600^{\circ}C$ を超える温度で動作させることも可能である。

[0031] 約 $300^{\circ}C$ において本実施形態の固体電解質の電気伝導度を測定したとき、 $\log[\sigma(S\,cm^{-1})]$ で表される電気伝導度が -7 以上であることが好ましく、 -5.0 よりも高いことがより好ましく、 -3.5 以上であることが特に好ましい。 $300^{\circ}C$ における電気伝導度が十分に高いことで、低温において高い電気伝導度を有し、低温で作動する電池その他の装置に特に好適に用いることができる。

[0032] (固体電解質層)

また、本実施形態の固体電解質は、層状に形成し、または層状の構造に含まれるよう形成して、固体電解質層として用いることができる。固体電解質層は、本実施形態の固体電解質以外にも他のイオン伝導体等を含んでいてもよい。本実施形態の固体電解質を用いた電池等が有効な電気伝導度を発揮し、また、特に後述の低温作動電池として有効に動作させるためには、例えば固体電解質層の 50 質量%以上、好ましくは 70 質量%以上、本実施形態の六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質を含有することが好ましい。

[0033] (固体電解質又は固体電解質層を含む電池)

本実施形態の固体電解質、またはこの固体電解質を含む電解質層は、これを含む電池に用いることができる。本実施形態の固体電解質は、このうち上

述したように固体酸化物形燃料電池（S O F C）に特に好適に用いることができる。

[0034] なお、本実施形態におけるS O F Cとは、電池を構成する電極や電解質が全て固体で形成されている電池をいう。特に、電極間のイオン伝導が酸化物イオンであるものであってもよい。

[0035] 本実施形態における固体電解質、またはこの固体電解質を含む電解質層を用いた電池は、低温作動電池に特に好適に用いることができる。低温作動電池は、本実施形態においては前述したように300～1200℃、好ましくは300～1000℃、より好ましくは300以上700℃未満、特に好ましくは300～600℃で動作する電池である。

[0036] 本実施形態における電池は、例えば、陽極、陰極およびこれらの間に介在している上述の固体電解質層を含む。陰極と固体電解質は一体化した陰極－固体電解質層接合体を形成していてもよい。

[0037] （固体電解質の他の用途）

従来、ペロブスカイト関連化合物及びそれを含む固体電解質は、高いイオン伝導度を示すことから、電池、センサ、イオン濃縮器、イオン分離や透過等に用いる膜、及び触媒等にも幅広く応用されているが、本実施形態の固体電解質は、これらと同様に応用することができる。例えば、本実施形態の固体電解質は、前述した固体酸化物形燃料電池（S O F C）の他、その他の電池、センサ、電極、電解質、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜、酸素ポンプ、触媒、光触媒、電気・電子・通信機器、エネルギー・環境関連用機器または光学機器等に用いることができる。

[0038] 上述した本実施形態の固体電解質層は、固体酸化物形燃料電池（S O F C）、センサ、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜または酸素ポンプ等に用いることができる。

[0039] 本実施形態の固体電解質は、例えばセンサとしては、ガスセンサ等の電解質に用いることができる。電解質上に検知したいガスに応じた感応電極を取り付けることにより、ガスセンサまたはガス検知器等を構成できる。たとえ

ば、炭酸塩を含む感応電極を用いた場合に炭酸ガスセンサ、硝酸塩を含む感応電極を用いた場合に NO_x センサ、硫酸塩を含む感応電極を用いた場合に SO_x センサが得られる。また、電解セルを組むことにより、排ガス中に含まれる NO_x および／または SO_x 等の捕集装置または分解装置を構成できる。

[0040] 本実施形態の固体電解質または、イオン等の吸着剤または吸着分離剤、または各種触媒等として用いることができる。

本実施形態の固体電解質はまた、イオン伝導体中の各種希土類が発光中心（カラーセンター）を形成する賦活剤として作用する場合がある。この場合、波長変更材料等として用いることができる。

本実施形態の固体電解質はまた、電子キャリアまたは正孔キャリアをドーピングすることにより、超伝導体になる場合がある。

[0041] 本実施形態の固体電解質はまた、固体電解質をイオン伝導体とし、その表面に伝導イオンの挿入・脱離によって着色または変色する無機化合物等を付着させ、さらにその上にITO等の透光性電極を形成することにより、全固体型エレクトロクロミック素子を作製することも可能である。この全固体型エレクトロクロミック素子を用いることにより、消費電力が抑制された、メモリー特性を有するエレクトロクロミックディスプレイを提供することができる。

実施例

[0042] （試料合成）

（試験例 1 ～ 21）

表 1 の試験例 1 ～ 21 の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。なお表 1 の組成では、Ba の酸化数を +2、Nb の酸化数を +5、Mo の酸化数を +6、酸素 O の酸化数を -2、W の酸化数を +6、V の酸化数を +5、Cr の酸化数を +6、Ge の酸化数を +4、Si の酸化数を +4、Zr の酸化数を +4 と仮定して、電気的中性条件から計算した酸素量を示しているが、酸素の不定比性 z は陽イオンのモル比、温度、酸素分圧、合成法およ

び熱履歴等に依存するため、酸素量 ($20 + z$) は表記された数値の限りではない。出発原料としては、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 GeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて $250 \sim 300^\circ\text{C}$ で 12 時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し 30 分～2 時間行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下 900°C で 10～12 時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にてエタノールを用いた湿式の混合磨砕、乾式の混合磨砕を、30 分～2 時間の間繰り返し行った。一軸プレス機を用いて $62 \sim 150 \text{ MPa}$ で加圧することで、混合物を直径 $10 \sim 20 \text{ mm}$ の円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて 1100°C で 24 時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた化合物の生成相を X 線回折 (XRD) により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド (WC) 製の粉砕器で 20 分粉碎後、メノウ乳鉢で 30 分～1 時間磨砕した。

[0043] 試験例 1 及び 6 の組成を有する化合物については、焼結前に一度静水圧を加える手段によって高密度のサンプルを調整した。一方、焼結前に静水圧の処理を行わずに焼結した試料を低密度サンプルと呼ぶ。各サンプルの理論密度を 5.85 g/cm^3 として、以下の相対密度 $= 100 \times (\text{密度}) / (\text{理論密度}) \%$ を計算した。

試験例 1 の高密度サンプルは密度 5.2725 g/cm^3 、相対密度は 90.1% であった。

試験例 1 の低密度サンプルは密度 3.9659 g/cm^3 、相対密度は 67.8% であった。

試験例 6 の高密度サンプルは密度 5.5951 g/cm^3 、相対密度は 95.6% であった。

試験例 6 の低密度サンプルは密度 3.9165 g/cm^3 、相対密度は 66.9% であった。

[0044] 各試験例について、回折装置 *Bruker D8* により XRD 測定を行った。得られた XRD パターンに対して *DIFFRAC* を用いて指数付けを行い、格子定数を求めた。試験例 1 の XRD パターンを図 1 に示す。

[0045] 試験例 2 ～ 21 についても XRD 測定を行った結果をそれぞれ図 2 ～ 21 に示す。得られた XRD パターンから格子定数を求めた。試験例 1 ～ 21 の格子定数 (a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ)、格子体積 V を表 1 に示した。

[0046] [表1]

	組成	格子定数						
		$a[\text{\AA}]$	$b[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$	$V[\text{\AA}^3]$
試験例1	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	5.8602	5.8602	16.5311	90	90	120	491.72
試験例2	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	5.8606	5.8606	16.5361	90	90	120	491.87
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	5.8605	5.8605	16.5406	90	90	120	491.99
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	5.8599	5.8599	16.5298	90	90	120	491.57
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	5.8598	5.8598	16.5288	90	90	120	491.50
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	5.8592	5.8592	16.5181	90	90	120	491.11
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	5.8601	5.8601	16.5315	90	90	120	491.65
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	5.8608	5.8608	16.5339	90	90	120	491.83
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	5.8605	5.8605	16.5337	90	90	120	491.78
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	5.8604	5.8604	16.5347	90	90	120	491.79
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	5.8585	5.8585	16.5038	90	90	120	490.56
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	5.8584	5.8584	16.5259	90	90	120	491.19
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	5.8557	5.8557	16.5114	90	90	120	490.32
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	5.8539	5.8539	16.5122	90	90	120	490.04
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	5.8474	5.8474	16.4985	90	90	120	488.54
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	5.8474	5.8474	16.5084	90	90	120	488.84
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	5.8555	5.8555	16.5156	90	90	120	490.41
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	5.8579	5.8579	16.5257	90	90	120	491.10
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	5.8597	5.8597	16.5204	90	90	120	491.26
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	5.8557	5.8557	16.5206	90	90	120	490.59
試験例21	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}_{19.95}$	5.8624	5.8624	16.5463	90	90	120	492.47

[0047] (全電気伝導度測定)

試験例 21 を除く表 1 の各試験例の電気伝導度を、直流四端子法により測定した。ボールミルを使用して上述の(試料合成)において調製した試料の粒径を小さくした後、一軸加圧により 5 mm ϕ のペレットに成型し、焼結して、伝導度測定用試料を作製した。直流四端子法による全電気伝導度測定用

の焼結体に四本の白金線を巻きつけ、サンプルと白金線を密着させるために白金線上に白金ペーストを塗った。白金もしくは金ペーストに含まれる有機物成分を取り除くために、 900°C で1時間加熱した。各試験例について測定した電気伝導度を表2～9に示す。なお表2～9の組成では、Baの酸化数を+2、Nbの酸化数を+5、Moの酸化数を+6、酸素Oの酸化数を-2、Wの酸化数を+6、Vの酸化数を+5、Crの酸化数を+6、Geの酸化数を+4、Siの酸化数を+4、Zrの酸化数を+4と仮定して、電気的中性条件から計算した酸素量を示しているが、酸素の不定比性 z は陽イオンのモル比、温度、酸素分圧、合成法および熱履歴等に依存するため、酸素量 $(20+z)$ は表記された数値の限りではない。

[0048] [表2]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	408°C	-3.8
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	505°C	-3.3
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	605°C	-2.9
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	705°C	-2.6
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	804°C	-2.4
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (高密度)	904°C	-2.3
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	307°C	-5.7
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	408°C	-4.7
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	509°C	-4
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	610°C	-3.4
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	709°C	-3
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	809°C	-2.7
試験例1	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ (低密度)	908°C	-2.6
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	305°C	-4.9
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	406°C	-3.8
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	506°C	-3.1
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	608°C	-2.8
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	708°C	-2.7
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	808°C	-2.6
試験例2	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	908°C	-2.5

[0049]

[表3]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	307°C	-4.7
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	410°C	-3.6
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	510°C	-2.9
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	610°C	-2.6
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	710°C	-2.5
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	809°C	-2.4
試験例3	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	909°C	-2.3
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	302°C	-5.2
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	406°C	-3.9
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	506°C	-3.2
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	607°C	-2.7
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	708°C	-2.5
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	808°C	-2.4
試験例4	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	905°C	-2.4
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	306°C	-4.4
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	408°C	-3.4
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	510°C	-2.8
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	609°C	-2.5
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	709°C	-2.4
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	809°C	-2.3
試験例5	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	908°C	-2.2

[0050]

[表4]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	280°C	-3.7
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	358°C	-3.2
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	457°C	-2.7
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	561°C	-2.3
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	658°C	-2.1
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	721°C	-2
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	840°C	-1.9
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (高密度)	878°C	-1.9
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	307°C	-5.5
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	409°C	-4.4
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	509°C	-3.8
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	610°C	-3.2
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	710°C	-2.9
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	809°C	-2.7
試験例6	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ (低密度)	909°C	-2.5
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	305°C	-5
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	406°C	-3.7
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	507°C	-3
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	607°C	-2.6
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	707°C	-2.4
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	808°C	-2.3
試験例7	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.88\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	908°C	-2.2

[0051]

[表5]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	308°C	-4.6
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	408°C	-3.4
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	508°C	-2.8
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	608°C	-2.5
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	708°C	-2.3
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	808°C	-2.1
試験例8	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	907°C	-2.1
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	304°C	-4.5
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	406°C	-3.4
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	506°C	-2.7
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	607°C	-2.4
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	707°C	-2.2
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	807°C	-2.2
試験例9	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	906°C	-2.1
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	307°C	-4.3
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	408°C	-3.3
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	509°C	-2.7
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	610°C	-2.4
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	709°C	-2.3
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	809°C	-2.2
試験例10	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	908°C	-2.1

[0052]

[表6]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	306°C	-4.1
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	409°C	-3.3
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	508°C	-2.8
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	608°C	-2.5
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	707°C	-2.2
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	808°C	-2
試験例11	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	907°C	-1.9
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	306°C	-5.4
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	409°C	-4.2
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	508°C	-3.5
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	608°C	-3.2
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	707°C	-3.2
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	806°C	-3.1
試験例12	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	908°C	-2.9
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	304°C	-5.8
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	405°C	-4.8
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	506°C	-4.2
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	607°C	-3.6
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	707°C	-3.1
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	807°C	-2.9
試験例13	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{V}_{0.1}\text{MoO}_{20}$	908°C	-2.8

[0053]

[表7]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	304°C	-5.5
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	402°C	-4.5
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	505°C	-3.6
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	605°C	-3
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	706°C	-2.6
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	807°C	-2.4
試験例14	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Cr}_{0.1}\text{MoO}_{20.05}$	907°C	-2.3
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	309°C	-5
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	410°C	-3.7
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	509°C	-3
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	610°C	-2.6
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	710°C	-2.3
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	809°C	-2.2
試験例15	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$	908°C	-2.2
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	302°C	-4.6
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	401°C	-3.9
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	505°C	-3.1
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	607°C	-2.7
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	700°C	-2.4
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	803°C	-2.4
試験例16	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Cr}_{0.3}\text{MoO}_{20.15}$	905°C	-2.5

[0054]

[表8]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	303°C	-5.6
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	406°C	-4.7
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	506°C	-4
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	607°C	-3.5
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	707°C	-3.3
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	808°C	-3.1
試験例17	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Ge}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	908°C	-2.9
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	309°C	-5.2
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	409°C	-4.1
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	510°C	-4.1
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	610°C	-4
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	709°C	-3.6
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	809°C	-3.5
試験例18	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Si}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	908°C	-3.3

[0055] [表9]

	組成	全電気伝導度 (=酸化物イオン伝導度)	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	305°C	-6.2
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	404°C	-5.5
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	504°C	-4.6
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	606°C	-4
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	707°C	-3.6
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	807°C	-3.4
試験例19	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Zr}_{0.1}\text{MoO}_{19.95}$	907°C	-3.3
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	305°C	-4.8
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	406°C	-3.7
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	506°C	-3
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	607°C	-2.7
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	707°C	-2.6
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	807°C	-2.5
試験例20	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	907°C	-2.4

[0056] 表2～9より、試験例2～20のいずれについても、280～909°Cの温度範囲における $\log[\sigma (\text{S cm}^{-1})]$ で表される電気伝導度が-7.0～-1.0の範囲内となっている。300°Cにおける電気伝導度または上

記データおよび図22～26により外挿により求めたとき、 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ で表される電気伝導度は、試験例2～20では -6.2 以上である。このため、試験例2～20のいずれについても、低温において高い電気伝導度を得ることができる。また、前記 300°C における電気伝導度は、試験例2、3、5、6（高密度）、8～11、16及び20では -5.0 よりも高い。すべての試験例のうち上述の 300°C 付近における電気伝導度が最も高い試験例は、試験例6であり、 280°C における電気伝導度 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ の値は -3.7 である。なお、試験例21については、電気伝導度は測定していないが、試験例20の $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$ と同様に電気（イオン）伝導を示すと考えられる。

[0057] 従来用いられていたYSZ（比較例1）、試験例1（ $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ）（高密度）、および試験例6（ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ ）（高密度）の各電気伝導度 σ について、 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ を縦軸、表の温度から求めた絶対温度 T について $1000/T^{-1}/\text{K}^{-1}$ を横軸にプロットしたグラフ（アレニウスプロット）を図22に示す。

図22より、電気伝導度は温度が上昇するにつれて上昇している。 600°C において、試験例1の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の電気伝導度に比べて、 Mo 過剰量 x を 0.10 にした試験例6の電気伝導度 σ は 5.5 倍高く、 Mo 量を過剰にすることにより電気伝導度が向上することがわかった。

従来の試験例1は、 600°C において $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})] = -2.7$ 程度となる。 Mo 過剰量 x を 0.10 にした試験例6は、 590°C またはそれ以下の温度において $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ がYSZ、試験例1のいずれよりも高く、従来用いられていた電解質よりも電気伝導度が高いことが示された。

[0058] また、一般式（7）における Mo 過剰量 x を $0.02 \sim 0.10$ にした $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の電気伝導度のアレニウスプロットを図23、 Mo 過剰量 x を $0.10 \sim 0.18$ にした $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の電気伝導度のアレニウスプロットを図24に示す。図23及び24には比較のため、本実施例の試

験例のMo過剰量 x が0.0である $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の電気伝導度も示す。上述の試験例1（高密度、低密度）、2、3、4、5、6（高密度、低密度）、7、8、9および10が、それぞれMo過剰量 x （一般式（7）の $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ における x ）が0（高密度、低密度）、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10（高密度、低密度）、0.12、0.14、0.16および0.18のサンプルに相当する。

高密度サンプルの試験例1（ $x=0$ ）および試験例6（ $x=0.10$ ）の電気伝導度は、いずれの温度でも低密度のサンプルよりも高い。

Mo過剰量 x が0.02～0.18の範囲のサンプル（試験例2～10）のいずれも、 x が0の $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ （試験例1）の低密度のサンプルよりも、高い電気伝導度を示す。Mo過剰量 x が0.10の高密度サンプルの電気伝導度が最も高く、およそ300℃の低温でも高い電気伝導度が維持されている。

[0059] また、W、V（Moの一部を置換）、V（Nbの一部を置換）、Cr、Si、Ge、Zrのドーピング量 y を0.1にした $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ （一般式（4）～（7）の $y=0.10$ ）の電気伝導度のアレニウスプロットを図25に示す。上述の試験例11、12、13、14、17、18および19が、それぞれW（Nbの一部を置換）、V（Moの一部を置換）、V、Cr、Ge、SiおよびZr（Nbの一部を置換）をドーピングした化合物の結果に相当する。これらの化合物のうち、プロットした温度域の全てにおいて、Wをドーピングした化合物の電気伝導度が最も高い。その他の試験例では、高温ではCr及びV（Moの一部を置換）をドーピングした化合物の電気伝導度が高いが、 $1000\text{ T}^{-1}/\text{K}^{-1}$ が1.4以上、すなわちおよそ441℃以下の低温になると、Siをドーピングした化合物の電気伝導度が高くなる。

[0060] また、Crのドーピング量 y を0.10～0.30にした $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ （一般式（10）における $y=0.10\sim0.30$ の $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ ）の電気伝導度のアレニウスプロットを図26に示す。上述の試験例14、15、16が、それぞれドーピング量 y が0.10、0.20、0

、30のサンプルに相当する。 Cr のドーパ量 y を0.10～0.30にした $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ($y=0.10\sim0.30$)の電気伝導度は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に比べて、800℃以下で高くなる。

[0061] (全電気伝導度の酸素分圧依存性)

試験例1については、全電気伝導度の酸素分圧依存性を測定した。サンプルは上述の(全電気伝導度測定)と同様に準備した。また酸素 O_2 ガス、窒素 N_2 ガス、 N_2/H_2 混合ガスを用いて酸素分圧を制御した。

[0062] 酸素分圧範囲 $3.5 \times 10^{-25} \sim 0.2 \text{ atm}$ 、900℃で全電気伝導度の酸素分圧依存性を測定した。装置下流に設置した酸素センサーを用いて酸素分圧をモニターした。 N_2/H_2 混合ガスを窒素ガスに少量混合することによって酸素分圧を制御した。

[0063] 横軸の酸素分圧 $\log [P(\text{O}_2) / \text{atm}]$ に対して、測定した電気伝導度 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ を縦軸にプロットしたグラフを図27に示す。全電気伝導度が酸素分圧に依存せずほぼ一定な値をとることから、試験例1の化合物の電気伝導において酸化物イオンが支配的なキャリアであることが強く示唆された。類似の結晶構造を持つ試験例2～21についても同様に酸化物イオンを支配的なキャリアとする化合物であると考えられる。

[0064] (酸化物イオンの輸率評価)

試験例6については、酸化物イオン輸率を決定するため、空気ガスと N_2/O_2 混合ガスを用いた酸素濃淡電池による起電力測定を行った。ボールミルを使用して上述の(試料合成)で調製した試料の粒径を小さくした後、一軸加圧により25mmφのペレットに成型し、静水圧を加えた。1200℃で12時間焼結して、起電力測定用の試験例6の高密度のサンプルを調整した。サンプルの表面をダイヤモンドスラリーで削り、滑らかにした。試験例6のペレットの相対密度は96.0%であった。ペレットの中心に直径約10mmのPtペーストを塗り、白金ペーストに含まれる有機物成分を除くために、1000℃で1時間加熱した。白金ペーストと白金電極を瞬間接着剤で接着し、アルミナ管とガラスシール、サンプルも瞬間接着剤でそれぞれ接着し

、白金電極を取り付けた。測定に用いる押さえにはアルミナ製の留め具を用いた。ガラスシール密着のために1000℃で1時間加熱したのち、酸素濃淡電池による起電力測定により、800℃と900℃で試験例6の酸化物イオンの輸率を求めた。

[0065] 温度800℃と900℃での試験例6の酸素濃淡電池の起電力測定の結果について起電力/mVを縦軸、酸素分圧 $\log [P(O_2) / \text{atm}]$ について横軸にプロットした結果をそれぞれ図28と図29に示した。実測値は、理論値に近い起電力が得られ、特に900℃における酸化物イオンの輸率は94%であり、試験例6の化合物の電気伝導において酸化物イオンが支配的なキャリアであること、および試験例6の化合物が酸化物イオン伝導体であることが示された。類似の結晶構造を持つ試験例1～5および7～21についても同様の輸率を示すと考えられる。

[0066] (密度汎関数理論計算による構造最適化)

密度汎関数理論に基づく構造最適化計算を $Ba_7Nb_3MoMO_{20}$ について実施した。ここで、MはAg、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Tc、Te、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Xe、Y、Yb、ZnおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。また、構造最適化計算を $Ba_7Nb_3Mo_2O_{20}$ について実施した。プログラムVASPを利用して一般化勾配化近似とPBE汎関数を用いた密度汎関数理論計算を行った。表10～12および33～36に構造最適化により得られた格子定数の結果を示す。いずれの組成も最適化した構造は元の六方ペロブスカイト関連化合物の結晶構造を保っており、これらの組成を合成できる可能性を示している。これらの組成も酸化物イオン伝導を示すと考えられる。

[0067] [表10]

組成	格子定数					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ba ₇ Nb ₃ MoAgO ₂₀	5.939903	5.939903	16.7929	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoAlO ₂₀	5.900404	5.900404	16.743176	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoAsO ₂₀	6.010514	6.010514	16.860586	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoAuO ₂₀	5.94045	5.94045	16.776655	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoBeO ₂₀	5.904266	5.904266	17.167325	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoBiO ₂₀	5.992008	5.992008	16.836163	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoBrO ₂₀	5.944914	5.944914	16.810687	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoCdO ₂₀	6.00439	6.00439	16.915417	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoCoO ₂₀	5.881562	5.881562	16.737701	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoCrO ₂₀	5.883503	5.883503	16.738325	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoCuO ₂₀	5.906161	5.906161	16.761878	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoFeO ₂₀	5.883343	5.883343	16.73495	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoGaO ₂₀	5.933736	5.933736	16.764084	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoGeO ₂₀	5.902295	5.902295	16.768693	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoHfO ₂₀	5.968976	5.968976	16.790997	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoHgO ₂₀	5.987396	5.987396	16.86409	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoIO ₂₀	5.989267	5.989267	16.824409	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoInO ₂₀	5.993478	5.993478	16.823355	90	90	120

[0068]

[表11]

組成	格子定数					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ba ₇ Nb ₃ MoIrO ₂₀	5.921031	5.921031	16.776358	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoLiO ₂₀	5.973454	5.973454	16.848625	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoMgO ₂₀	5.962221	5.962221	16.770124	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoMnO ₂₀	5.885579	5.885579	16.746877	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ Mo ₂ O ₂₀	5.925905	5.925905	16.766074	90	90	120
Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀	5.939187	5.939187	16.785091	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoNiO ₂₀	5.885521	5.885521	16.743637	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoNbO ₂₀	6.006428	6.006428	16.82175	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoOsO ₂₀	5.924442	5.924442	16.765013	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPO ₂₀	5.84106	5.84106	16.713044	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPbO ₂₀	6.006245	6.006245	16.85583	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPdO ₂₀	5.923956	5.923956	16.778307	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPoO ₂₀	6.006966	6.006966	16.867088	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPtO ₂₀	5.92524	5.92524	16.779834	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoPuO ₂₀	6.004223	6.004223	16.827015	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoReO ₂₀	5.924747	5.924747	16.765651	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoRhO ₂₀	5.91523	5.91523	16.780144	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoRuO ₂₀	5.91787	5.91787	16.768206	90	90	120

[0069]

[表12]

組成	格子定数					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ba ₇ Nb ₃ MoSO ₂₀	5.993161	5.993161	17.062732	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoSbO ₂₀	5.945625	5.945625	16.788384	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoScO ₂₀	5.971676	5.971676	16.785252	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoSeO ₂₀	5.926511	5.926511	16.79729	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoSiO ₂₀	5.860383	5.860383	16.711353	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoSnO ₂₀	5.966884	5.966884	16.785986	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTaO ₂₀	5.940375	5.940375	16.792127	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTbO ₂₀	6.033514	6.033514	16.897624	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTcO ₂₀	5.916867	5.916867	16.763218	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTeO ₂₀	5.976477	5.976477	16.804157	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTiO ₂₀	5.92103	5.92103	16.766404	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoTlO ₂₀	6.014835	6.014835	16.915364	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoUO ₂₀	6.007647	6.007647	16.826099	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoVO ₂₀	5.892306	5.892306	16.750264	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoWO ₂₀	5.92659	5.92659	16.751167	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoXeO ₂₀	6.074309	6.074309	16.752722	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoZnO ₂₀	5.955233	5.955233	16.784869	90	90	120
Ba ₇ Nb ₃ MoZrO ₂₀	5.978217	5.978217	16.793382	90	90	120

[0070] (試験例 22～83)

表 13 に示す試験例 22～41、表 14 に示す試験例 42～61、表 15 に示す試験例 62～83 の「組成」に示す化合物を、以下の手順に従い作製した。なお表 13～15 の組成では、Ba の酸化数を +2、Nb の酸化数を +5、Mo の酸化数を +6、酸素 O の酸化数を -2、W の酸化数を +6、V の酸化数を +5、Cr の酸化数を +6、Ge の酸化数を +4、Si の酸化数を +4、Zr の酸化数を +4、Ti の酸化数を +4、Al の酸化数を +3、Gd の酸化数を +3、Dy の酸化数を +3、Er の酸化数を +3、Ho の酸化数を +3、Tm の酸化数を +3、Yb の酸化数を +3、Lu の酸化数を +3 と仮定して、電気的中性条件から計算した酸素量を示しているが、酸素の不定比性 z は陽イオンのモル比、温度、酸素分圧、合成法および熱履歴等に依存するため、酸素量 ($20 + z$) は表記された数値の限りではない。

(試験例 22～58 と 81～83)

表 1 3 の試験例 2 2 ～ 4 1、表 1 4 の試験例 4 2 ～ 5 8、表 1 5 の試験例 8 1 ～ 8 3 の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 GeO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて $250 \sim 300^\circ\text{C}$ で 1 2 時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し 3 0 分～2 時間行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下 900°C で 1 0 ～1 2 時間仮焼した。仮焼した混合物について、メノウ乳鉢にて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、3 0 分～2 時間繰り返し行った。一軸プレス機を用いて $62 \sim 150 \text{ MPa}$ で加圧することで、混合物を直径 $10 \sim 20 \text{ mm}$ の円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて 1100°C で 2 4 時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた化合物の生成相を X 線回折 (XRD) により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド (WC) 製の粉碎器で約 2 0 分粉碎後、メノウ乳鉢で 3 0 分～1 時間磨砕した。

[0071] (試験例 5 9 ～ 6 7)

表 1 4 の試験例 5 9 ～ 6 1 と表 1 5 の試験例 6 2 ～ 6 7 の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 BaCO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて 300°C で 1 2 時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し 1 時間行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下 950°C で 1 5 時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて乾式とエタノールを用いた湿式で、1 時間繰り返し混合磨砕した。一軸プレス機を用いて 150 MPa で加圧することで、混合物を直径 10 mm の円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて 1020°C で 2 4 時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。

得られた焼結体を用いて電気伝導度を測定した。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で約20分粉砕後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。

[0072] (試験例68～70)

表15の試験例68～70の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 BaCO_3 、 TiO_2 、 MoO_3 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて250～300℃で12時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し30分行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下900℃で12時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて、乾式とエタノールを用いた湿式で約1時間繰り返し混合磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径20mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1100℃で24時間焼結した。得られた焼結体をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で20分粉砕後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径5mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1100℃で12時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた焼結体を用いて電気伝導度を測定した。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で20分粉砕後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。

[0073] (試験例71)

表15の試験例71の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 BaCO_3 、 MnO_2 、 CaCO_3 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて250～300℃で12時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、

繰り返し約1時間行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下900℃で12時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、30分間繰り返し行った。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径20mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1200℃で12時間焼結した。得られた焼結体をタングステンカーバイド(WC)製の粉碎器で20分粉碎後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径5mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1400℃で24時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた焼結体を用いて電気伝導度を測定した。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉碎器で20分粉碎後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。

[0074] (試験例72)

表15の試験例72の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、BaCO₃、MnO₂、La₂O₃、CaCO₃を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて250～300℃で12時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し約1時間行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下900℃で10時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて乾式およびエタノールを用いた湿式で、約1時間繰り返し混合磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径5mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1200℃で12時間焼結した。得られた焼結体をタングステンカーバイド(WC)製の粉碎器で20分粉碎後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径5mmの円筒

状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1200℃で12時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた焼結体を用いて電気伝導度を測定した。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で20分粉砕後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。

[0075] (試験例73)

表15の試験例73の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 La_2O_3 、 MnO_2 、 CaCO_3 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて250～300℃で12時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を、繰り返し約1時間分行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下900℃で12時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて、乾式とエタノールを用いた湿式で約1時間繰り返し混合磨砕した。一軸プレス機を用いて150MPaで加圧することで、混合物を直径5mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1200℃で12時間焼結した。その結果、焼結体であるペレットを得た。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で20分粉砕後、メノウ乳鉢で約1時間磨砕した。この化合物も試験例1～21の化合物と類似の結晶構造を持つため、酸化物イオン伝導性をもつと考えられる。

[0076] (試験例74～80)

表15の試験例74～80の「組成」に示す化合物を固相反応法により作製した。出発原料としては、 BaCO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 を使用した。あらかじめ出発原料を電気炉にて300℃で12時間乾燥させた後、陽イオンのモル比が目的の化学組成になるように電子天秤で秤量した。メノウ乳鉢を用いて、乾式の混合磨砕、およびエタノールを用いた湿式の混合磨砕を

、繰り返し30分行った。得られた混合物を、電気炉を用い、大気下900℃で10時間仮焼した。仮焼した混合物を、メノウ乳鉢にて、乾式で30分間混合磨砕した。一軸プレス機を用いて約50MPaで加圧することで、混合物を直径20mmの円筒状のペレットに成型した。得られたペレットを電気炉に入れ、大気下にて1600℃で12時間焼結し、焼結体を得た。得られた焼結体を用いて電気伝導度を測定した。得られた化合物の生成相をX線回折(XRD)により評価するため、焼結体の一部をタングステンカーバイド(WC)製の粉砕器で20分粉砕後、メノウ乳鉢で約30分磨砕した。

各表には、試験例22～83の格子定数及び格子体積Vも示した。また、一部試験例については全電気伝導度の温度依存性から見積もった伝導度の活性化エネルギー E_a (eV) も示した。なお、900℃における試験例27の輸率は100%であった。

[0077] 図30に、試験例22で用いた $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ の結晶構造を示す。この図では、空間群は $P-3m1$ (No. 164)、格子定数は $a=b=5.8602\text{ \AA}$ 、 $c=16.5311\text{ \AA}$ である。 $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ 系材料である試験例23～58および81～83も類似した結晶構造を有する。図31と図32は、 $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図31に $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ 、図32に $x=0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ の測定図を示している。 $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の伝導度について、図33に x の値ごとに温度依存性、図34に温度の値ごとに組成依存性でプロットしている。

[0078] 図35は、試験例40～44と46で用いた $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。 $x=0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ の測定図を示している。 $Ba_7Nb_{(4-x)}Mo_{(1+x)}O_{(20+z)}$ の伝導度について、図36に温度依存性でプロットしている。

[0079] 図37に、試験例22、40～44と46で用いた $Ba_7Nb_{(4-y)}MoCr_yO_{(20+z)}$ の伝導度について組成依存性でプロットしている。

[0080] 図38は、試験例52～58と81～83で用いた $\text{Ba}_7\text{Nb}_{(4-y)}\text{MoW}_y\text{O}_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図39に、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{(4-y)}\text{MoW}_y\text{O}_{(20+z)}$ の全電気伝導度について温度依存性で示す。図40に、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{(4-y)}\text{MoW}_y\text{O}_{(20+z)}$ の全電気伝導度について組成依存性で示す。

[0081] 図41は、試験例38、39、45と47～51で用いた、その他固溶体として、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoM}_{0.1}\text{O}_{(20+z)}$ (MはV、Mn、Ge、Si又はZr)、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{(20+z)}$ (MはV又はMn)と $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{(20+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図42に、上記試験例38、39と47～50で用いた固溶体の電気伝導度を温度依存性で示す。

[0082] 図43に、試験例59～67で用いた $\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$ 系の材料の結晶構造を示す。現在この $\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$ 系は(a)の結晶構造を持つとされているが、解析結果より図(b)および(c)の結晶構造が提案されている。これらの図では、空間群は $R-3m$ (No. 166)、格子定数は $a=b=5.808130(19)\text{Å}$ 、 $c=21.094919(21)\text{Å}$ である。図44は、 $\text{Ba}_3\text{W}_{(1-x)}\text{V}_{(1+x)}\text{O}_{(8.5+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図45に、電気伝導度について温度依存性で示す。図46に電気伝導度について組成依存性で示す。電気伝導度は温度が上昇するにつれて上昇している。600℃において、試験例59の $\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$ の電気伝導度に比べて、試験例66の $\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$ の電気伝導度 σ は85倍高く、W量を過剰にすることにより電気伝導度が向上することがわかった。同じ $\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$ 系の材料である試験例59～65および67についても同様の事が考えられる。

[0083] 図47に、試験例66の $\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$ について、伝導度の $P(\text{O}_2)$ 依存性を示す。全電気伝導度が酸素分圧に依存せずほぼ一定の値をとる領域があることから、試験例66の化合物の電気伝導においてその領域内では酸化物イオンが支配的なキャリアであることが示唆される。図48に、 Ba_3

$W_{1.6}V_{0.4}O_{8.8}$ について、乾燥空気中での伝導度および湿潤空気中での伝導度を示す。試験例66に対する湿潤空気中および乾燥空気中の測定で全電気伝導度の変化が確認されなかったことから、試験例66においてプロトン伝導は起きていないことが強く示唆される。同じ $Ba_3WVO_{8.5}$ 系の材料である試験例59～65および67についても同様の事が考えられる。

[0084] 図49に、試験例68～70で用いた Ba_3MoTiO_8 系の材料の結晶構造を示す。この図では、空間群は $R-3m$ (No. 166)、格子定数は $a = b = 5.9548 \text{ \AA}$ 、 $c = 21.2924 \text{ \AA}$ である。図50は、 $Ba_3Mo_{(1-x)}Ti_{(1+x)}O_{(8+z)}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

また、 Ti 過剰量 x を -0.1 および -0.2 にした $Ba_3Mo_{1.1}Ti_{0.9}O_{8.1}$ と $Ba_3Mo_{1.2}Ti_{0.8}O_{8.2}$ の電気伝導度の温度依存性を図51に示す。本実施例の試験例の Mo 過剰量 x が 0.0 である Ba_3MoTiO_8 の電気伝導度の温度依存性も示す。 Mo 過剰量 x が -0.1 、 -0.2 の範囲のサンプルのいずれも、 x が 0.0 の Ba_3MoTiO_8 (試験例68) のサンプルよりも、高い電気伝導度を示す。 620°C 以下では、 Mo 過剰量 x が -0.1 のサンプルの電気伝導度が最も高く、およそ 300°C の低温でも高い電気伝導度が維持されている。

[0085] (全電気伝導度の酸素分圧依存性)

試験例69については、全電気伝導度の酸素分圧依存性を測定した。横軸の酸素分圧 $\log [P(O_2) / \text{atm}]$ に対して、測定した電気伝導度 $\log [\sigma (\text{Scm}^{-1})]$ を縦軸にプロットしたグラフを図52に示す。全電気伝導度が酸素分圧に依存せずほぼ一定な値をとることから、試験例69の化合物の電気伝導において酸化物イオンが支配的なキャリアであることが強く示唆された。同じ Ba_3MoTiO_8 系の材料である試験例68と70についても同様の事が考えられる。

[0086] 図53に、試験例71で用いた $Ba_7Ca_2Mn_5O_{20}$ 系の材料の結晶構造を示す。この図では、空間群 $R-3m$ (No. 166)、格子定数 $a = b = 5.8195 \text{ \AA}$ 、 $c = 51.3701 \text{ \AA}$ である。図54は、 $Ba_7Ca_2Mn_5O$

$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図55に、 $\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20}$ の全電気伝導度について温度依存性で示す。

[0087] 図56に、試験例72で用いた $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ 系の材料の結晶構造を示す。 $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ の空間群は $C2/m$ (No. 12)、格子定数は $a = 9.8394 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.6823 \text{ \AA}$ 、 $c = 15.6435 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 102.09^\circ$ である。図57は、 $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ のXRDパターンを示すグラフ図である。図58には、 $\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19}$ の全電気伝導度を温度依存性で示す。

[0088] 図59に、試験例73で用いた $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 系の材料の結晶構造を示す。この図では、空間群は $R-3m$ (No. 166)、格子定数は $a = b = 5.6200 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.2954 \text{ \AA}$ である。図60は、 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ のXRDパターンを示すグラフ図である。

[0089] 図61に、試験例74～80で用いた $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ 系の材料の結晶構造を示す。この図では、空間群は $P6_3/mmc$ (No. 194)、格子定数は $a = b = 5.9629 \text{ \AA}$ 、 $c = 24.7340 \text{ \AA}$ である。図62は、 $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ (MはGd、Dy、Er、Ho、Tm、Yb、Lu)のXRDパターンを示すグラフ図である。図63には、大気中で測定した、 $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ の全電気伝導度を温度依存性で示す。試験例76については、乾燥空気中 (Dry air) での全電気伝導度も温度依存性で示した。乾燥空気中で伝導度が低下したため、試験例76はプロトン伝導を示すことが示唆される。同じく $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ 系材料である試験例74、75、77～80についても同様のことが考えられる。

[0090]

[表13]

	組成	格子定数							活性化 エネルギー E _a (eV)
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	
試験例22	Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀	5.8602	5.8602	16.5311	90	90	120	491.72	0.52
試験例23	Ba ₇ Nb _{3.98} Mo _{1.02} O _{20.01}	5.8606	5.8606	16.5361	90	90	120	491.87	0.49
試験例24	Ba ₇ Nb _{3.96} Mo _{1.04} O _{20.02}	5.8605	5.8605	16.5406	90	90	120	491.99	0.49
試験例25	Ba ₇ Nb _{3.94} Mo _{1.06} O _{20.03}	5.8622	5.8622	16.5337	90	90	120	492.06	0.47
試験例26	Ba ₇ Nb _{3.92} Mo _{1.08} O _{20.04}	5.8598	5.8598	16.5288	90	90	120	491.50	0.51
試験例27	Ba ₇ Nb _{3.9} Mo _{1.1} O _{20.05}	5.8585	5.8585	16.5408	90	90	120	491.65	0.44
試験例28	Ba ₇ Nb _{3.88} Mo _{1.12} O _{20.06}	5.8601	5.8601	16.5315	90	90	120	491.65	0.48
試験例29	Ba ₇ Nb _{3.86} Mo _{1.14} O _{20.07}	5.8608	5.8608	16.5339	90	90	120	491.83	0.54
試験例30	Ba ₇ Nb _{3.84} Mo _{1.16} O _{20.08}	5.8605	5.8605	16.5337	90	90	120	491.78	0.52
試験例31	Ba ₇ Nb _{3.82} Mo _{1.18} O _{20.09}	5.8604	5.8604	16.5347	90	90	120	491.79	0.47
試験例32	Ba ₇ Nb _{3.8} Mo _{1.2} O _{20.1}	5.8611	5.8611	16.5362	90	90	120	491.95	0.41
試験例33	Ba ₇ Nb _{3.78} Mo _{1.22} O _{20.11}	5.8594	5.8594	16.5364	90	90	120	491.67	0.42
試験例34	Ba ₇ Nb _{3.75} Mo _{1.25} O _{20.125}	5.8631	5.8631	16.5417	90	90	120	492.45	0.43
試験例35	Ba ₇ Nb _{3.7} Mo _{1.3} O _{20.15}	5.8721	5.8721	16.519	90	90	120	493.29	0.44
試験例36	Ba ₇ Nb _{3.6} Mo _{1.4} O _{20.2}	5.865	5.8650	16.544	90	90	120	492.84	
試験例37	Ba ₇ Nb _{3.5} Mo _{1.5} O _{20.25}	5.8759	5.8759	16.5215	90	90	120	494.00	
試験例38	Ba ₇ Nb ₄ Mo _{0.9} V _{0.1} O _{19.95}	5.8584	5.8584	16.5259	90	90	120	491.19	0.53
試験例39	Ba ₇ Nb _{3.9} MoV _{0.1} O ₂₀	5.8557	5.8557	16.5114	90	90	120	490.32	0.69
試験例40	Ba ₇ Nb _{3.9} MoCr _{0.1} O _{20.05}	5.8539	5.8539	16.5122	90	90	120	490.04	0.59
試験例41	Ba ₇ Nb _{3.8} MoCr _{0.2} O _{20.1}	5.8474	5.8474	16.4985	90	90	120	488.54	0.43

[0091]

[表14]

	組成	格子定数							活性化 エネルギー E _a (eV)
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	
試験例42	Ba ₇ Nb _{3.75} MoCr _{0.25} O _{20.125}	5.8546	5.8546	16.5319	90	90	120	490.74	0.58
試験例43	Ba ₇ Nb _{3.7} MoCr _{0.3} O _{20.15}	5.8474	5.8474	16.5084	90	90	120	488.84	0.47
試験例44	Ba ₇ Nb _{3.6} MoCr _{0.4} O _{20.2}	5.8491	5.8491	16.5353	90	90	120	489.92	0.48
試験例45	Ba ₇ Nb _{3.5} MoCr _{0.5} O _{20+z}	5.8550	5.8550	16.5218	90	90	120	490.50	
試験例46	Ba ₇ Nb _{3.5} MoCr _{0.5} O _{20.25}	5.8483	5.8483	16.5368	90	90	120	489.83	0.44
試験例47	Ba ₇ Nb _{3.9} MoGe _{0.1} O _{19.95}	5.8555	5.8555	16.5156	90	90	120	490.41	0.59
試験例48	Ba ₇ Nb _{3.9} MoSi _{0.1} O _{19.95}	5.8579	5.8579	16.5257	90	90	120	491.10	0.38
試験例49	Ba ₇ Nb _{3.9} MoZr _{0.1} O _{19.95}	5.8597	5.8597	16.5204	90	90	120	491.26	0.69
試験例50	Ba ₇ Nb _{4.05} Mo _{0.95} O _{19.975}	5.8557	5.8557	16.5206	90	90	120	490.59	0.52
試験例51	Ba ₇ Nb _{3.9} MoMn _{0.1} O _{20+z}	5.8609	5.8609	16.5533	90	90	120	492.43	
試験例52	Ba ₇ Nb _{3.7} MoW _{0.3} O _{20.05}	5.8776	5.8776	16.5703	90	90	120	495.74	0.48
試験例53	Ba ₇ Nb _{3.8} MoW _{0.2} O _{20.1}	5.8604	5.8604	16.5186	90	90	120	491.31	0.51
試験例54	Ba ₇ Nb _{3.7} MoW _{0.3} O _{20.15}	5.8570	5.8570	16.5223	90	90	120	490.87	0.59
試験例55	Ba ₇ Nb _{3.6} MoW _{0.4} O _{20.2}	5.8613	5.8613	16.5305	90	90	120	491.83	0.59
試験例56	Ba ₇ Nb _{3.5} MoW _{0.5} O _{20.25}	5.8573	5.8573	16.5177	90	90	120	490.77	0.54
試験例57	Ba ₇ Nb _{3.4} MoW _{0.6} O _{20.3}	5.8572	5.8572	16.5199	90	90	120	490.82	0.60
試験例58	Ba ₇ Nb _{3.2} MoW _{0.8} O _{20.4}	5.8539	5.8539	16.5225	90	90	120	490.34	0.66
試験例59	Ba ₃ W _{0.8.5}	5.8081	5.8081	21.0949	90	90	120	615.48	1.72
試験例60	Ba ₃ W _{0.9} V _{1.1} O _{8.45}	5.8224	5.8224	21.1589	90	90	120	621.19	1.67
試験例61	Ba ₃ W _{0.95} V _{1.05} O _{8.475}	5.8219	5.8219	21.1491	90	90	120	620.80	1.81

[0092]

[表15]

	組成	格子定数							活性化 エネルギー E_a (eV)
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	
試験例62	Ba ₃ W _{1.05} V _{0.95} O _{8.525}	5.8233	5.8233	21.1323	90	90	120	620.61	1.73
試験例63	Ba ₃ W _{1.1} V _{0.9} O _{8.55}	5.8237	5.8237	21.1195	90	90	120	620.31	1.67
試験例64	Ba ₃ W _{1.25} V _{0.75} O _{8.625}	5.8161	5.8161	21.0213	90	90	120	615.81	1.40
試験例65	Ba ₃ W _{1.5} V _{0.5} O _{8.75}	5.8214	5.8214	21.0542	90	90	120	617.88	1.11
試験例66	Ba ₃ W _{1.6} V _{0.4} O _{8.8}	5.8215	5.8215	21.0320	90	90	120	617.29	1.02
試験例67	Ba ₃ W _{1.75} V _{0.25} O _{8.875}	5.8186	5.8186	20.9976	90	90	120	615.65	1.17
試験例68	Ba ₃ MoTiO ₈	5.9548	5.9548	21.2924	90	90	120	653.89	1.00
試験例69	Ba ₃ Mo _{1.1} Ti _{0.9} O _{8.1}	5.9484	5.9484	21.2626	90	90	120	651.56	0.78
試験例70	Ba ₃ Mo _{1.2} Ti _{0.8} O _{8.2}	5.9343	5.9343	21.2216	90	90	120	647.21	1.03
試験例71	Ba ₇ Ca ₂ Mn ₅ O _{20+z}	5.8195	5.8195	51.3701	90	90	120	1506.66	0.85
試験例72	Ba _{2.8} Ca _{2.4} La ₄ Mn ₄ O _{19+z}	9.8394	5.6823	15.6435	90	102.09	90	855.23	0.32
試験例73	La ₂ Ca ₂ MnO _{7+z}	5.6200	5.6200	17.2954	90	90	120	473.09	
試験例74	Ba ₅ Gd ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	6.0066	6.0066	24.8574	90	90	120	776.68	1.28
試験例75	Ba ₅ Dy ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9991	5.9991	24.8356	90	90	120	774.07	0.19
試験例76	Ba ₅ Er ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9629	5.9629	24.7340	90	90	120	761.62	0.25
試験例77	Ba ₅ Ho ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9698	5.9698	24.7435	90	90	120	763.68	0.26
試験例78	Ba ₅ Tm ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9574	5.9574	24.7044	90	90	120	759.31	0.52
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9421	5.9421	24.6708	90	90	120	754.39	0.27
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	5.9418	5.9418	24.6566	90	90	120	753.88	0.24
試験例81	Ba ₇ Nb ₃ MoW _{0.25}	5.8534	5.8534	16.5167	90	90	120	490.08	
試験例82	Ba ₇ Nb _{3.85} W _{0.15} MoO _{20.075}	5.8602	5.8602	16.5322	90	90	120	491.69	0.56
試験例83	Ba ₇ Nb _{3.75} W _{0.25} MoO _{20.125}	5.8579	5.8579	16.5192	90	90	120	490.92	0.60

[0093] 試験例22～83のうち、電気伝導度を測定したものについての結果を表16～32に示す。なお表16～32の組成では、Baの酸化数を+2、Nbの酸化数を+5、Moの酸化数を+6、酸素Oの酸化数を-2、Wの酸化数を+6、Vの酸化数を+5、Crの酸化数を+6、Geの酸化数を+4、

S i の酸化数を + 4、Z r の酸化数を + 4、T i の酸化数を + 4、A l の酸化数を + 3、G d の酸化数を + 3、D y の酸化数を + 3、E r の酸化数を + 3、H o の酸化数を + 3、T m の酸化数を + 3、Y b の酸化数を + 3、L u の酸化数を + 3 と仮定して、電気的中性条件から計算した酸素量を示しているが、酸素の不定比性 z は陽イオンのモル比、温度、酸素分圧、合成法および熱履歴等に依存するため、酸素量 ($20 + z$) は表記された数値の限りではない。

[0094] [表16]

	組成	全電気伝導度 ($\sim$ 酸化物イオン伝導度) と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	306°C	-4.6
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	406°C	-3.9
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	506°C	-3.4
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	606°C	-3.0
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	706°C	-2.7
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	807°C	-2.5
試験例22	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	907°C	-2.3
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	306°C	-4.5
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	406°C	-3.8
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	506°C	-3.3
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	606°C	-2.9
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	706°C	-2.7
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	806°C	-2.5
試験例23	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.98}\text{Mo}_{1.02}\text{O}_{20.01}$	906°C	-2.3
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	307°C	-4.7
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	410°C	-3.6
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	510°C	-2.9
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	610°C	-2.6
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	710°C	-2.5
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	809°C	-2.4
試験例24	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.96}\text{Mo}_{1.04}\text{O}_{20.02}$	909°C	-2.3

[0095]

[表17]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	304°C	-4.3
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	406°C	-3.6
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	506°C	-3.1
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	606°C	-2.8
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	706°C	-2.6
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	806°C	-2.4
試験例25	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_{20.03}$	906°C	-2.2
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	306°C	-4.4
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	408°C	-3.7
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	510°C	-3.1
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	609°C	-2.8
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	709°C	-2.5
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	809°C	-2.3
試験例26	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.92}\text{Mo}_{1.08}\text{O}_{20.04}$	908°C	-2.1
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	305°C	-4.1
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	407°C	-3.4
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	505°C	-2.9
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	606°C	-2.6
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	706°C	-2.4
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	807°C	-2.2
試験例27	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	906°C	-2.1

[0096]

[表18]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	307°C	-4.3
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	406°C	-3.6
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	507°C	-3.1
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	607°C	-2.7
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	707°C	-2.5
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	807°C	-2.3
試験例28	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.88}\text{Mo}_{1.12}\text{O}_{20.06}$	906°C	-2.2
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	306°C	-4.2
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	407°C	-3.3
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	506°C	-2.8
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	606°C	-2.3
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	706°C	-2.1
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	806°C	-1.9
試験例29	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.86}\text{Mo}_{1.14}\text{O}_{20.07}$	907°C	-1.8
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	305°C	-4.0
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	406°C	-3.3
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	506°C	-2.7
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	606°C	-2.3
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	706°C	-2.1
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	806°C	-1.9
試験例30	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.84}\text{Mo}_{1.16}\text{O}_{20.08}$	906°C	-1.8

[0097]

[表19]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	307°C	-3.7
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	408°C	-3.0
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	509°C	-2.5
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	610°C	-2.1
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	709°C	-2.0
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	809°C	-1.8
試験例31	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.82}\text{Mo}_{1.18}\text{O}_{20.09}$	908°C	-1.7
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	306°C	-3.4
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	406°C	-2.8
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	506°C	-2.3
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	606°C	-2.0
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	706°C	-1.8
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	807°C	-1.7
試験例32	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	906°C	-1.6
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	304°C	-3.8
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	406°C	-3.1
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	505°C	-2.7
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	606°C	-2.4
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	706°C	-2.2
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	807°C	-2.0
試験例33	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.78}\text{Mo}_{1.22}\text{O}_{20.11}$	907°C	-1.9

[0098]

[表20]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	305°C	-3.8
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	407°C	-3.1
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	507°C	-2.7
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	607°C	-2.4
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	706°C	-2.2
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	807°C	-2.0
試験例34	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{Mo}_{1.25}\text{O}_{20.125}$	907°C	-1.9
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	305°C	-3.8
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	406°C	-3.1
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	506°C	-2.7
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	607°C	-2.4
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	706°C	-2.2
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	807°C	-2.0
試験例35	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$	907°C	-1.9
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	306°C	-5.4
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	409°C	-4.2
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	508°C	-3.5
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	608°C	-3.2
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	707°C	-3.2
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	806°C	-3.1
試験例38	$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	908°C	-2.9

[0099]

[表21]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	304°C	-5.8
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	405°C	-4.8
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	506°C	-4.2
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	607°C	-3.6
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	707°C	-3.1
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	807°C	-2.9
試験例39	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoV}_{0.1}\text{O}_{20}$	908°C	-2.8
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	306°C	-4.5
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	406°C	-3.6
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	507°C	-3.0
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	607°C	-2.6
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	707°C	-2.2
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	807°C	-2.1
試験例40	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.9\text{MoCr}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	907°C	-2.0
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	303°C	-3.9
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	403°C	-3.2
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	504°C	-2.7
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	605°C	-2.4
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	705°C	-2.2
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	806°C	-2.1
試験例41	$\text{Ba}_7\text{Nb}_3.8\text{MoCr}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	906°C	-2.0

[0100]

[表22]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	307°C	-4.6
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	407°C	-3.8
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	507°C	-3.2
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	607°C	-2.7
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	707°C	-2.4
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	807°C	-2.2
試験例42	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.75}\text{MoCr}_{0.25}\text{O}_{20.125}$	907°C	-2.1
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	307°C	-4.0
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	407°C	-3.2
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	507°C	-2.7
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	607°C	-2.4
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	707°C	-2.1
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	807°C	-2.0
試験例43	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoCr}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	906°C	-2.0
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	307°C	-4.2
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	407°C	-3.4
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	507°C	-2.9
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	607°C	-2.5
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	707°C	-2.2
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	807°C	-2.1
試験例44	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.6}\text{MoCr}_{0.4}\text{O}_{20.2}$	907°C	-2.2

[0101]

[表23]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	305°C	-4.2
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	406°C	-3.5
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	506°C	-3.0
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	606°C	-2.6
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	706°C	-2.3
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	806°C	-2.3
試験例46	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoCr}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	907°C	-2.3
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	303°C	-5.6
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	406°C	-4.7
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	506°C	-4.0
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	607°C	-3.5
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	707°C	-3.3
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	808°C	-3.1
試験例47	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoGe}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	908°C	-2.9
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	309°C	-5.2
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	409°C	-4.1
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	510°C	-4.1
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	610°C	-4.0
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	709°C	-3.6
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	809°C	-3.5
試験例48	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoSi}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	908°C	-3.3

[0102]

[表24]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	305°C	-6.2
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	404°C	-5.5
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	504°C	-4.6
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	606°C	-4.0
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	707°C	-3.6
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	807°C	-3.4
試験例49	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoZr}_{0.1}\text{O}_{19.95}$	907°C	-3.3
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	305°C	-4.8
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	406°C	-3.7
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	506°C	-3.0
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	607°C	-2.7
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	707°C	-2.6
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	807°C	-2.5
試験例50	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4.05}\text{Mo}_{0.95}\text{O}_{19.975}$	907°C	-2.4
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	306°C	-4.1
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	409°C	-3.3
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	508°C	-2.8
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	608°C	-2.5
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	707°C	-2.2
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	808°C	-2.0
試験例52	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{MoW}_{0.1}\text{O}_{20.05}$	907°C	-1.9

[0103]

[表25]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例53	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoW}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	506°C	-2.8
試験例53	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoW}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	606°C	-2.3
試験例53	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoW}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	706°C	-2.0
試験例53	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoW}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	806°C	-1.8
試験例53	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{MoW}_{0.2}\text{O}_{20.1}$	906°C	-1.6
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	306°C	-4.4
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	407°C	-3.5
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	506°C	-2.9
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	606°C	-2.5
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	706°C	-2.1
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	806°C	-1.9
試験例54	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.7}\text{MoW}_{0.3}\text{O}_{20.15}$	906°C	-1.7
試験例56	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoW}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	506°C	-2.9
試験例56	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoW}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	606°C	-2.4
試験例56	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoW}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	706°C	-2.1
試験例56	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoW}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	806°C	-1.8
試験例56	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.5}\text{MoW}_{0.5}\text{O}_{20.25}$	906°C	-1.6

[0104]

[表26]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	306°C	-4.8
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	407°C	-3.6
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	506°C	-3.0
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	606°C	-2.5
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	706°C	-2.1
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	806°C	-1.9
試験例57	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.4}\text{MoW}_{0.6}\text{O}_{20.3}$	906°C	-1.7
試験例58	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.2}\text{MoW}_{0.8}\text{O}_{20.4}$	506°C	-2.9
試験例58	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.2}\text{MoW}_{0.8}\text{O}_{20.4}$	606°C	-2.4
試験例58	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.2}\text{MoW}_{0.8}\text{O}_{20.4}$	706°C	-2.0
試験例58	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.2}\text{MoW}_{0.8}\text{O}_{20.4}$	806°C	-1.7
試験例58	$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.2}\text{MoW}_{0.8}\text{O}_{20.4}$	906°C	-1.5
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	602.8°C	-5.5
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	653°C	-5.1
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	703.2°C	-4.6
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	753.6°C	-4.2
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	803.9°C	-3.9
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	854.2°C	-3.5
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	904.2°C	-3.2
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	954.5°C	-2.9
試験例59	$\text{Ba}_3\text{WVO}_{8.5}$	1004.6°C	-2.6

[0105]

[表27]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	602.3°C	-6.1
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	652.4°C	-5.3
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	702.8°C	-5.1
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	753.1°C	-4.7
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	803.4°C	-4.3
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	853.5°C	-4.7
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	903.9°C	-5.1
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	953.8°C	-5.3
試験例60	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{O}_{8.45}$	1004°C	-6.1
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	602.8°C	-5.6
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	653°C	-5.2
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	703.2°C	-4.8
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	753.6°C	-4.5
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	803.9°C	-4.1
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	854.2°C	-3.8
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	904.2°C	-3.5
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	954.5°C	-3.2
試験例61	$\text{Ba}_3\text{W}_{0.95}\text{V}_{1.05}\text{O}_{8.475}$	1004.6°C	-2.9
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	603°C	-5.3
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	653.1°C	-5.0
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	703.4°C	-4.7
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	754°C	-4.4
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	804.3°C	-4.0
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	854.6°C	-3.7
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	904.7°C	-3.3
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	954.9°C	-3.0
試験例62	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{8.525}$	1004.9°C	-2.7

[0106]

[表28]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	602.7°C	-5.2
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	653.1°C	-4.9
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	703.6°C	-4.6
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	754°C	-4.2
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	804.1°C	-3.9
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	854.5°C	-3.5
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	904.7°C	-3.2
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	955.1°C	-2.9
試験例63	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{8.55}$	1005.2°C	-2.6
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	602.8°C	-4.9
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	653°C	-4.5
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	703.3°C	-4.1
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	753.9°C	-3.8
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	804.4°C	-3.5
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	854.6°C	-3.2
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	902.8°C	-2.9
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	952.5°C	-2.7
試験例64	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{8.625}$	1004.3°C	-2.4
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	602.9°C	-4.1
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	653.1°C	-3.8
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	703.4°C	-3.5
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	753.9°C	-3.2
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	804.2°C	-2.9
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	854.4°C	-2.7
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	904.8°C	-2.5
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	955°C	-2.3
試験例65	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{8.75}$	1005°C	-2.1

[0107]

[表29]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	602.6°C	-3.5
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	653°C	-3.2
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	703.3°C	-2.9
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	753.7°C	-2.7
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	804°C	-2.4
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	854.1°C	-2.2
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	904.5°C	-2.0
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	954.9°C	-1.9
試験例66	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_{8.8}$	1004°C	-1.7
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	602.7°C	-4.7
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	652.5°C	-4.4
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	703.0°C	-4.1
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	753.3°C	-3.9
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	803.8°C	-3.6
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	854.2°C	-3.4
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	904.4°C	-3.2
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	954.5°C	-2.9
試験例67	$\text{Ba}_3\text{W}_{1.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{8.875}$	1004.8°C	-2.8
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	902.7°C	-2.9
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	854.4°C	-3.0
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	803.6°C	-3.1
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	753.2°C	-3.4
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	702.1°C	-3.7
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	651.4°C	-4.0
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	600.9°C	-4.3
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	549.9°C	-4.7
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	495.2°C	-5.0
試験例68	$\text{Ba}_3\text{MoTiO}_8$	450.2°C	-5.5

[0108]

[表30]

	組成	全電気伝導度 (~酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	904.2°C	-2.2
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	853.6°C	-2.2
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	802.9°C	-2.3
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	752.6°C	-2.5
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	701.7°C	-2.6
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	651.5°C	-2.8
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	601°C	-3.0
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	550.4°C	-3.3
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	449.5°C	-3.8
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	395.5°C	-4.3
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	347.5°C	-4.7
試験例69	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{8.1}$	295.8°C	-5.2
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	804.7°C	-2.2
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	753.3°C	-2.4
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	703.1°C	-2.5
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	653°C	-2.8
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	602.3°C	-3.1
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	552.5°C	-3.4
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	501.8°C	-3.7
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	456.8°C	-4.2
試験例70	$\text{Ba}_3\text{Mo}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{8.2}$	419°C	-4.5
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	300.7°C	-4.5
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	401.2°C	-3.7
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	506.3°C	-3.0
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	603.6°C	-2.4
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	704.2°C	-1.9
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	804.9°C	-1.4
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	905.5°C	-1.1
試験例71	$\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{O}_{20+z}$	1005.6°C	-0.8
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	676°C	-2
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	775°C	-1.8
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	826°C	-1.7
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	876°C	-1.6
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	926°C	-1.5
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	976°C	-1.4
試験例72	$\text{Ba}_{2.6}\text{Ca}_{1.4}\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{19+z}$	1027°C	-1.4

[0109]

[表31]

	組成	全電気伝導度 (~酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	292.4°C	-6.3
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	345.1°C	-5.9
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	396.8°C	-5.6
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	447.9°C	-5.4
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	498.4°C	-5.2
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	599.7°C	-5.0
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	700.5°C	-4.8
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	801.6°C	-4.5
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	904.8°C	-4.1
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1001.1°C	-3.7
試験例74	$\text{Ba}_5\text{Gd}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1170.3°C	-3.0
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	299.9°C	-3.4
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	350.5°C	-3.2
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	401.3°C	-3.1
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	452.1°C	-3.1
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	504.3°C	-3.1
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	604.9°C	-3.2
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	704.9°C	-3.2
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	804.9°C	-3.2
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	905.2°C	-3.2
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1005.6°C	-3.1
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1105.5°C	-3.0
試験例75	$\text{Ba}_5\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1204.9°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	299.2°C	-3.5
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	352.4°C	-3.1
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	403.9°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	453.9°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	503.8°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	505.8°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	554.2°C	-2.9
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	604.5°C	-3.0
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	705°C	-3.0
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	805.3°C	-3.0
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	905.6°C	-2.9
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1005.5°C	-2.8
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1105.3°C	-2.7
試験例76(空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1204.8°C	-2.6
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	317.8°C	-4.6
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	404.7°C	-4.2
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	508.2°C	-4.1
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	600°C	-4.0
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	702.9°C	-3.9
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	805.7°C	-3.8
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1007.4°C	-3.5
試験例76(乾燥空气中)	$\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1150.1°C	-3.2
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	299.9°C	-2.9
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	351.6°C	-2.8
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	399.2°C	-2.7
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	449.3°C	-2.7
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	499.6°C	-2.7
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	601.2°C	-2.8
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	701.8°C	-2.9
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	802.5°C	-2.8
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	903.2°C	-2.7
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1003.7°C	-2.6
試験例77	$\text{Ba}_5\text{Ho}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$	1203.9°C	-2.4

[0110]

[表32]

	組成	全電気伝導度 (～酸化物イオン伝導度)と 測定した温度	
		温度	$\log(\sigma_{\text{total}} (\text{S cm}^{-1}))$
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	299°C	-3.5
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	348.4°C	-3.3
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	398.4°C	-3.2
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	448.7°C	-3.3
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	499.2°C	-3.4
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	602.4°C	-3.4
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	701.3°C	-3.3
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	801.9°C	-3.1
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	903.1°C	-2.9
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1039.8°C	-2.6
試験例78	Ba ₅ Im ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1206.5°C	-2.4
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	304.1°C	-3.3
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	404.3°C	-2.9
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	503.7°C	-2.8
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	604.2°C	-2.8
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	704.9°C	-2.9
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	804.5°C	-2.8
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	904.9°C	-2.7
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1005.6°C	-2.6
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1105.1°C	-2.5
試験例79	Ba ₅ Yb ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1204.6°C	-2.4
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	305.7°C	-5.0
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	354.3°C	-4.5
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	403.4°C	-4.1
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	452.9°C	-3.9
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	502.1°C	-3.9
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	603.6°C	-3.9
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	705.4°C	-3.8
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	804.6°C	-3.7
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	904.8°C	-3.6
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1005.3°C	-3.5
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1105.3°C	-3.3
試験例80	Ba ₅ Lu ₂ Al ₂ ZrO ₁₃	1204.3°C	-3.0
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	356°C	-3.7
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	406°C	-3.3
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	455°C	-3.0
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	505°C	-2.7
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	555°C	-2.5
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	605°C	-2.3
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	655°C	-2.1
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	705°C	-2.0
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	756°C	-1.9
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	806°C	-1.8
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	856°C	-1.7
試験例82	Ba ₇ Nb ₃ .85W _{0.15} MoO _{20.075}	906°C	-1.6
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	356°C	-4.0
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	406°C	-3.7
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	455°C	-3.3
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	505°C	-3.1
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	555°C	-2.8
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	605°C	-2.6
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	655°C	-2.4
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	705°C	-2.3
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	756°C	-2.2
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	806°C	-2.1
試験例83	Ba ₇ Nb ₃ .75W _{0.25} MoO _{20.125}	856°C	-2.0

[0111] 表16～32に示す試験例はいずれについても、280～909°Cの温度範囲における $\log[\sigma (\text{S cm}^{-1})]$ で表される電気伝導度が-7.0～-1.0の範囲内となっている。このうち、例えば試験例32が306～606°Cで-3.4～-2.0と低温で高い電気伝導度を示した。

[0112] (計算例)

$Ba_7Nb_4MoO_{20}$ について、Nbの一部を他の元素に置換した構造を設計し、格子定数のa軸長、b軸長、c軸長 (Å)、 α 角、 β 角、 γ 角 (°) を計算で求めた。(試験例84～152、表33～36)

[0113] [表33]

	組成	格子定数						
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	α[°]	β[°]	γ[°]	V[Å ³]
試験例84	Ba ₇ Nb ₃ AgMoO ₂₀	5.9399	5.9399	16.7929	90	90	120	513.1154
試験例85	Ba ₇ Nb ₃ AlMoO ₂₀	5.9004	5.9004	16.7432	90	90	120	504.8147
試験例86	Ba ₇ Nb ₃ AtMoO ₂₀	6.0105	6.0105	16.8606	90	90	120	527.5049
試験例87	Ba ₇ Nb ₃ AuMoO ₂₀	5.9405	5.9405	16.7767	90	90	120	512.7134
試験例88	Ba ₇ Nb ₃ BeMoO ₂₀	5.9043	5.9043	17.1673	90	90	120	518.2808
試験例89	Ba ₇ Nb ₃ BiMoO ₂₀	5.9920	5.9920	16.8362	90	90	120	523.5022
試験例90	Ba ₇ Nb ₃ BrMoO ₂₀	5.9449	5.9449	16.8107	90	90	120	514.5259
試験例91	Ba ₇ Nb ₃ CaMoO ₂₀	6.0137	6.0137	16.8462	90	90	120	527.6174
試験例92	Ba ₇ Nb ₃ CdMoO ₂₀	6.0044	6.0044	16.9154	90	90	120	528.1425
試験例93	Ba ₇ Nb ₃ CeMoO ₂₀	6.0494	6.0494	17.0041	90	90	120	538.9045
試験例94	Ba ₇ Nb ₃ CoMoO ₂₀	5.8816	5.8816	16.7377	90	90	120	501.4317
試験例95	Ba ₇ Nb ₃ CrMoO ₂₀	5.8835	5.8835	16.7383	90	90	120	501.7814
試験例96	Ba ₇ Nb ₃ CuMoO ₂₀	5.9062	5.9062	16.7619	90	90	120	506.3652
試験例97	Ba ₇ Nb ₃ DyMoO ₂₀	6.0139	6.0139	16.8020	90	90	120	526.2740
試験例98	Ba ₇ Nb ₃ ErMoO ₂₀	6.0051	6.0051	16.7818	90	90	120	524.0937
試験例99	Ba ₇ Nb ₃ EuMoO ₂₀	6.0274	6.0274	16.9215	90	90	120	532.3955
試験例100	Ba ₇ Nb ₃ FeMoO ₂₀	5.8833	5.8833	16.7350	90	90	120	501.6530
試験例101	Ba ₇ Nb ₃ GaMoO ₂₀	5.9337	5.9337	16.7641	90	90	120	511.1718
試験例102	Ba ₇ Nb ₃ GdMoO ₂₀	6.0233	6.0233	16.8252	90	90	120	528.6394
試験例103	Ba ₇ Nb ₃ GeMoO ₂₀	5.9023	5.9023	16.7687	90	90	120	505.9081

[0114]

[表34]

	組成	格子定数						
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V[Å ³]
試験例104	Ba ₇ Nb ₃ HgMoO ₂₀	5.9874	5.9874	16.8641	90	90	120	523.5637
試験例105	Ba ₇ Nb ₃ HoMoO ₂₀	6.0093	6.0093	16.7906	90	90	120	525.1054
試験例106	Ba ₇ Nb ₃ IrMoO ₂₀	5.9893	5.9893	16.8244	90	90	120	522.6582
試験例107	Ba ₇ Nb ₃ InMoO ₂₀	5.9935	5.9935	16.8234	90	90	120	523.3607
試験例108	Ba ₇ Nb ₃ IrMoO ₂₀	5.9210	5.9210	16.7764	90	90	120	509.3578
試験例109	Ba ₇ Nb ₃ LaMoO ₂₀	6.0475	6.0475	16.9785	90	90	120	537.7646
試験例110	Ba ₇ Nb ₃ LiMoO ₂₀	5.9735	5.9735	16.8486	90	90	120	520.6503
試験例111	Ba ₇ Nb ₃ LuMoO ₂₀	5.9926	5.9926	16.7608	90	90	120	521.2621
試験例112	Ba ₇ Nb ₃ MgMoO ₂₀	5.9622	5.9622	16.7701	90	90	120	516.2773
試験例113	Ba ₇ Nb ₃ MnMoO ₂₀	5.8856	5.8856	16.7469	90	90	120	502.3922
試験例114	Ba ₇ Nb ₃ NaMoO ₂₀	5.9690	5.9690	16.7910	90	90	120	518.0919
試験例115	Ba ₇ Nb ₃ NbMoO ₂₀	5.9880	5.9880	16.8980	90	90	120	524.7378
試験例116	Ba ₇ Nb ₃ NdMoO ₂₀	6.0421	6.0421	16.9181	90	90	120	534.8888
試験例117	Ba ₇ Nb ₃ NiMoO ₂₀	5.8855	5.8855	16.7436	90	90	120	502.2851
試験例118	Ba ₇ Nb ₃ NpMoO ₂₀	6.0064	6.0064	16.8218	90	90	120	525.5746
試験例119	Ba ₇ Nb ₃ OsMoO ₂₀	5.9244	5.9244	16.7650	90	90	120	509.6000
試験例120	Ba ₇ Nb ₃ PMoO ₂₀	5.8411	5.8411	16.7130	90	90	120	493.8210
試験例121	Ba ₇ Nb ₃ PbMoO ₂₀	6.0062	6.0062	16.8558	90	90	120	526.6073
試験例122	Ba ₇ Nb ₃ PdMoO ₂₀	5.9240	5.9240	16.7783	90	90	120	509.9204
試験例123	Ba ₇ Nb ₃ PoMoO ₂₀	6.0070	6.0070	16.8671	90	90	120	527.0855

[0115]

[表35]

	組成	格子定数						
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V[Å ³]
試験例124	Ba ₇ Nb ₃ PrMoO ₂₀	6.0458	6.0458	16.9520	90	90	120	536.6149
試験例125	Ba ₇ Nb ₃ PtMoO ₂₀	5.9252	5.9252	16.7798	90	90	120	510.1879
試験例126	Ba ₇ Nb ₃ PuMoO ₂₀	6.0042	6.0042	16.8270	90	90	120	525.3532
試験例127	Ba ₇ Nb ₃ ReMoO ₂₀	5.9247	5.9247	16.7657	90	90	120	509.6719
試験例128	Ba ₇ Nb ₃ RhMoO ₂₀	5.9152	5.9152	16.7801	90	90	120	508.4750
試験例129	Ba ₇ Nb ₃ RuMoO ₂₀	5.9179	5.9179	16.7682	90	90	120	508.5669
試験例130	Ba ₇ Nb ₃ SMoO ₂₀	5.9932	5.9932	17.0627	90	90	120	530.7513
試験例131	Ba ₇ Nb ₃ SbMoO ₂₀	5.9456	5.9456	16.7884	90	90	120	513.9662
試験例132	Ba ₇ Nb ₃ ScMoO ₂₀	5.9717	5.9717	16.7853	90	90	120	518.3833
試験例133	Ba ₇ Nb ₃ SeMoO ₂₀	5.9265	5.9265	16.7973	90	90	120	510.9378
試験例134	Ba ₇ Nb ₃ SiMoO ₂₀	5.8604	5.8604	16.7114	90	90	120	497.0433
試験例135	Ba ₇ Nb ₃ SmMoO ₂₀	6.0338	6.0338	16.8651	90	90	120	531.7507
試験例136	Ba ₇ Nb ₃ SnMoO ₂₀	5.9669	5.9669	16.7860	90	90	120	517.5743
試験例137	Ba ₇ Nb ₃ SrMoO ₂₀	6.0420	6.0420	17.0497	90	90	120	539.0294
試験例138	Ba ₇ Nb ₃ TaMoO ₂₀	5.9404	5.9404	16.7921	90	90	120	513.1733
試験例139	Ba ₇ Nb ₃ TbMoO ₂₀	6.0335	6.0335	16.8976	90	90	120	532.7175
試験例140	Ba ₇ Nb ₃ TcMoO ₂₀	5.9169	5.9169	16.7632	90	90	120	508.2433
試験例141	Ba ₇ Nb ₃ TeMoO ₂₀	5.9765	5.9765	16.8042	90	90	120	519.8019
試験例142	Ba ₇ Nb ₃ TiMoO ₂₀	5.9210	5.9210	16.7664	90	90	120	509.0554

[0116]

[表36]

	組成	格子定数						
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V[Å ³]
試験例143	Ba ₇ Nb ₃ TlMoO ₂₀	6.0148	6.0148	16.9154	90	90	120	529.9799
試験例144	Ba ₇ Nb ₃ TmMoO ₂₀	6.0010	6.0010	16.7754	90	90	120	523.1813
試験例145	Ba ₇ Nb ₃ UMoO ₂₀	6.0076	6.0076	16.8261	90	90	120	525.9239
試験例146	Ba ₇ Nb ₃ VMoO ₂₀	5.8923	5.8923	16.7503	90	90	120	503.6431
試験例147	Ba ₇ Nb ₃ WMoO ₂₀	5.8644	5.8644	16.7512	90	90	120	503.6431
試験例148	Ba ₇ Nb ₃ XeMoO ₂₀	6.0688	6.0688	16.7427	90	90	120	534.0269
試験例149	Ba ₇ Nb ₃ YbMoO ₂₀	6.0037	6.0037	16.8261	90	90	120	525.2420
試験例150	Ba ₇ Nb ₃ ZnMoO ₂₀	5.9552	5.9552	16.7849	90	90	120	515.5207
試験例151	Ba ₇ Nb ₃ ZrMoO ₂₀	5.9782	5.9782	16.7934	90	90	120	519.7711
試験例152	Ba ₇ Nb ₃ YMoO ₂₀	5.9985	5.9985	16.7934	90	90	120	523.3099

[0117] 試験例84～152の組成を有する化合物も、計算例によると、最適化した構造は元の六方ペロブスカイト関連化合物の結晶構造を保っており、これらの組成を合成できる可能性を示している。試験例1～83と同様に、これらの組成も固体電解質に用いることで、例えば低温における電気伝導度において優れた特性を示すと考えられる。

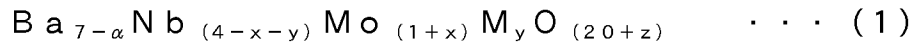
産業上の利用可能性

[0118] 本発明の固体電解質およびそれを用いた電解質層および電池によれば、低い温度領域においても高い電気伝導度を有する固体電解質、電解質層および電池が得られる。本発明の固体電解質はまた、固体酸化物形燃料電池、セン

サ、電池、電極、電解質、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜、酸素ポンプ、触媒、光触媒、電気・電子・通信機器、エネルギー・環境関連用機器または光学機器等に利用することができる。

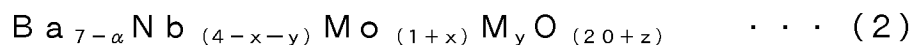
請求の範囲

[請求項1] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式（1）で表される化合物である、固体電解質。



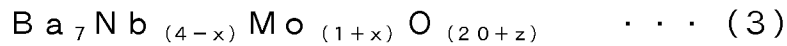
[式（1）中、MはAg、Al、At、Au、Be、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、La、Li、Lu、Mg、Mn、Na、Nb、Nd、Ni、Np、Os、P、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Tc、Te、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Xe、Y、Yb、ZnおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。ただし式（1）中、 $|x| + y \geq 0.01$ を満たす。]

[請求項2] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式（2）で表される化合物である、固体電解質。



[式（2）中、MはW、V、Cr、Mn、Ge、SiおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 α はBa欠損量であり0以上で0.5以下の数値、 x は-1.1以上で1.1以下の数値、 y は0以上で1.1以下かつ $|x| + y \geq 0.01$ を満たす数値、 z は酸素の不定比性であり-2.0以上で2.0以下の数値を表す。]

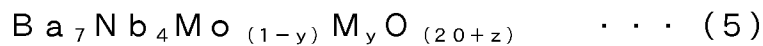
[請求項3] 六方ペロブスカイト関連化合物を含む固体電解質であって、前記化合物は、下記一般式（3）～（13）のいずれかで表される化合物である、固体電解質。



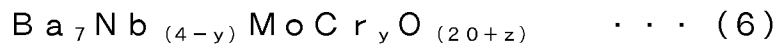
[式(3)中、 x は -1.1 以上で -0.01 以下または 0.01 以上で 1.1 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値を表す。]



[式(4)中、 M は、 V 、 Mn 、 Ge 、 Si および Zr からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値を表す。]



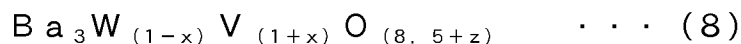
[式(5)中、 M は、 V および Mn からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の陽イオンである。 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]



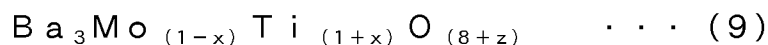
[式(6)中、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]



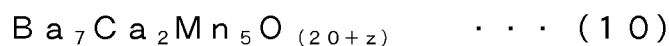
[式(7)中、 z は酸素の不定比性であり -2.0 以上で 2.0 以下の数値、 y は 0.01 以上で 1.1 以下の数値を表す。]



[式(8)中、 x は -0.8 以上で 0.2 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]

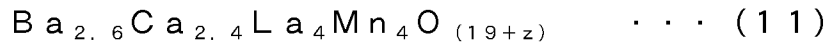


[式(9)中、 x は -0.3 以上で 0.1 以下の数値、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 0.3 以下の数値を表す。]

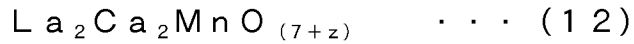


[式(10)中、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以

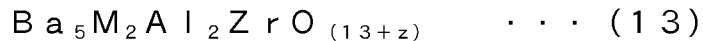
下の数値を表す。]



[式(11)中、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]



[式(12)中、 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]



[式(13)中、 M は Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 又は Lu のいずれかを示す。 z は酸素の不定比性であり -1.0 以上で 1.0 以下の数値を表す。]

[請求項4] 前記 x が 0.06 以上 0.30 以下である、請求項1又は2に記載の固体電解質。

[請求項5] 前記化合物が一般式(3)で表される化合物であって、前記 x が 0.06 以上 0.30 以下である、請求項3に記載の固体電解質。

[請求項6] 前記 x が 0.19 以上 0.21 以下である、請求項4又は5に記載の固体電解質。

[請求項7] 前記化合物は、格子定数の a 軸長、 b 軸長、 c 軸長($\text{\AA}$)、 α 角、 β 角、 γ 角($^\circ$)がそれぞれ、式(2)について $5.35 < a < 6.56$ 、 $5.35 < b < 6.56$ 、 $15.14 < c < 18.52$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ である、請求項2に記載の固体電解質。

[請求項8] 前記化合物は、格子定数の a 軸長、 b 軸長、 c 軸長($\text{\AA}$)、 α 角、 β 角、 γ 角($^\circ$)がそれぞれ、式(3)～(7)について $5.35 < a < 6.56$ 、 $5.35 < b < 6.56$ 、 $15.14 < c < 18.52$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(8)について $5.23 < a < 6.4$ 、 $5.23 < b < 6.4$ 、 $18.96 < c < 23.19$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma$

<121 、式(9)について $5.34 < a < 6.54$ 、 $5.34 < b < 6.54$ 、 $19.12 < c < 23.39$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(10)について $5.23 < a < 6.41$ 、 $5.23 < b < 6.41$ 、 $46.23 < c < 56.51$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(11)について $8.85 < a < 10.83$ 、 $5.11 < b < 6.26$ 、 $14.07 < c < 17.21$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $100 < \beta < 104$ 、 $89 < \gamma < 91$ 、式(12)について $5.05 < a < 6.19$ 、 $5.05 < b < 6.19$ 、 $15.57 < c < 19.03$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ 、式(13)について $5.35 < a < 6.55$ 、 $5.35 < b < 6.55$ 、 $22.23 < c < 27.18$ 、 $89 < \alpha < 91$ 、 $89 < \beta < 91$ 、 $119 < \gamma < 121$ の数値範囲内である、請求項3に記載の固体電解質。

[請求項9] 酸化物イオン(O^{2-})伝導体として用いられる固体電解質であって、 $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度条件で用いるための、請求項1から8のいずれか1項に記載の固体電解質。

[請求項10] 300°C における電気伝導度を測定したとき、 $\log[\sigma(\text{Scm}^{-1})]$ で表される電気伝導度が -7 以上の、請求項1から9のいずれか1項に記載の固体電解質。

[請求項11] 固体酸化物形燃料電池(SOFC)、センサ、電池、電極、電解質、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜、酸素ポンプ、触媒、光触媒、電気・電子・通信機器、エネルギー・環境関連用機器または光学機器である、請求項1から10のいずれか1項に記載の固体電解質。

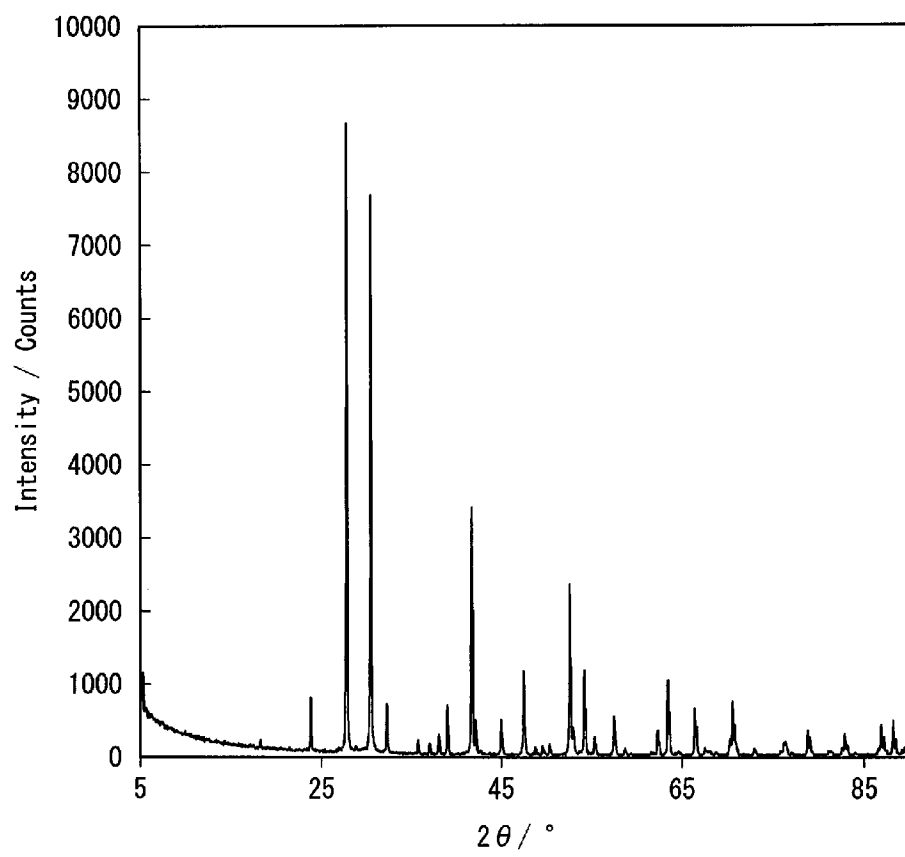
[請求項12] 固体酸化物形燃料電池(SOFC)、センサ、酸素濃縮器、酸素分離膜、酸素透過膜または酸素ポンプに用いられる電解質層用である、請求項1から11のいずれか1項に記載の固体電解質。

[請求項13] 請求項1から12のいずれか1項に記載の固体電解質を含む電解質層。

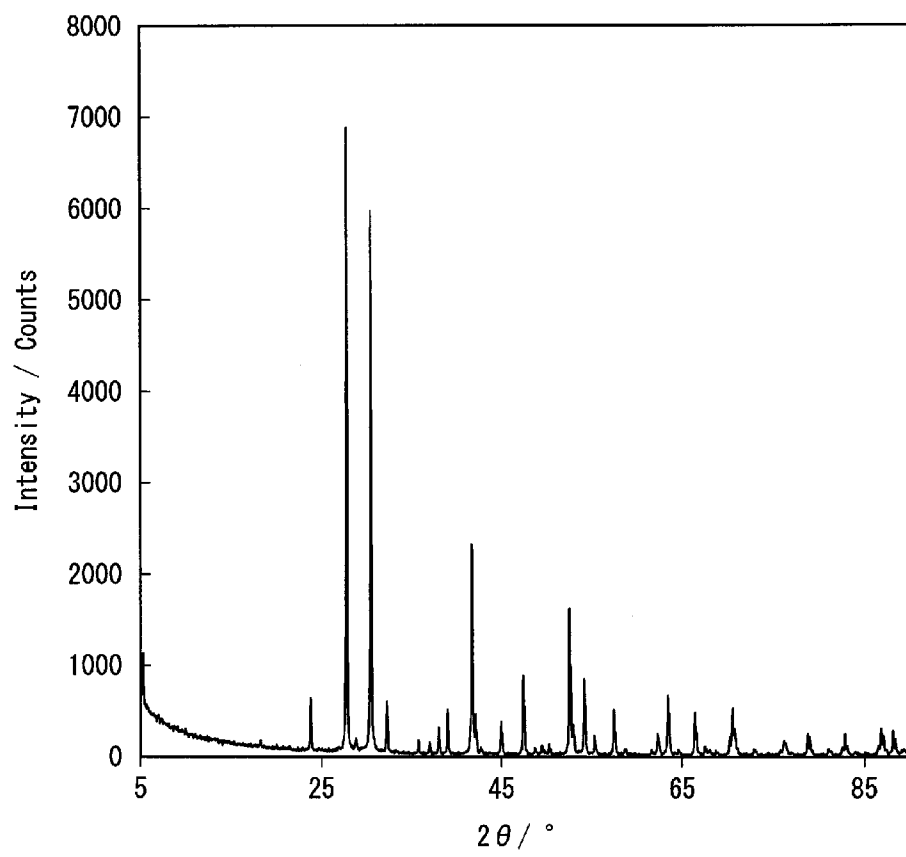
[請求項14] 請求項 1 3 に記載の固体電解質を含む電解質層を備える電池。

[請求項15] 固体酸化物形燃料電池（S O F C）である、請求項 1 4 に記載の電池。

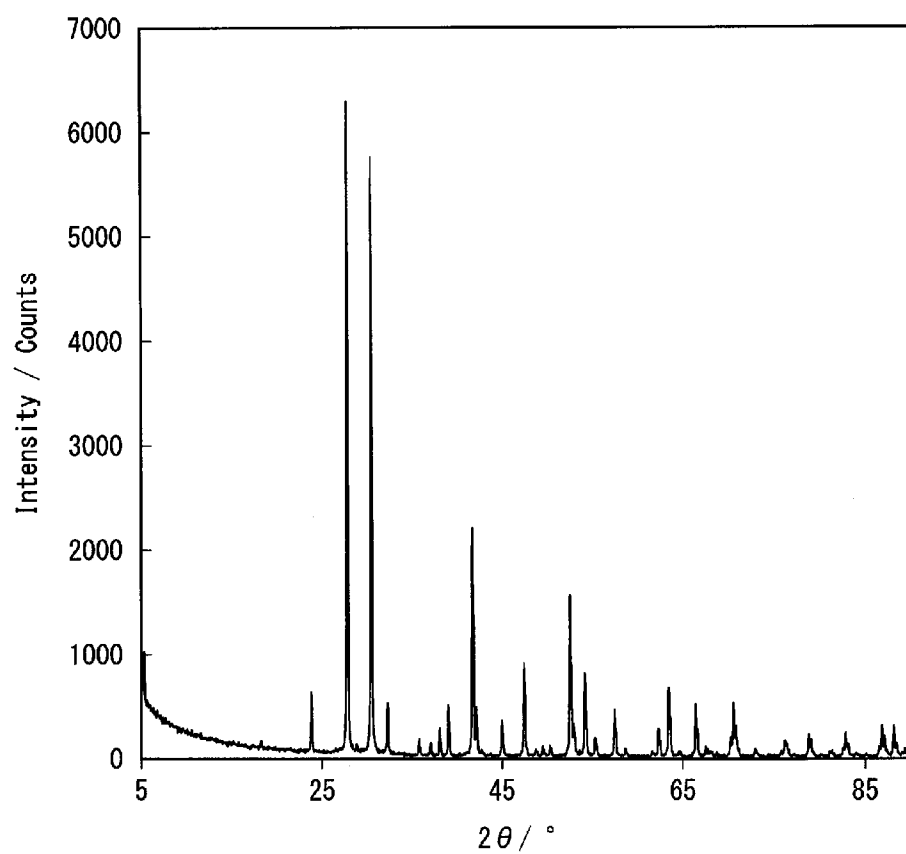
[図1]



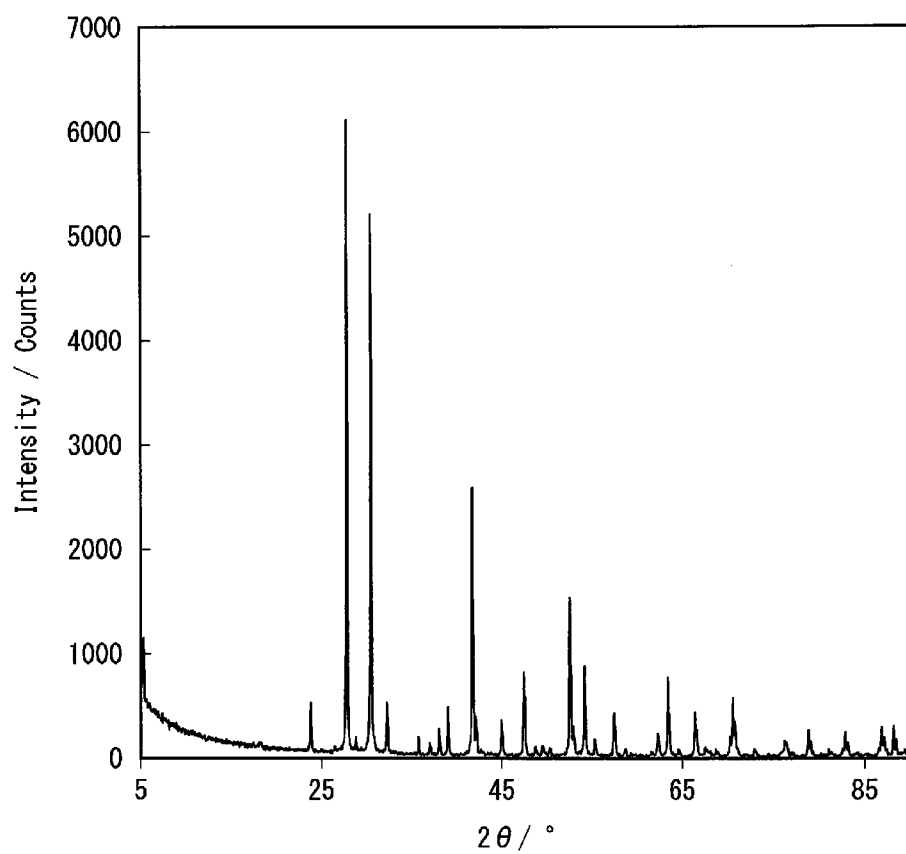
[図2]



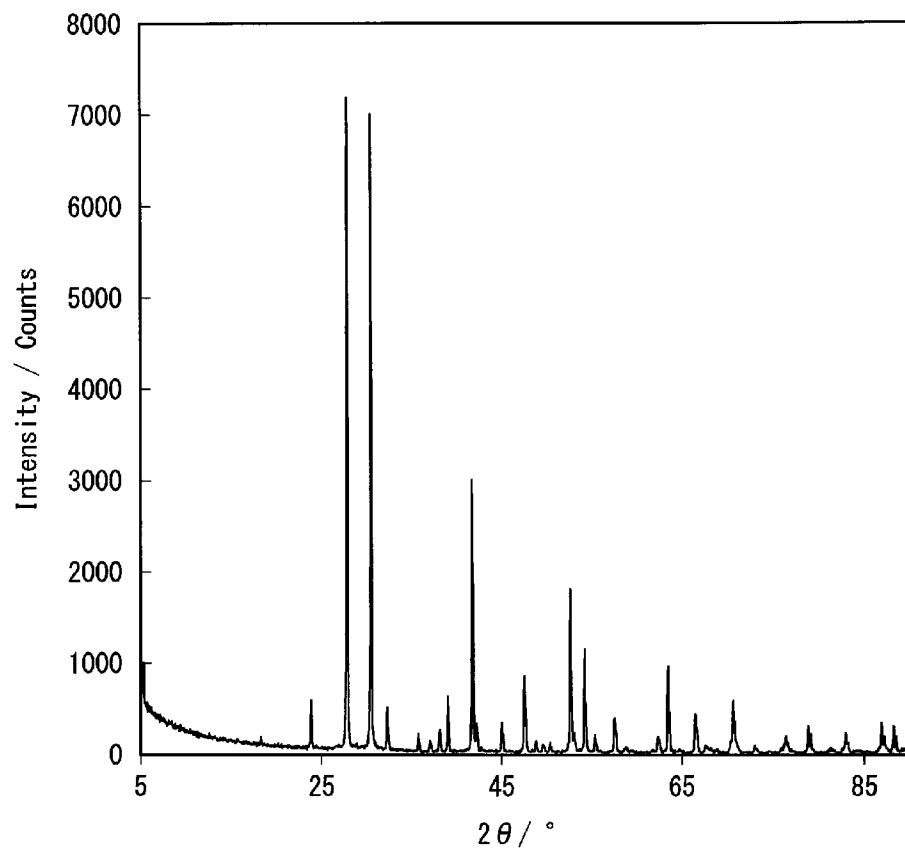
[図3]



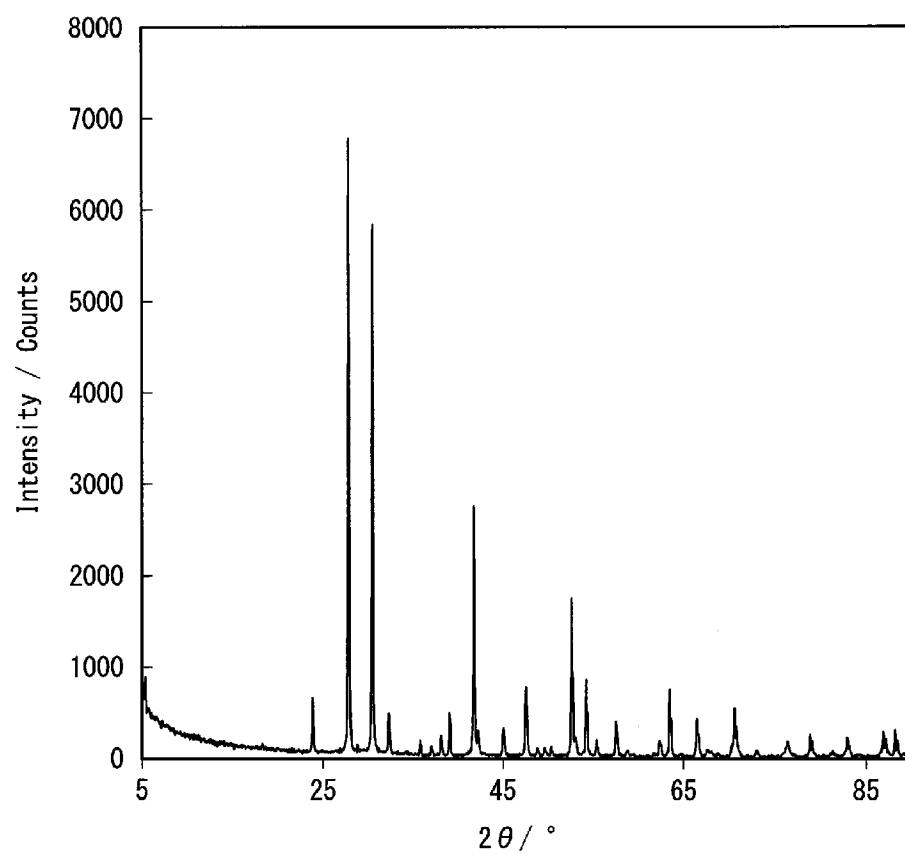
[図4]



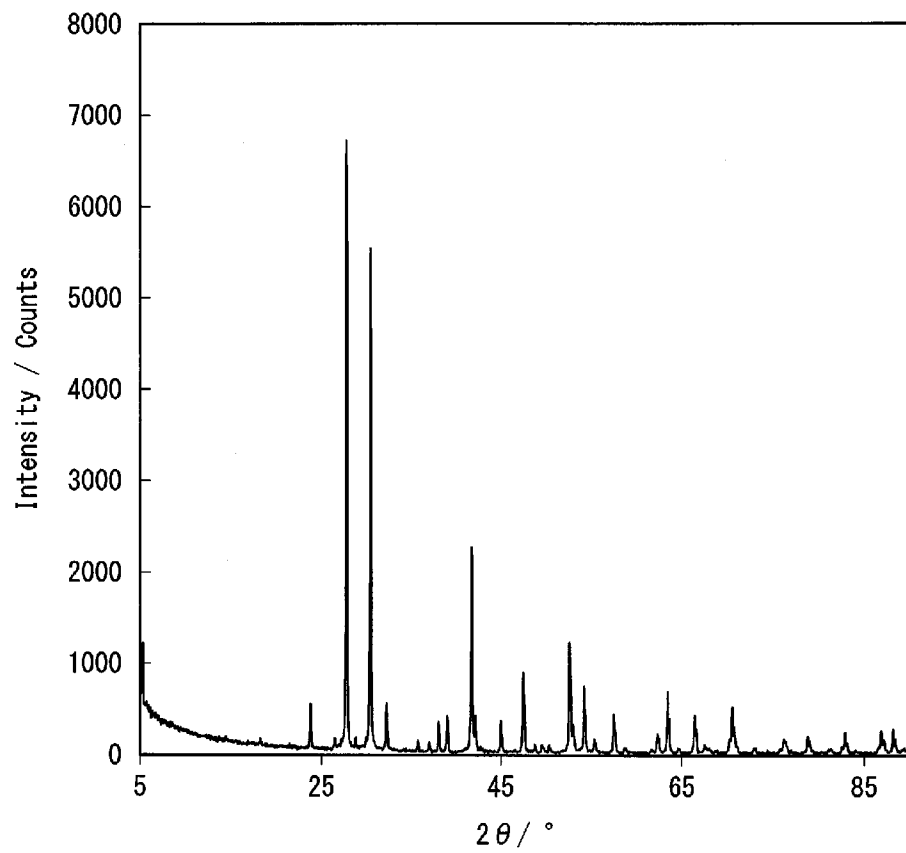
[図5]



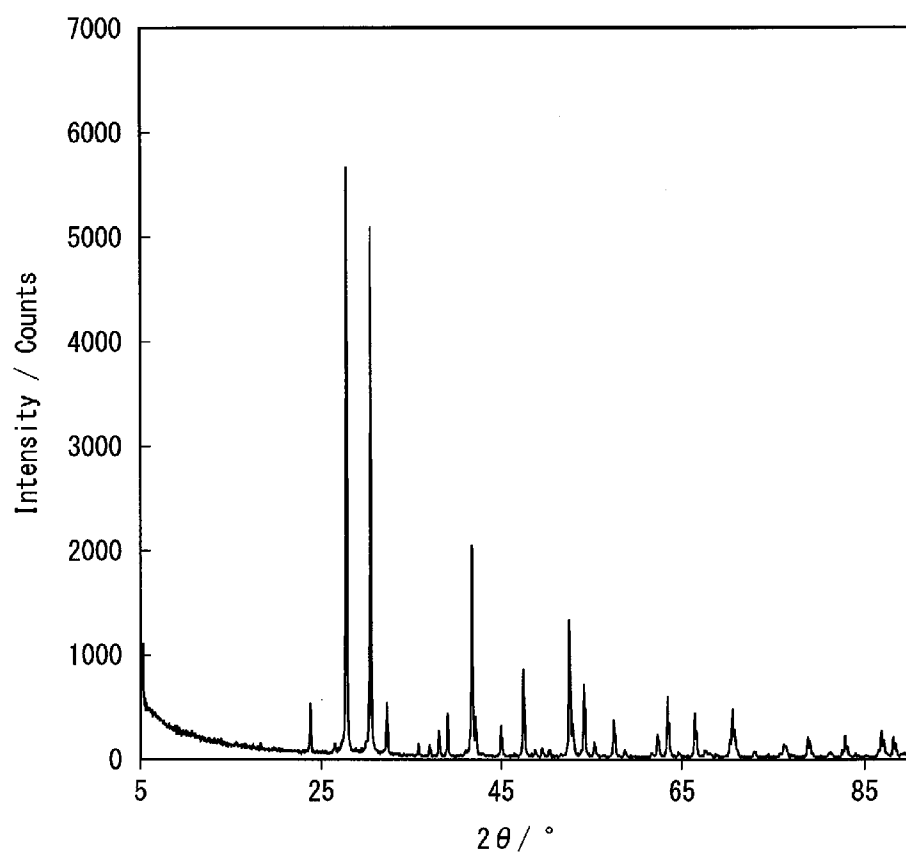
[図6]



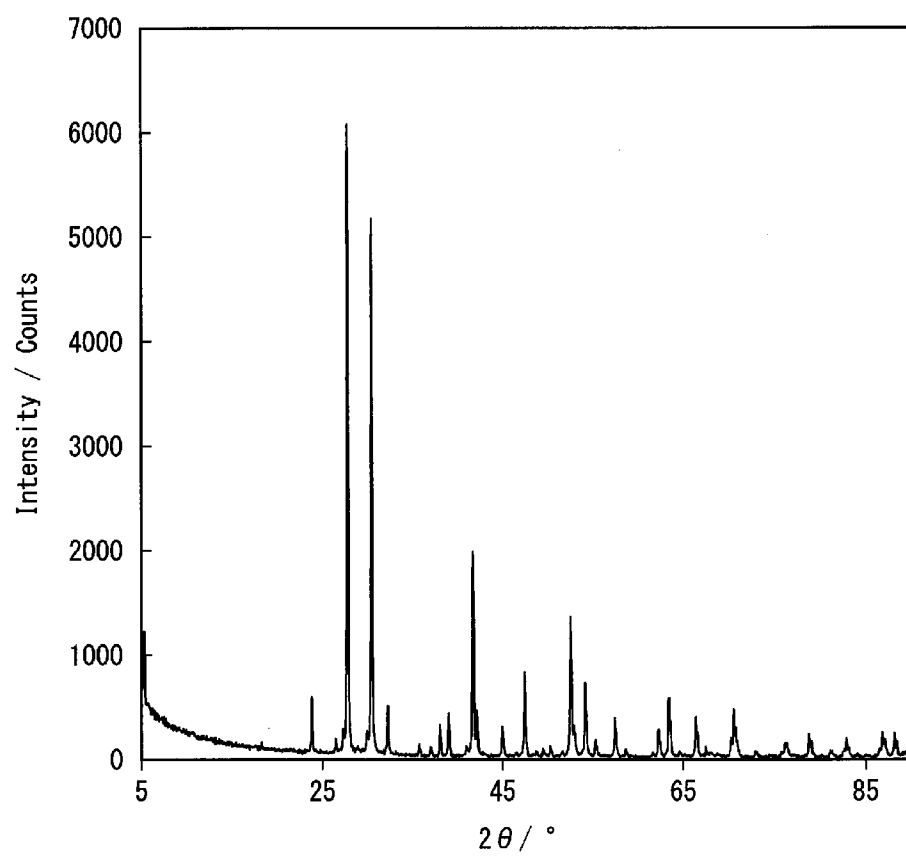
[図7]



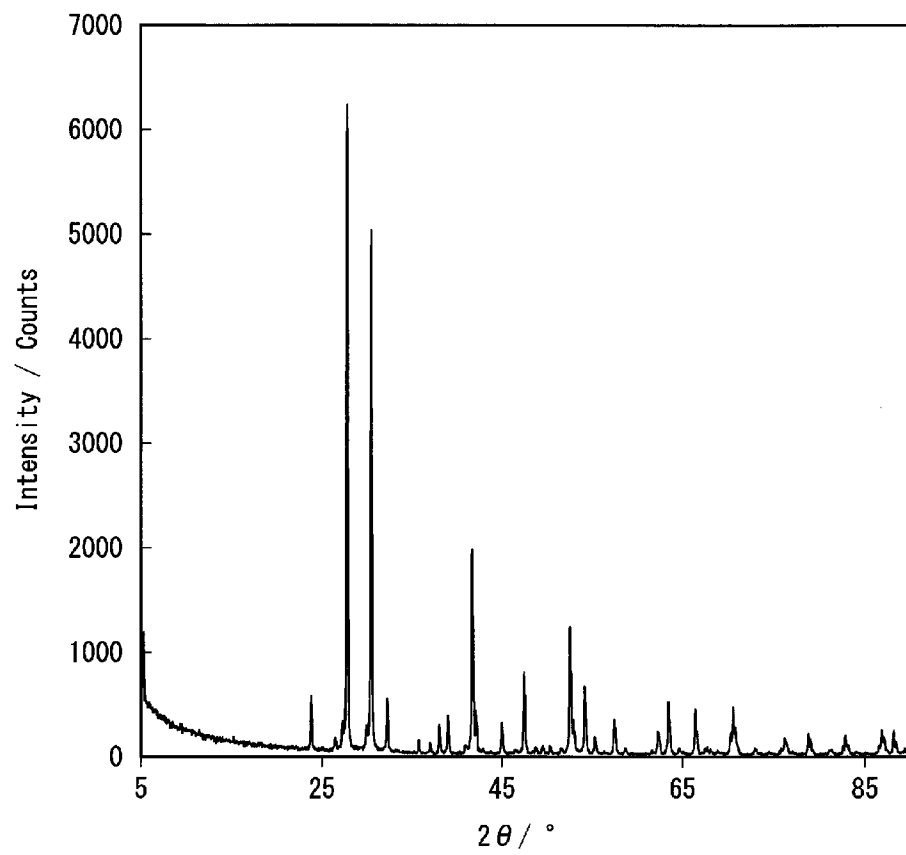
[図8]



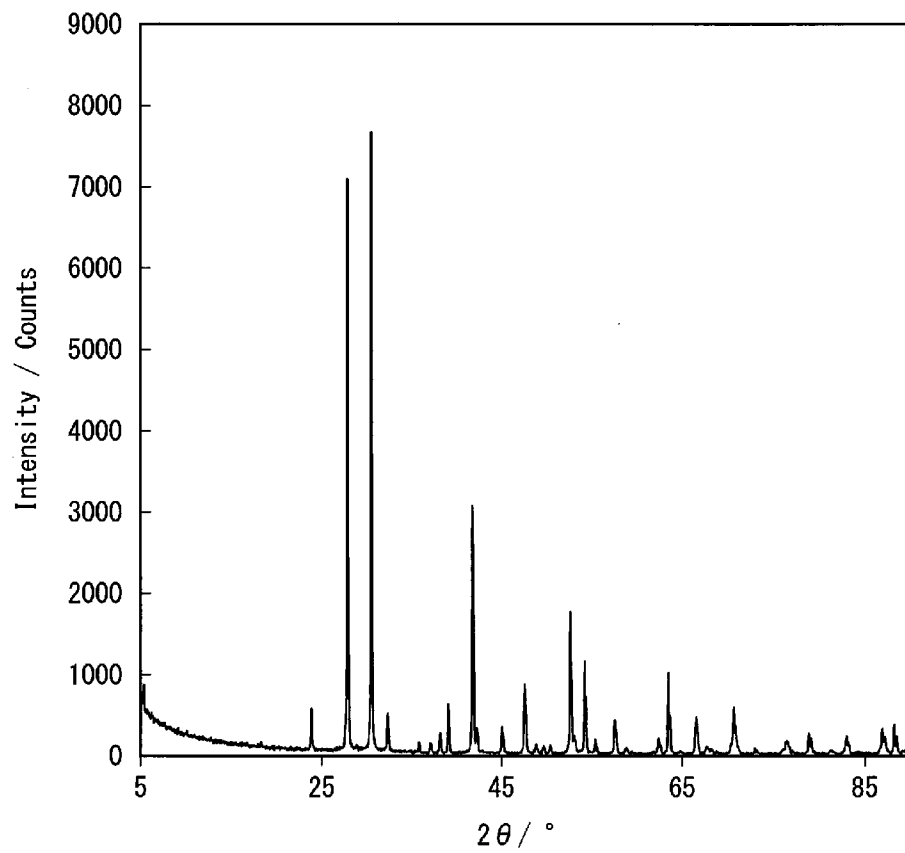
[図9]



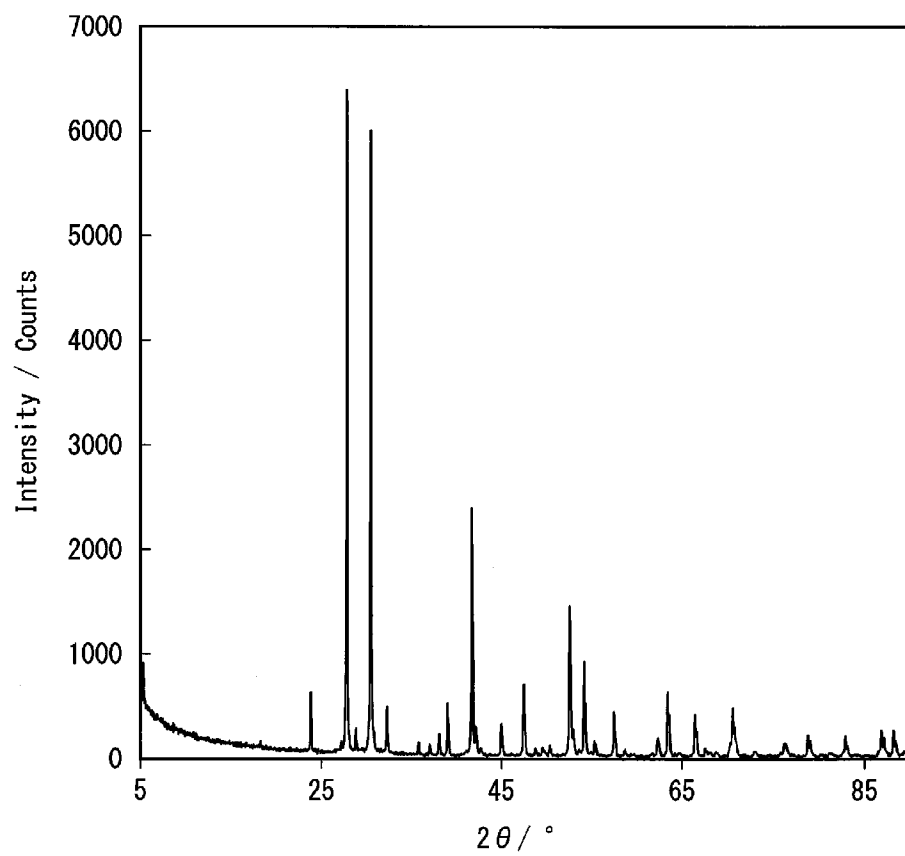
[図10]



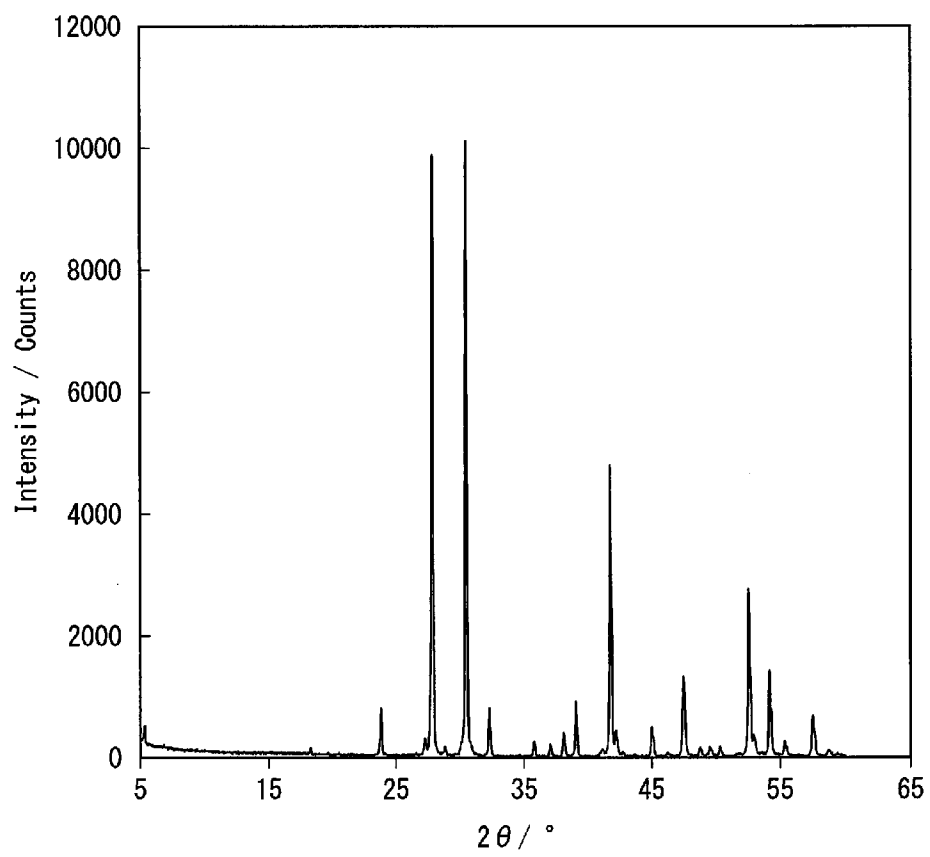
[図11]



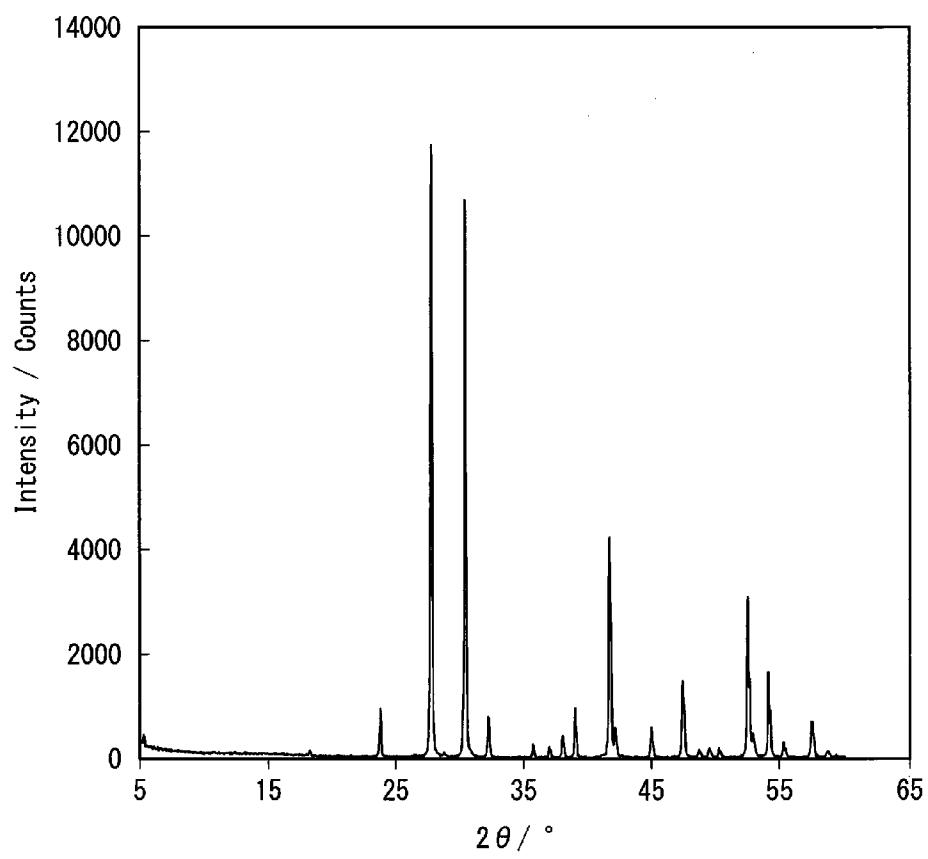
[図12]



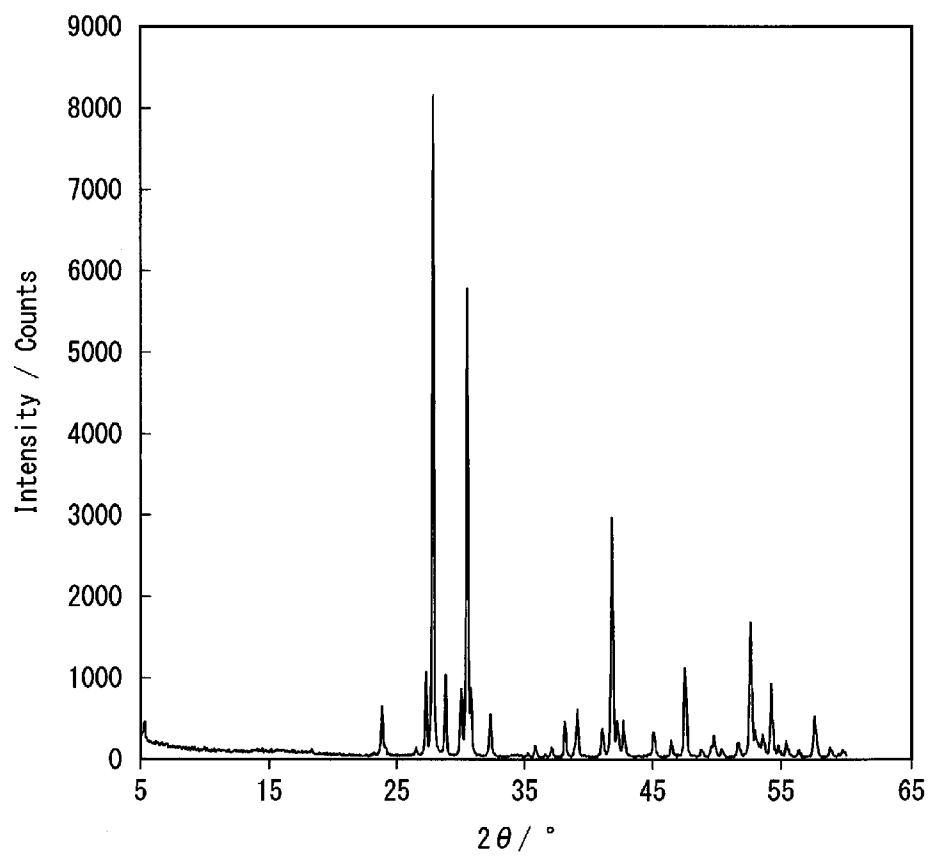
[図13]



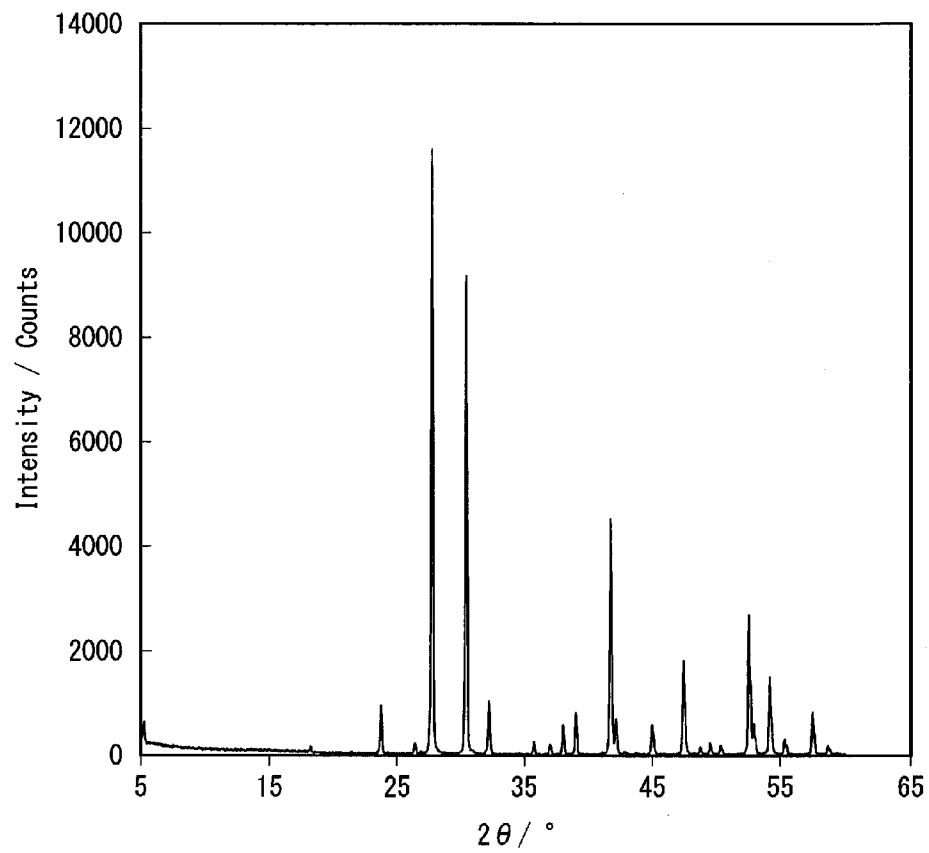
[図14]



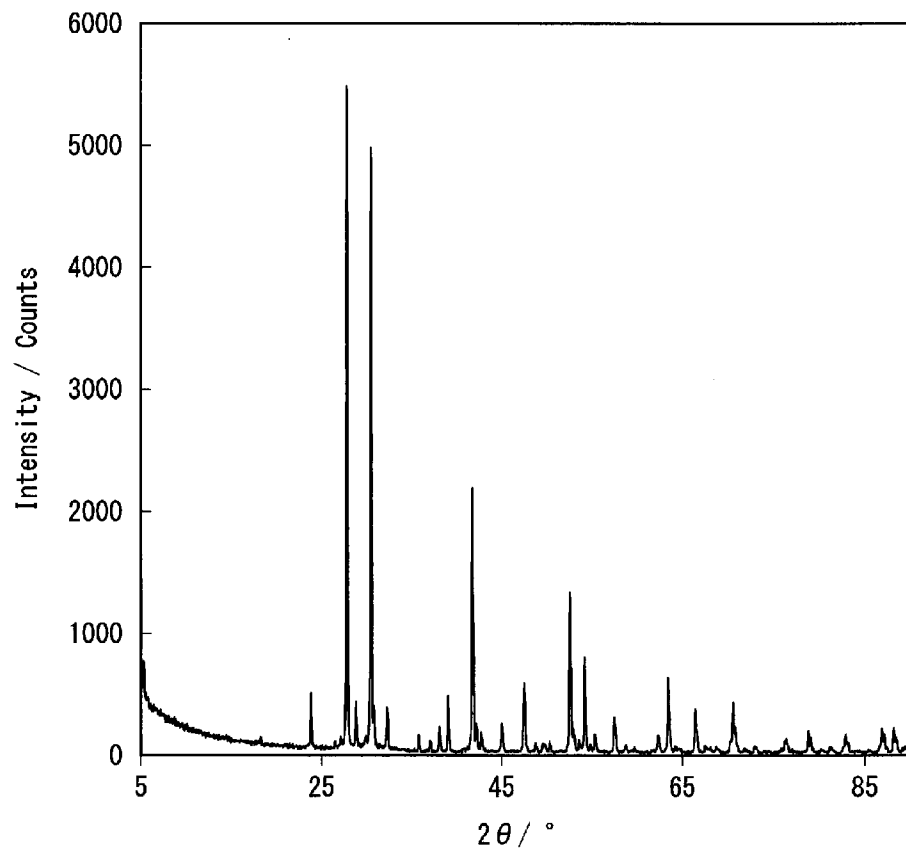
[図15]



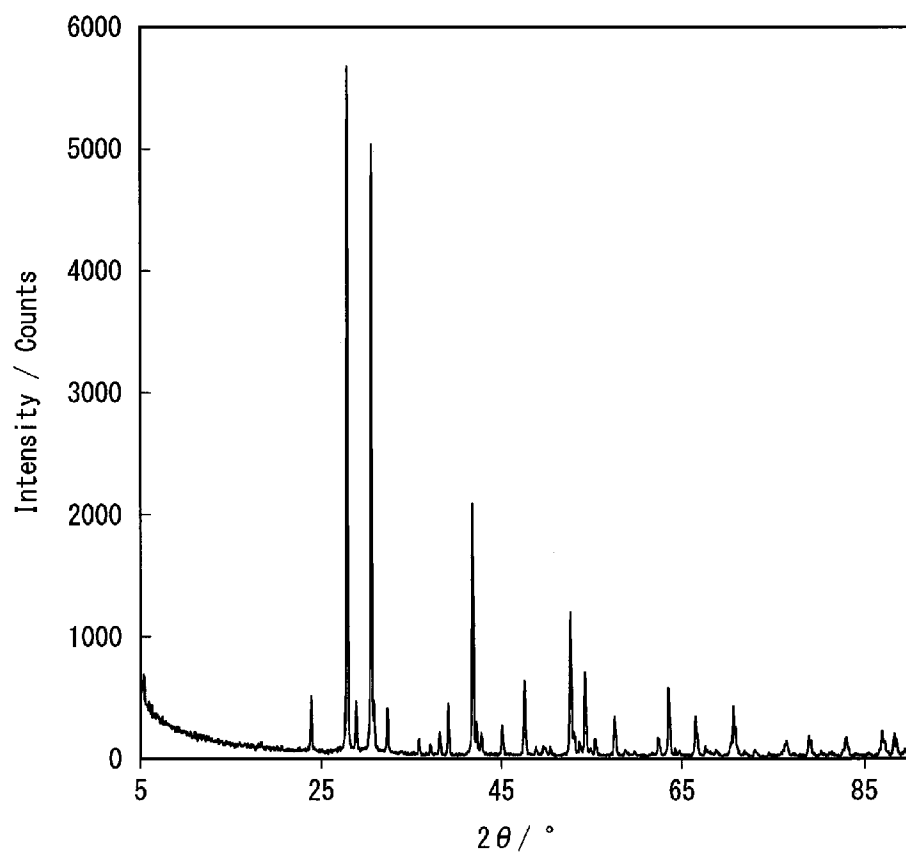
[図16]



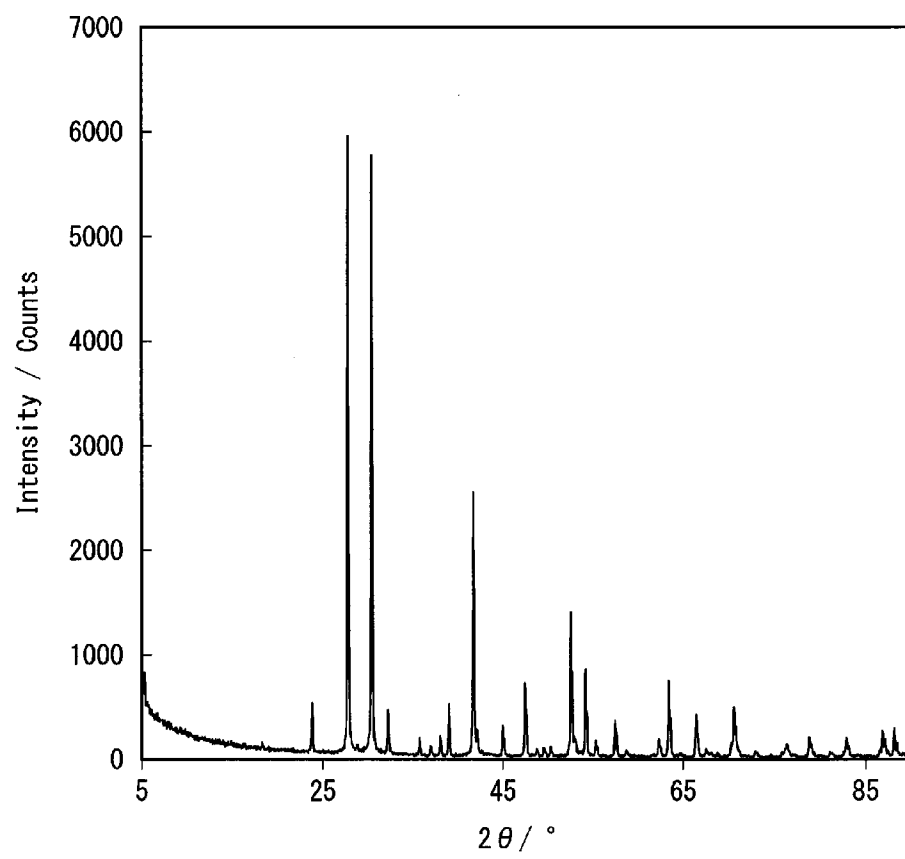
[図17]



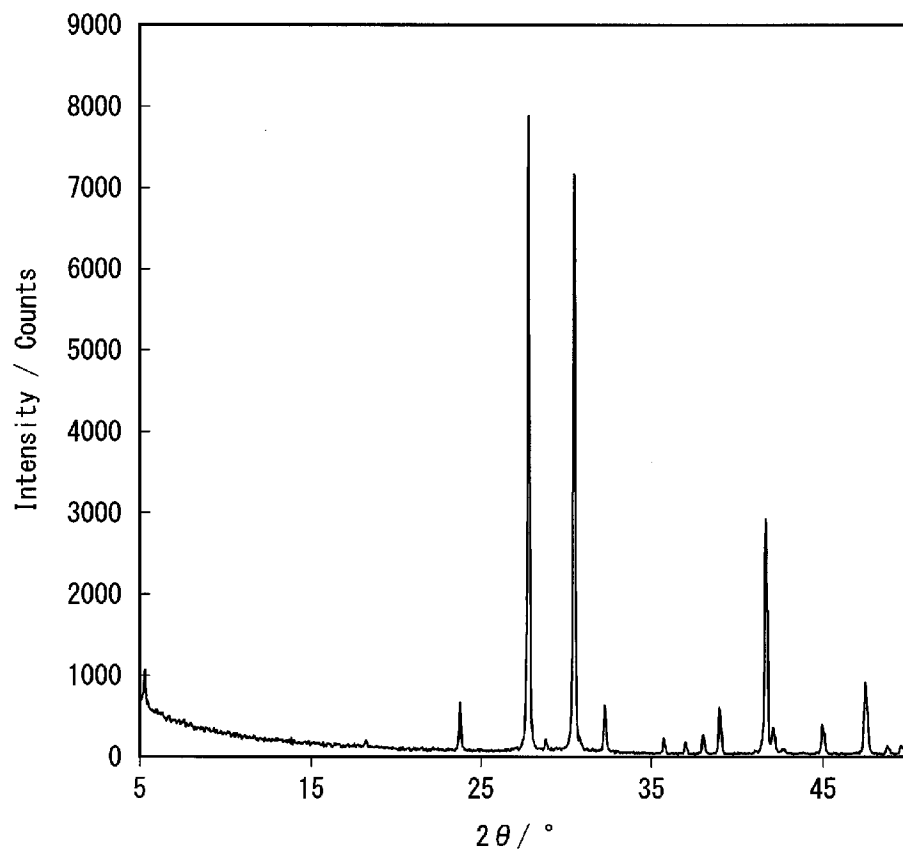
[図18]



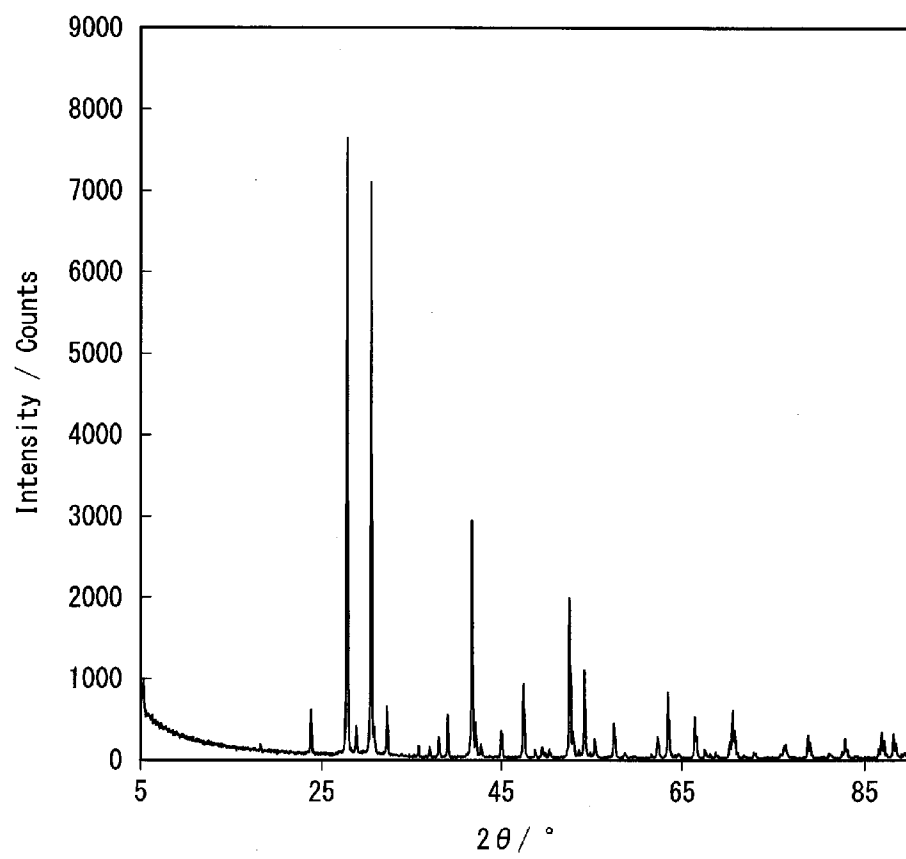
[図19]



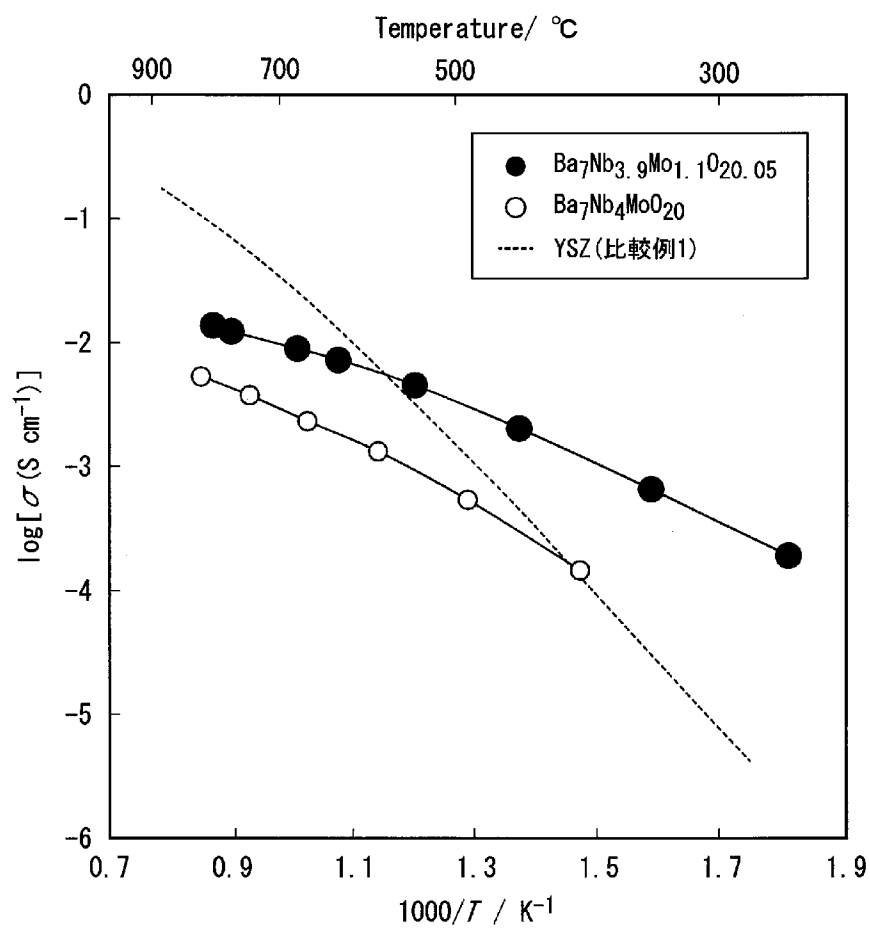
[図20]



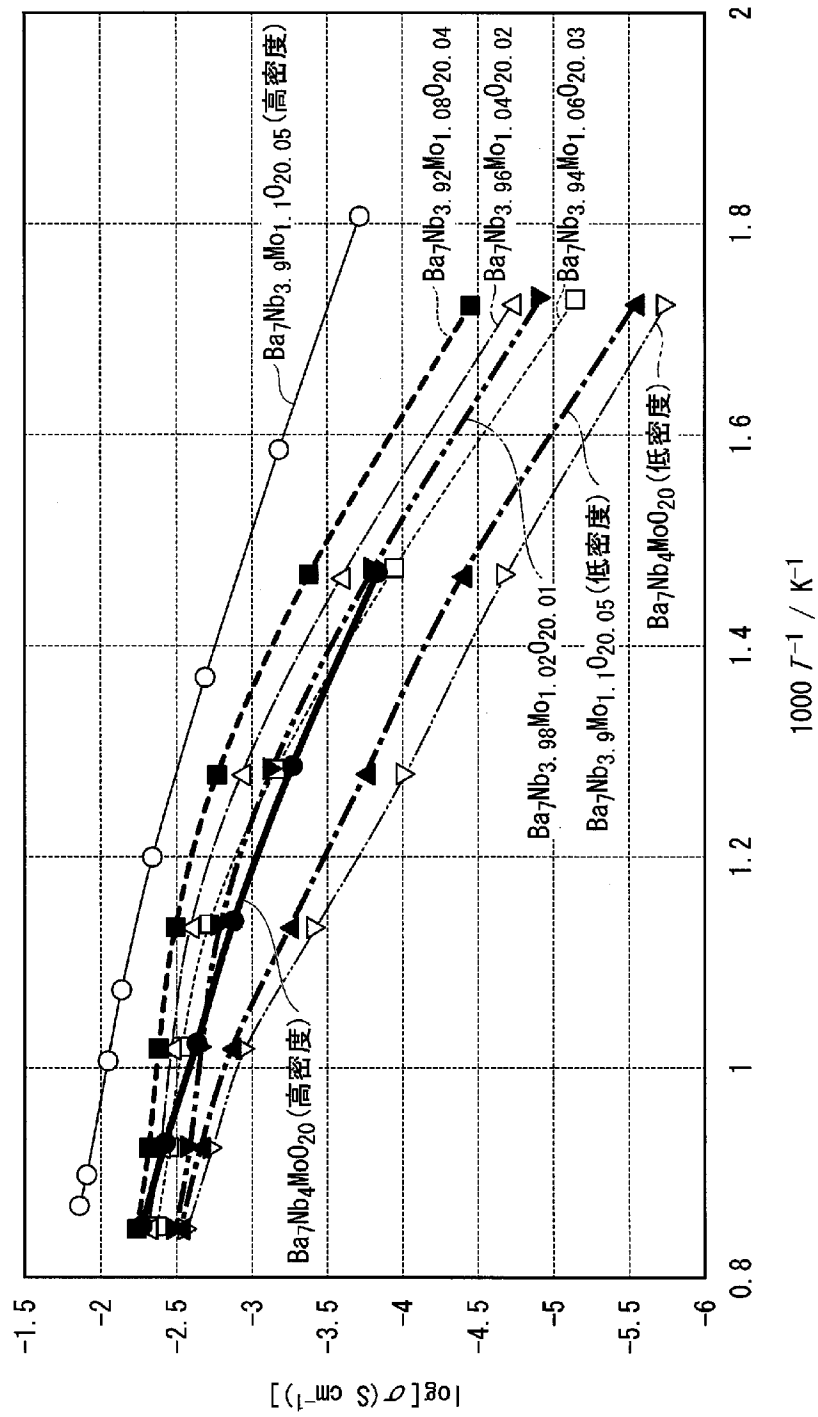
[図21]



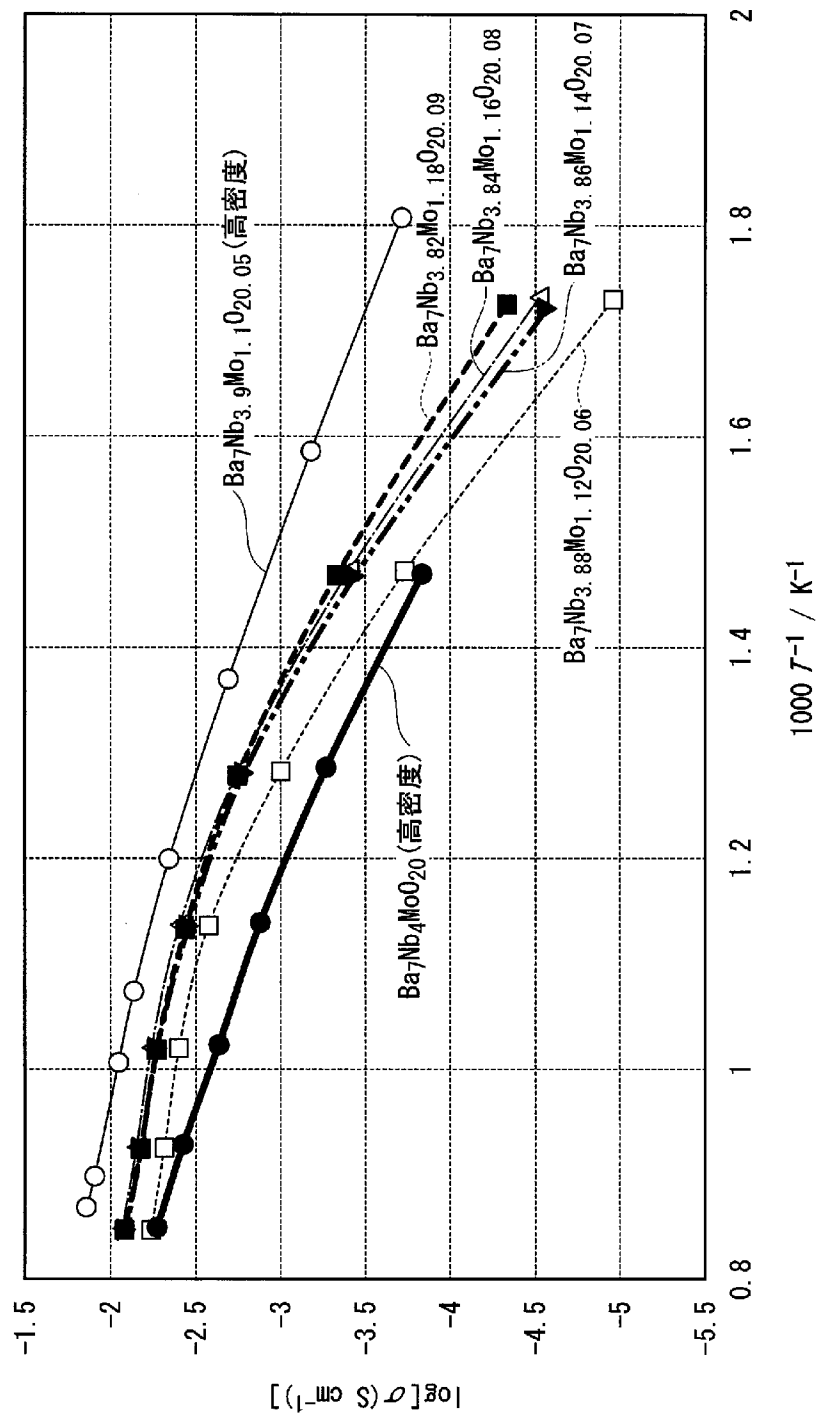
[図22]



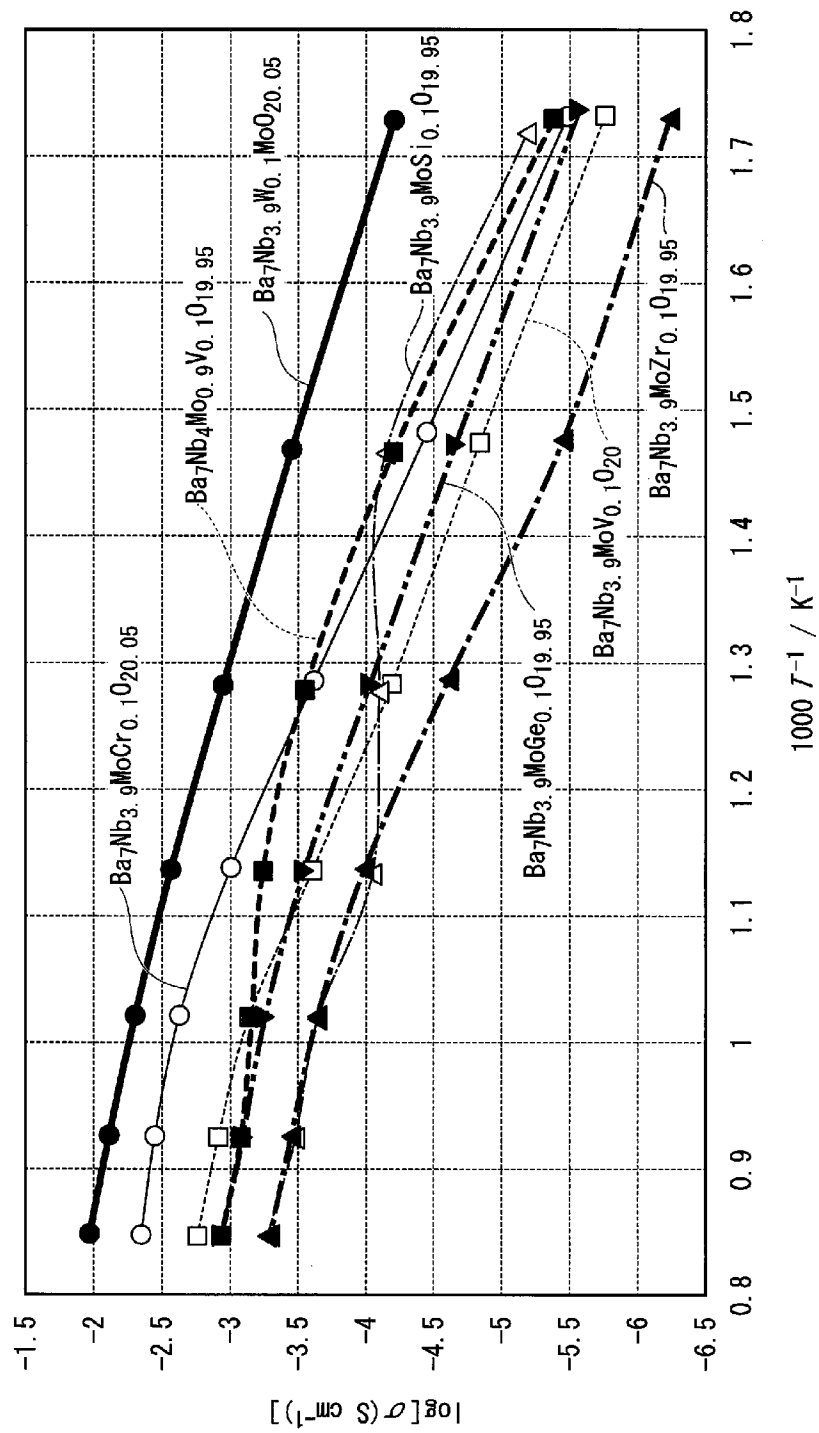
[図23]



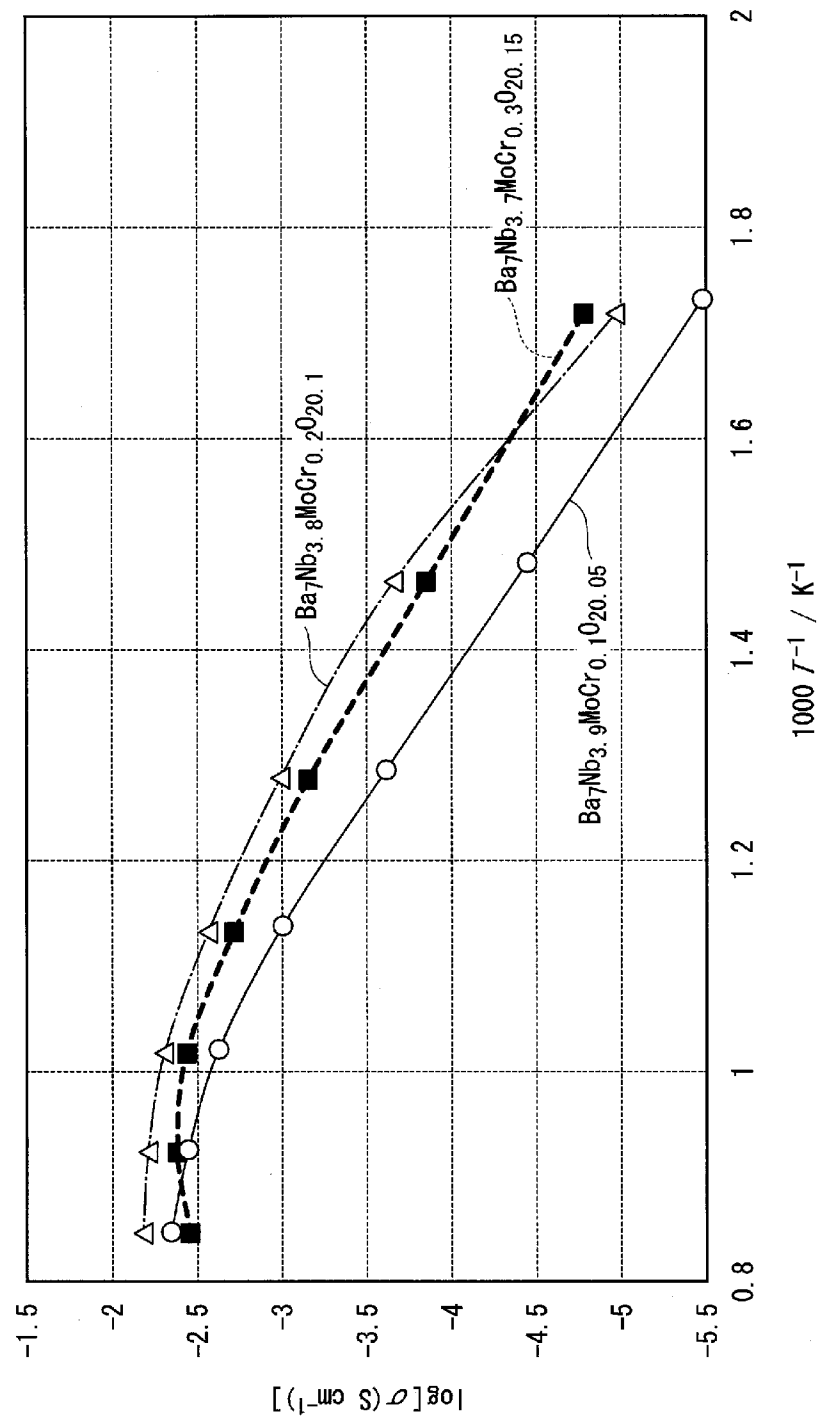
[図24]



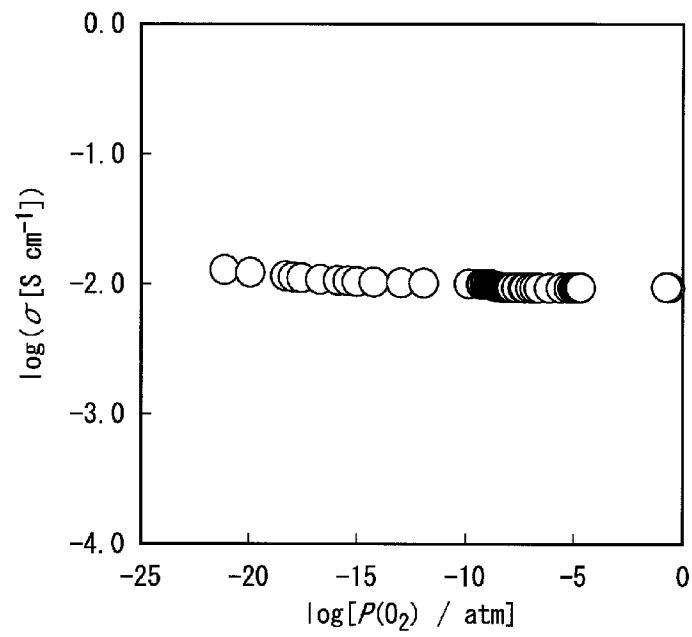
[図25]



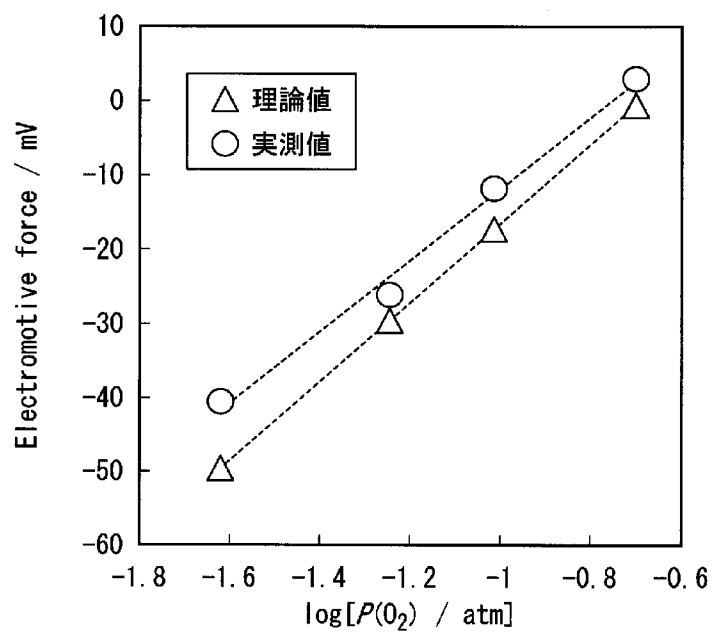
[図26]



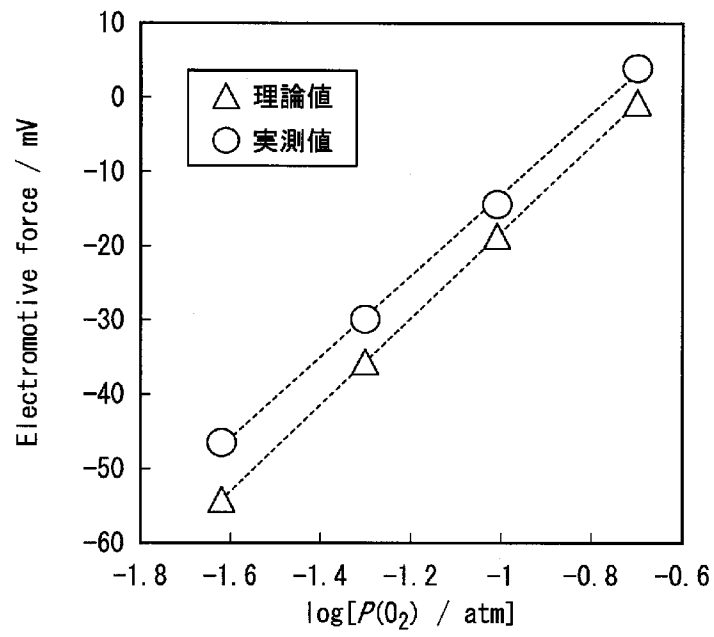
[図27]



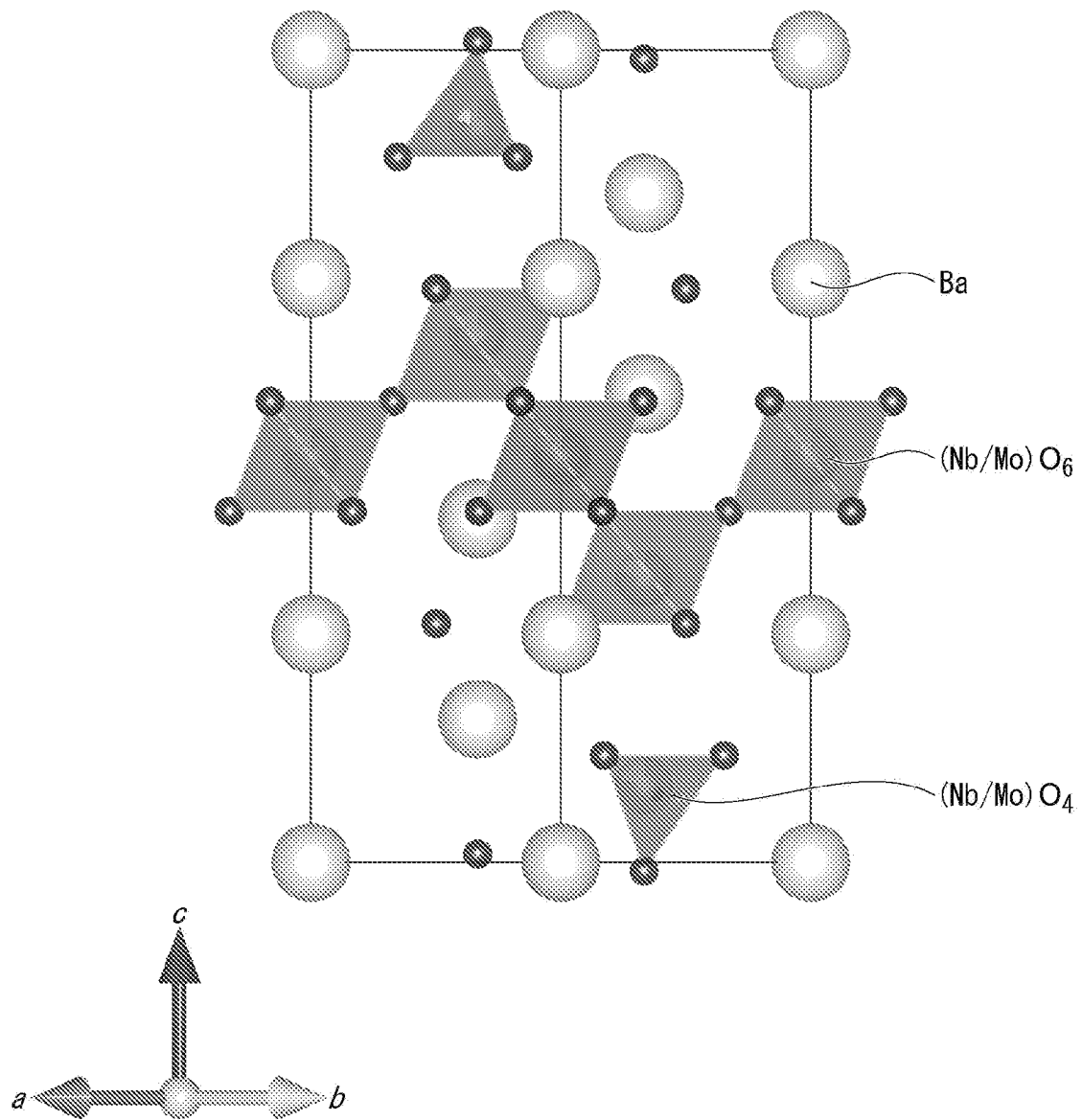
[図28]



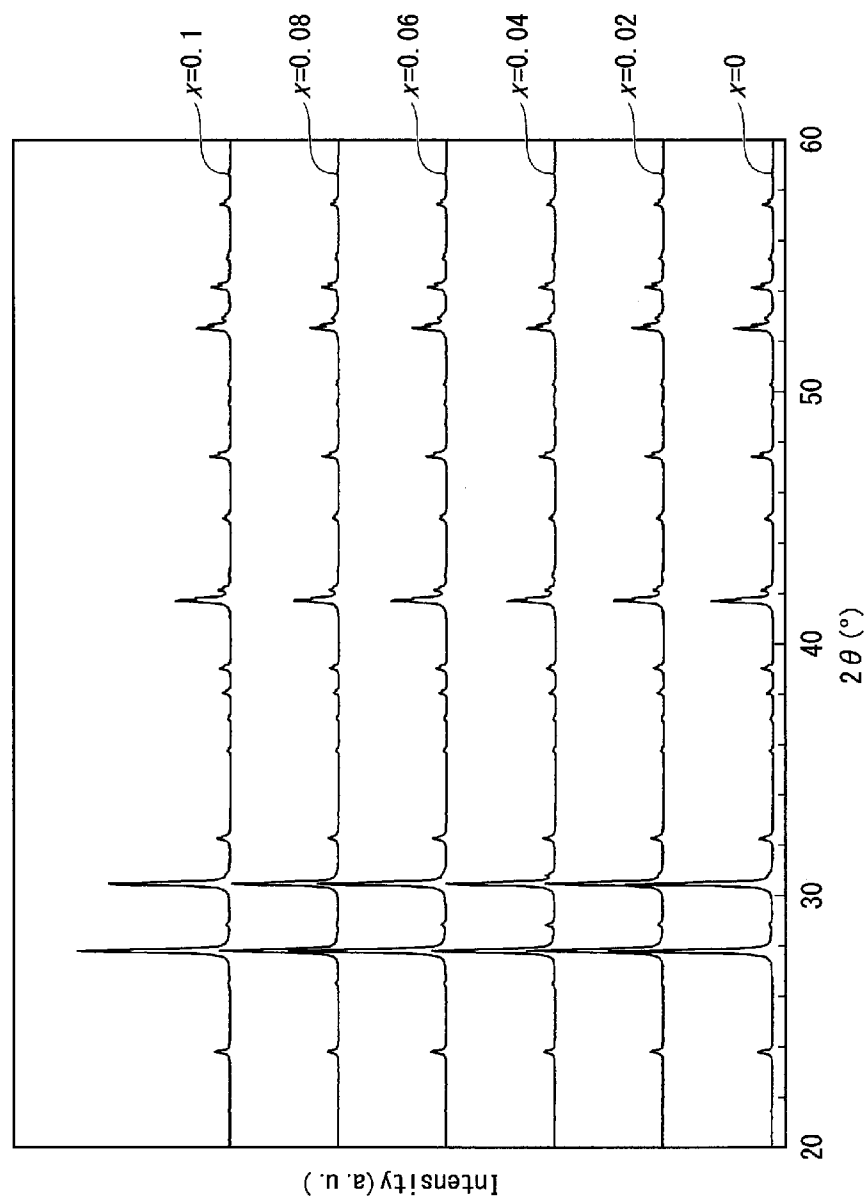
[図29]



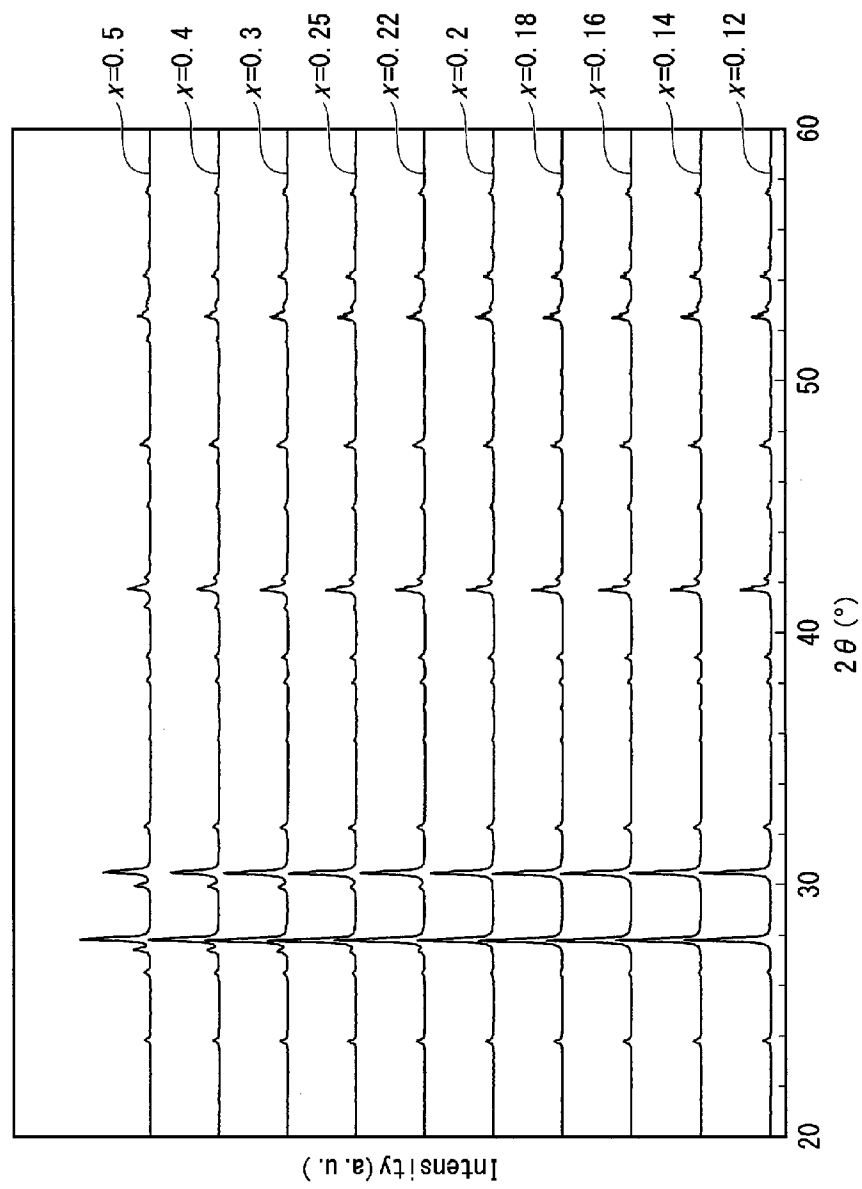
[図30]



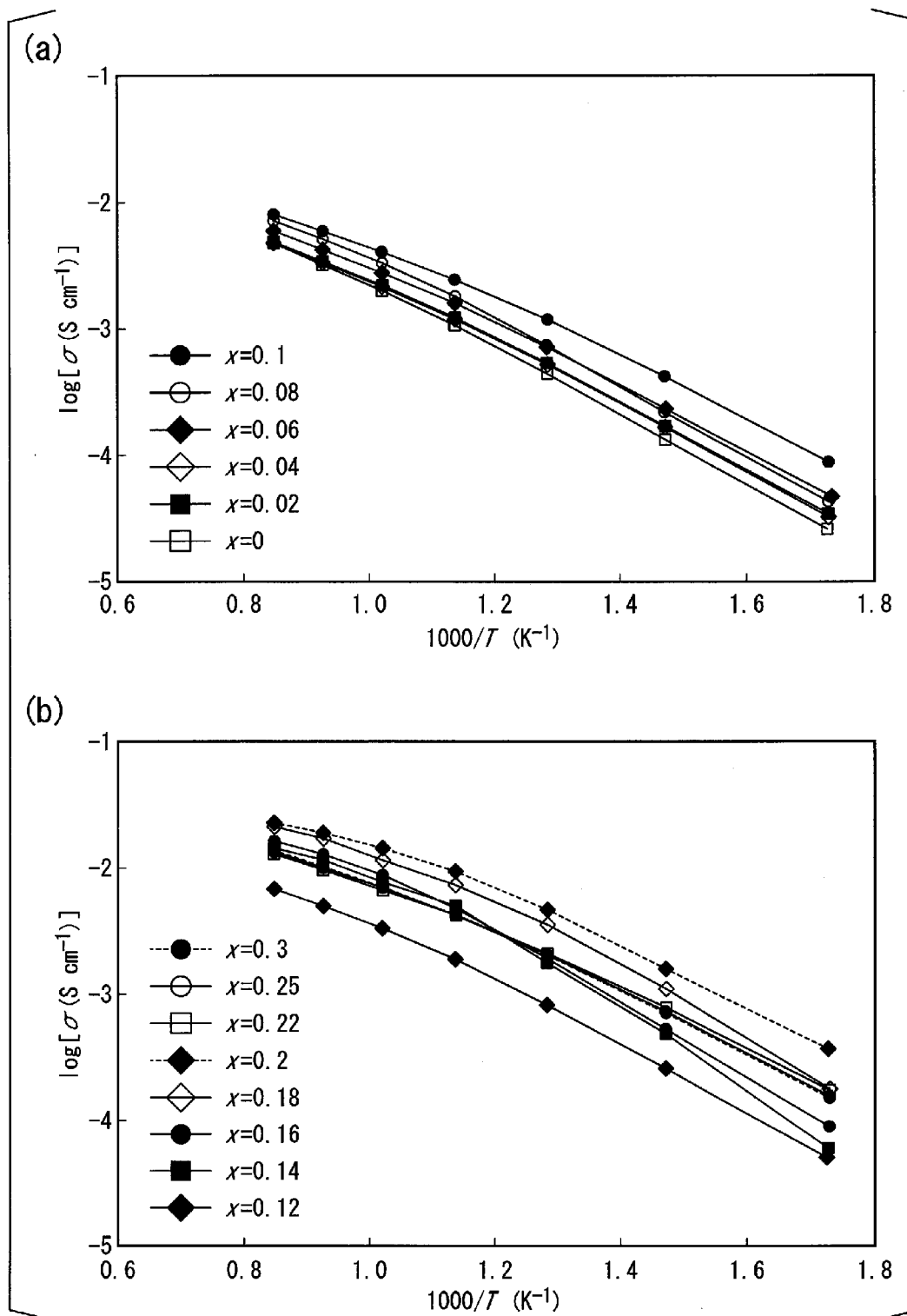
[図31]



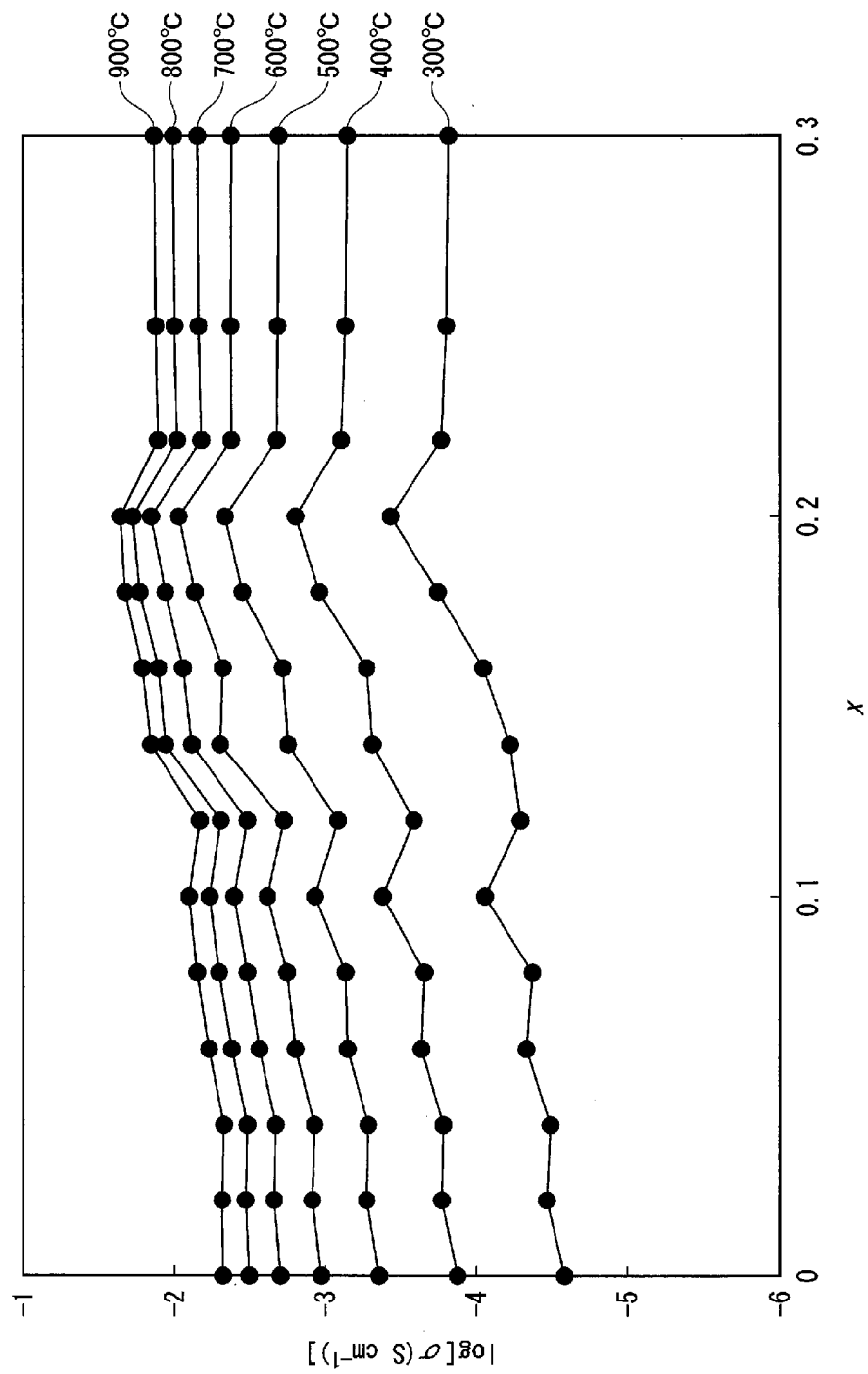
[図32]



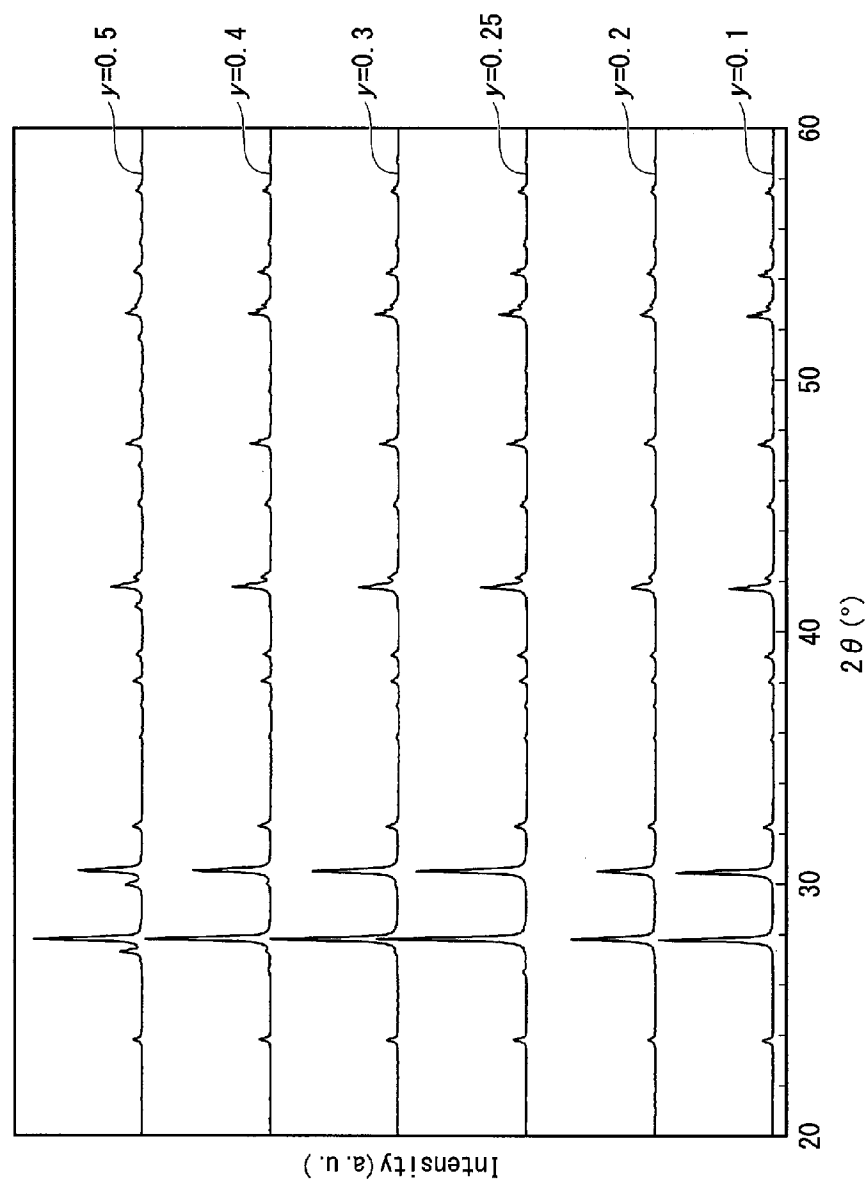
[図33]



[図34]



[図35]



[図36]

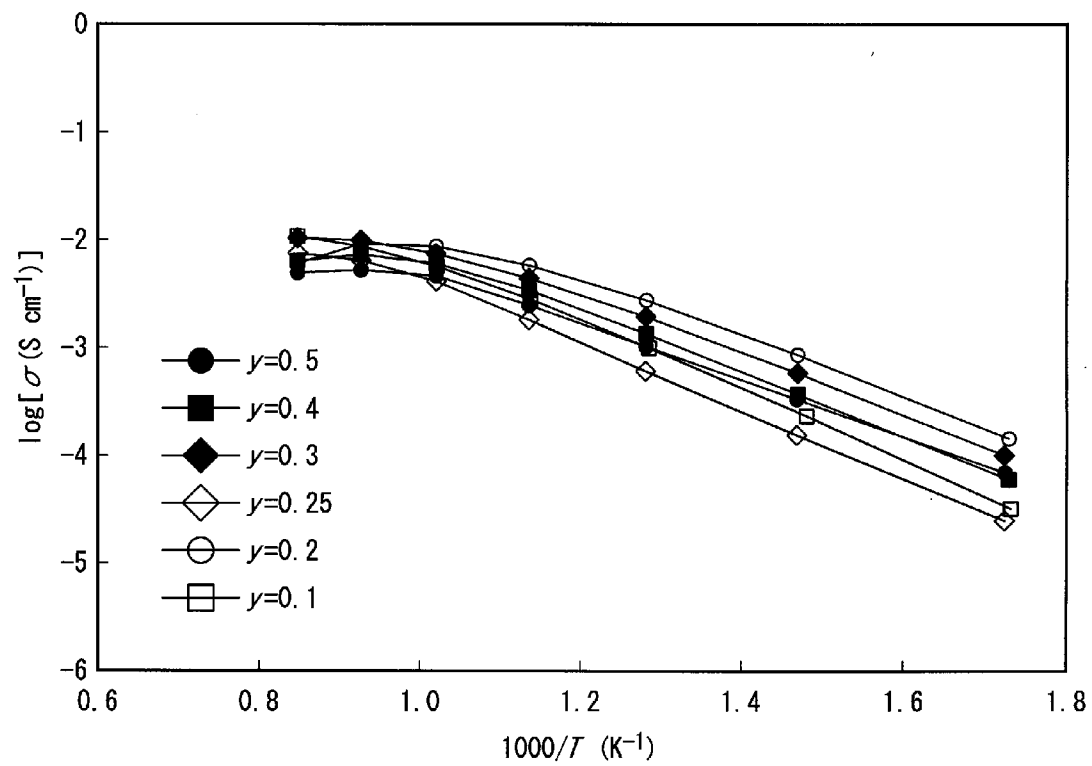
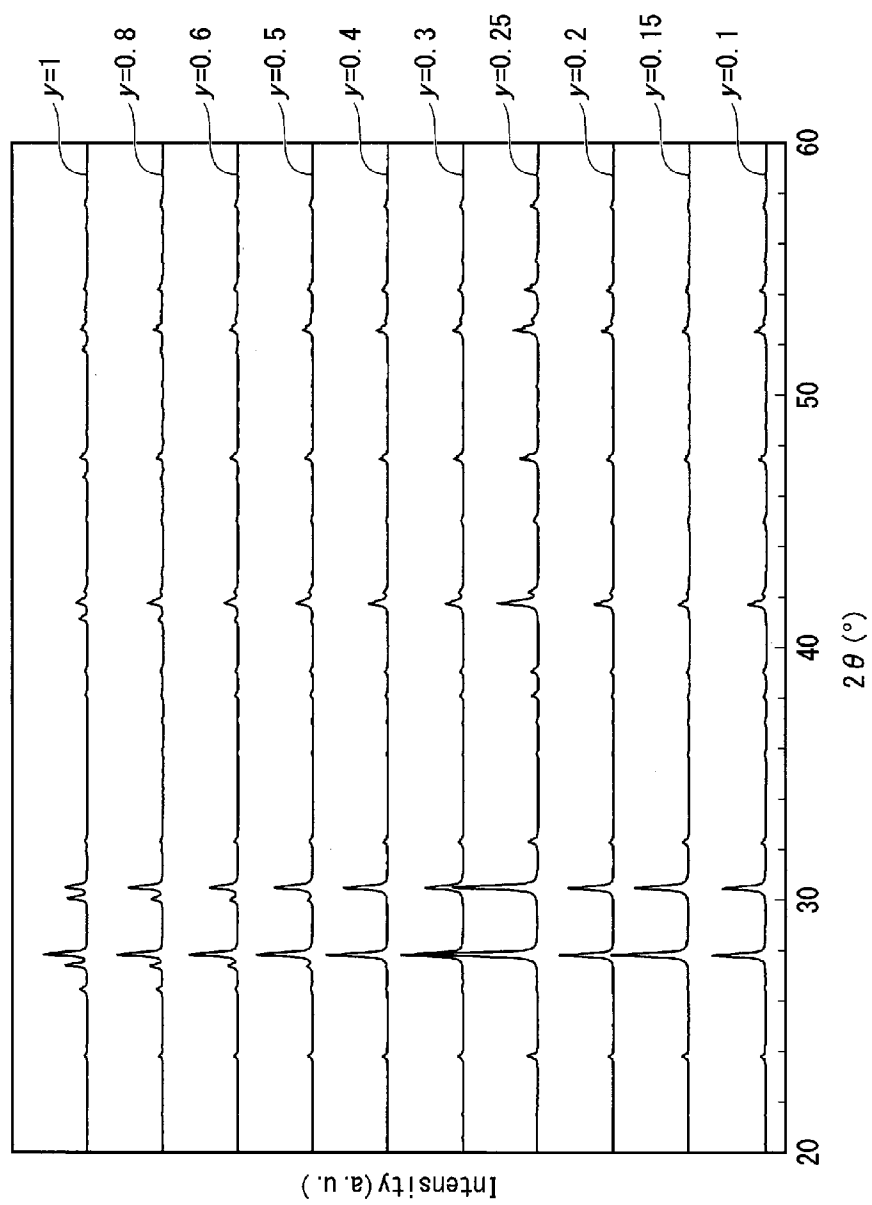


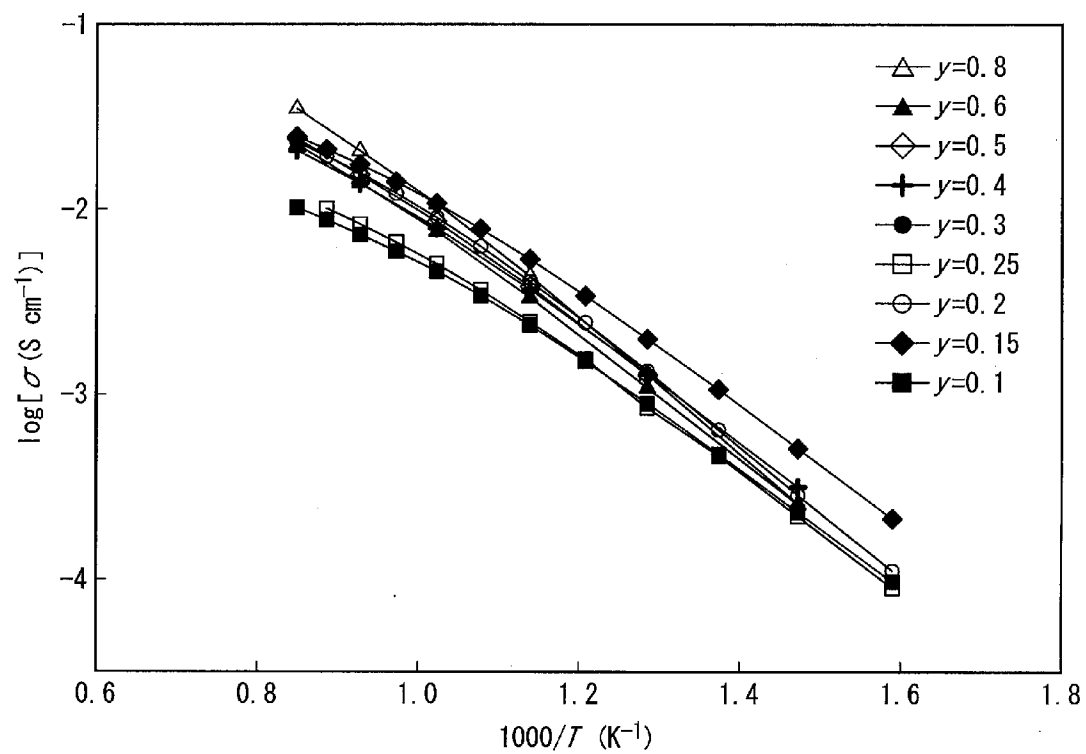
Figure 1 is a line graph showing the variation of $\log a(S, \text{cm}^{-1})$ versus y for different temperatures. The y-axis ranges from -6 to -1, and the x-axis ranges from 0 to 0.5. Seven data series are plotted for temperatures 900°C, 800°C, 700°C, 600°C, 500°C, 400°C, and 300°C. Each series shows a sharp increase in $\log a(S, \text{cm}^{-1})$ as y increases from 0 to approximately 0.25, followed by a relatively constant value. The 900°C series (filled triangles) shows the highest values, while the 300°C series (filled circles) shows the lowest values.

Temperature (°C)	Symbol	$y=0$	$y \approx 0.1$	$y \approx 0.2$	$y \approx 0.25$	$y \approx 0.3$	$y \approx 0.4$	$y=0.5$
900	▲	-2.1	-2.1	-2.1	-1.9	-1.9	-1.9	-1.9
800	◊	-2.2	-2.2	-2.2	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0
700	◆	-2.3	-2.3	-2.3	-2.1	-2.1	-2.1	-2.1
600	◻	-2.4	-2.4	-2.4	-2.2	-2.2	-2.2	-2.2
500	■	-2.5	-2.5	-2.5	-2.3	-2.3	-2.3	-2.3
400	○	-2.6	-2.6	-2.6	-2.4	-2.4	-2.4	-2.4
300	●	-2.7	-2.7	-2.7	-2.5	-2.5	-2.5	-2.5

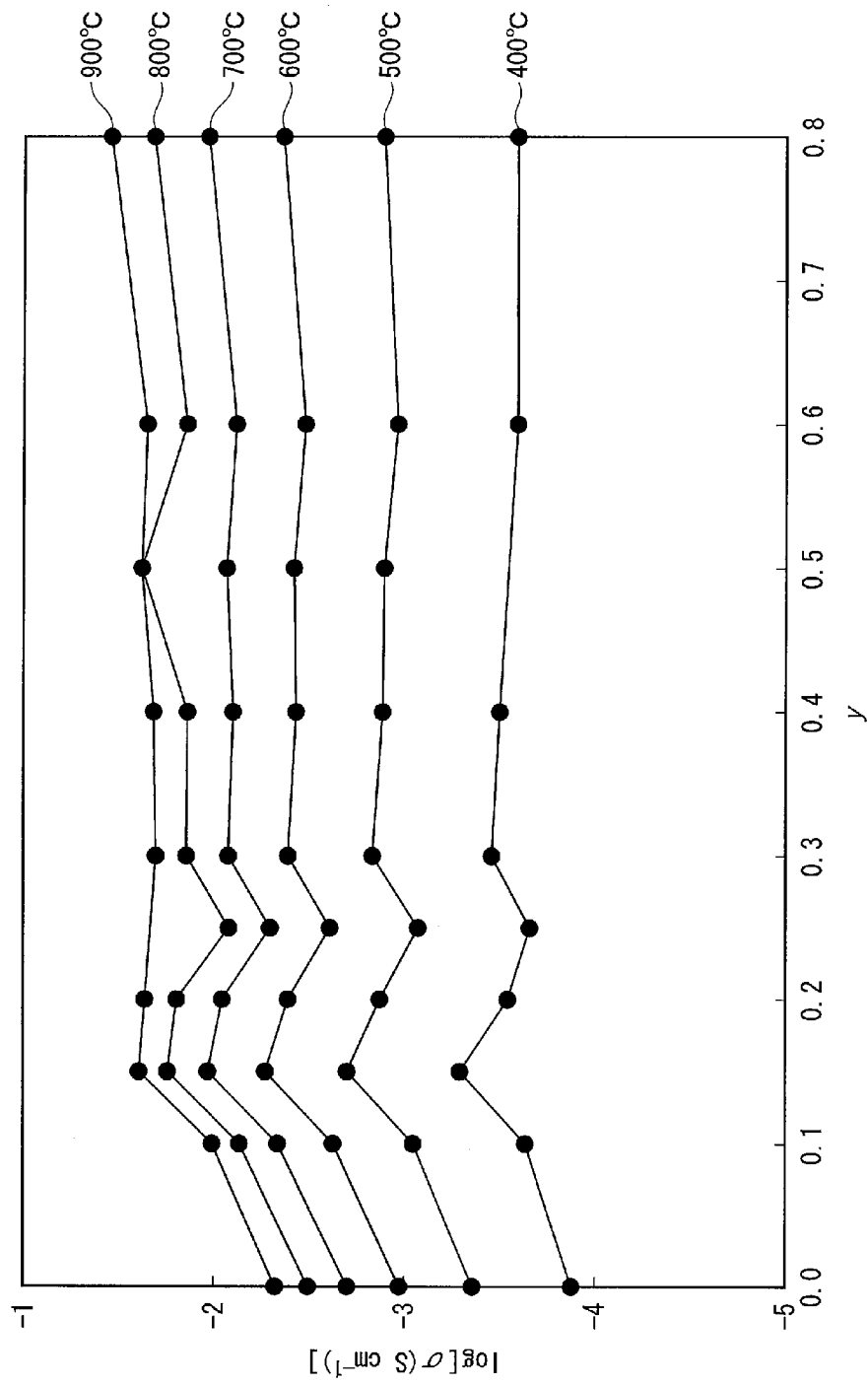
[図38]



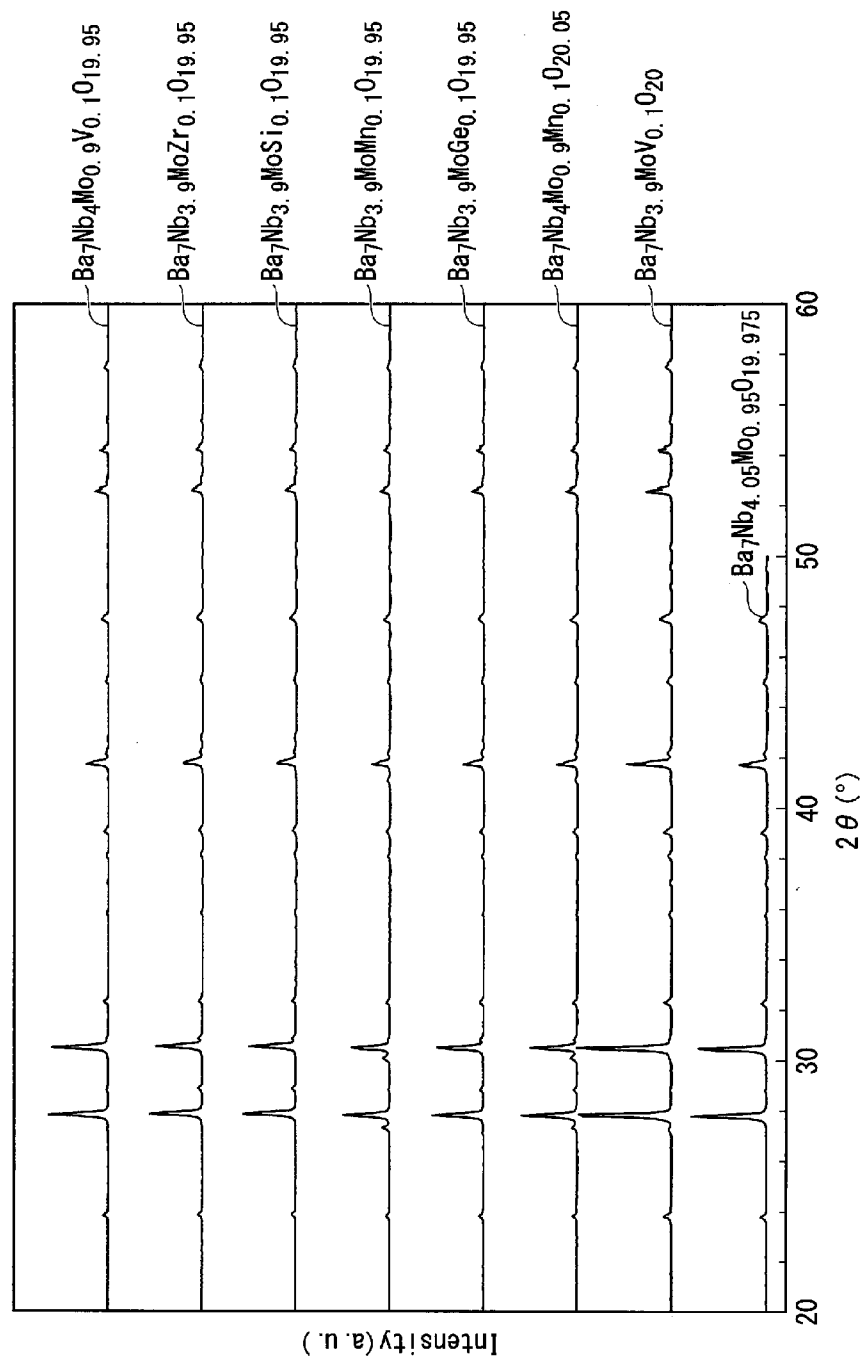
[図39]



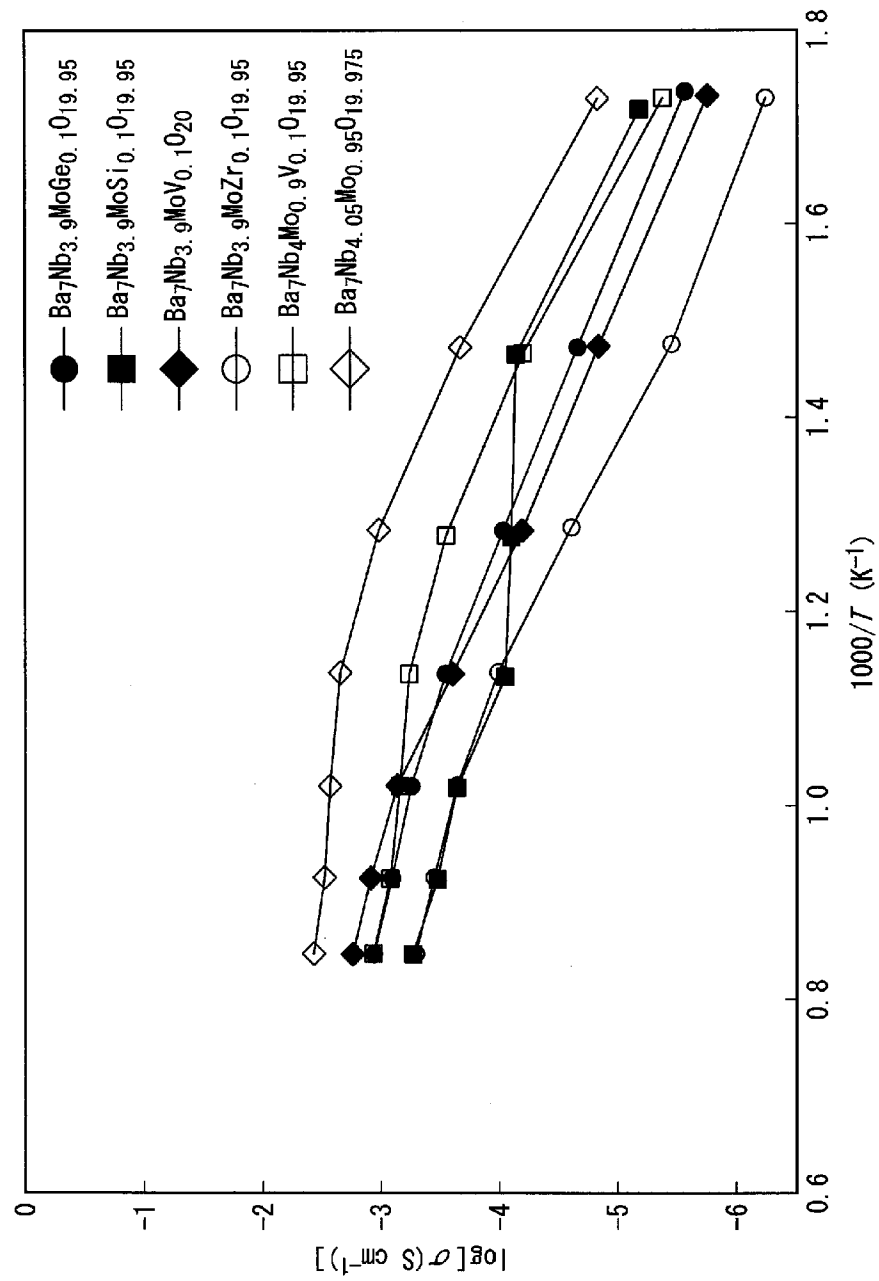
[図40]



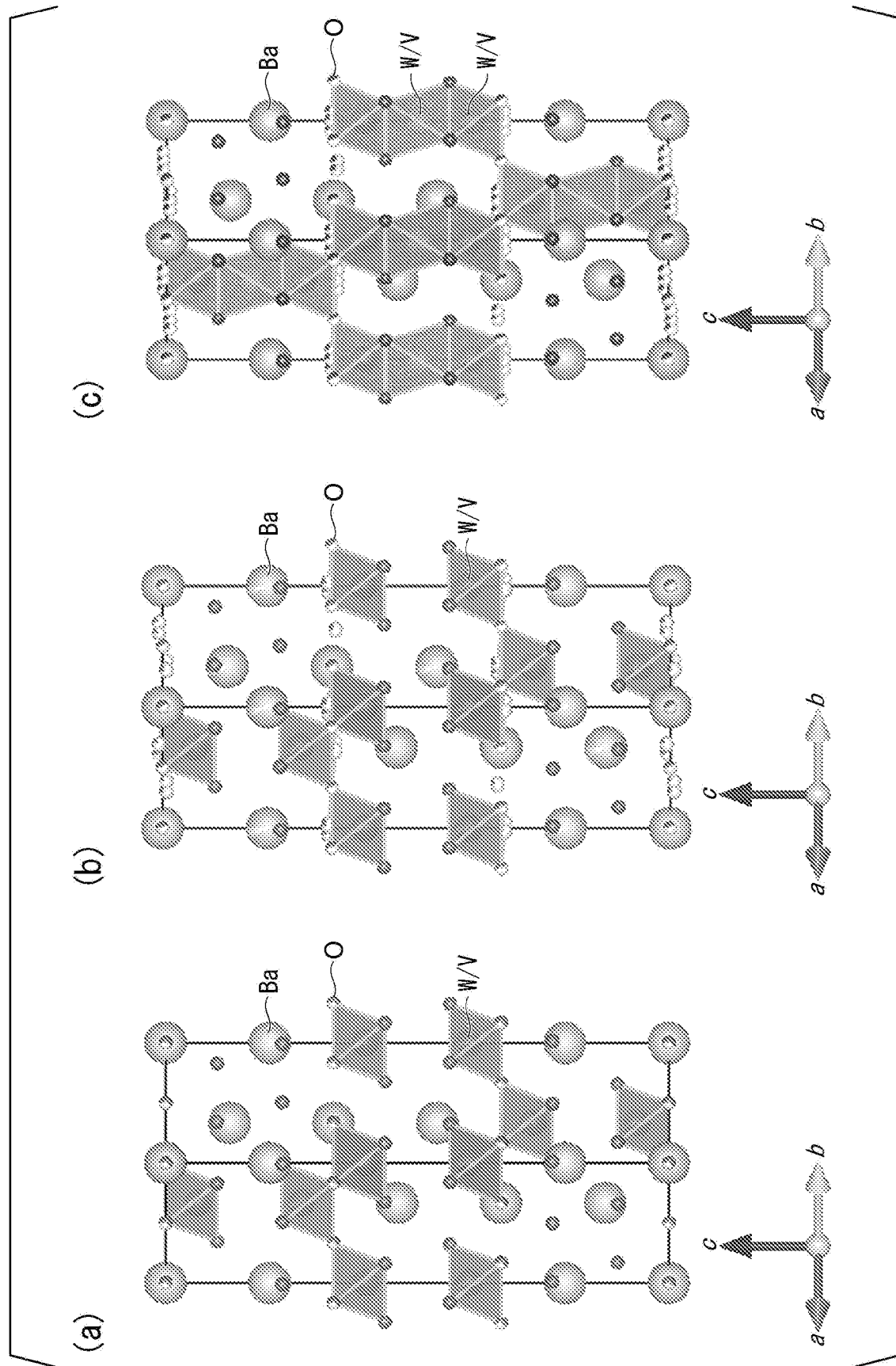
[図41]



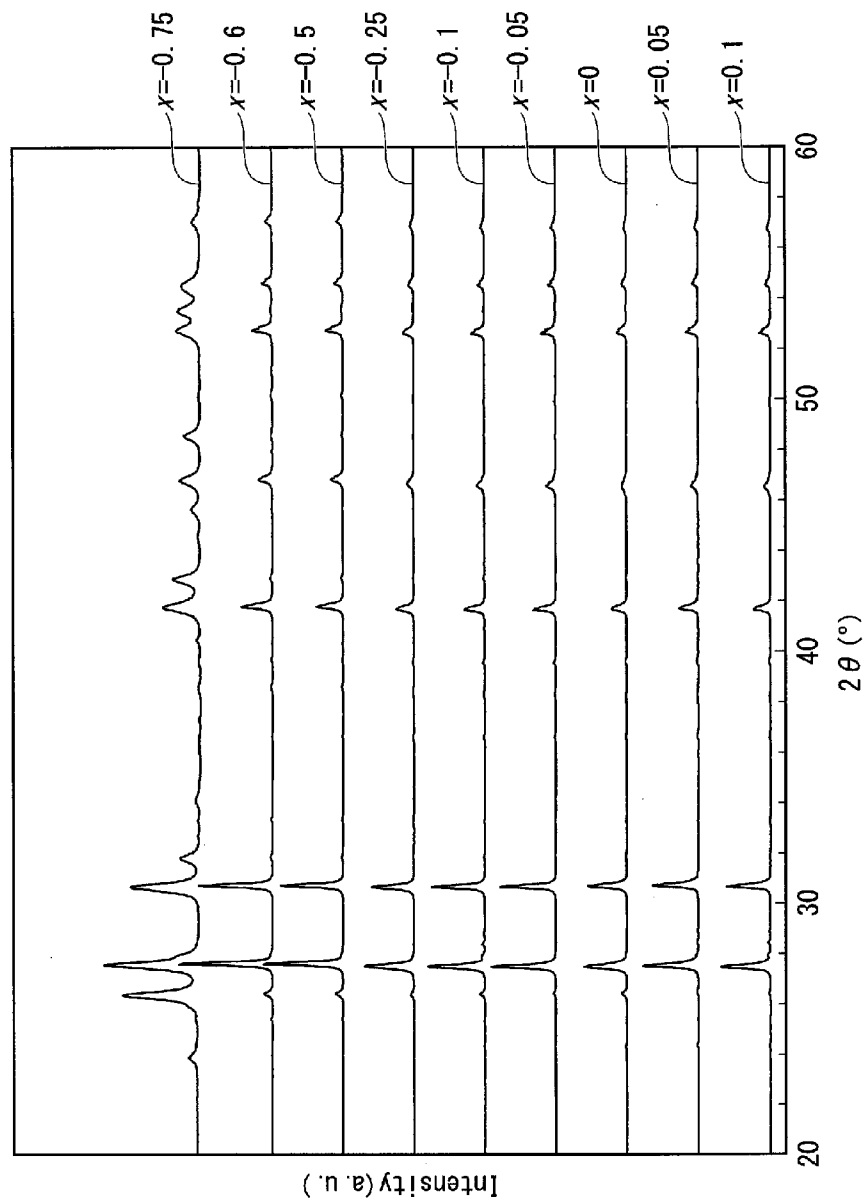
[図42]



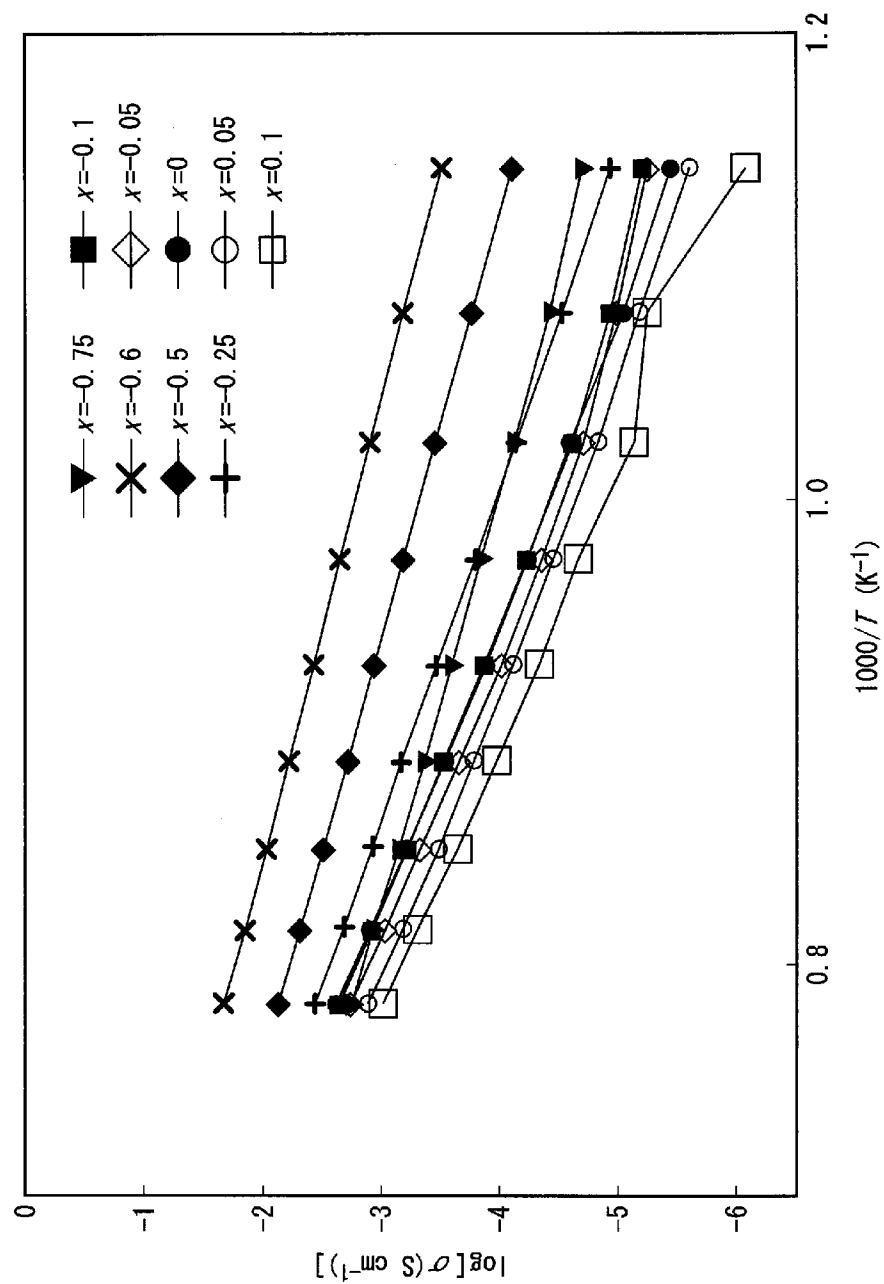
[図43]



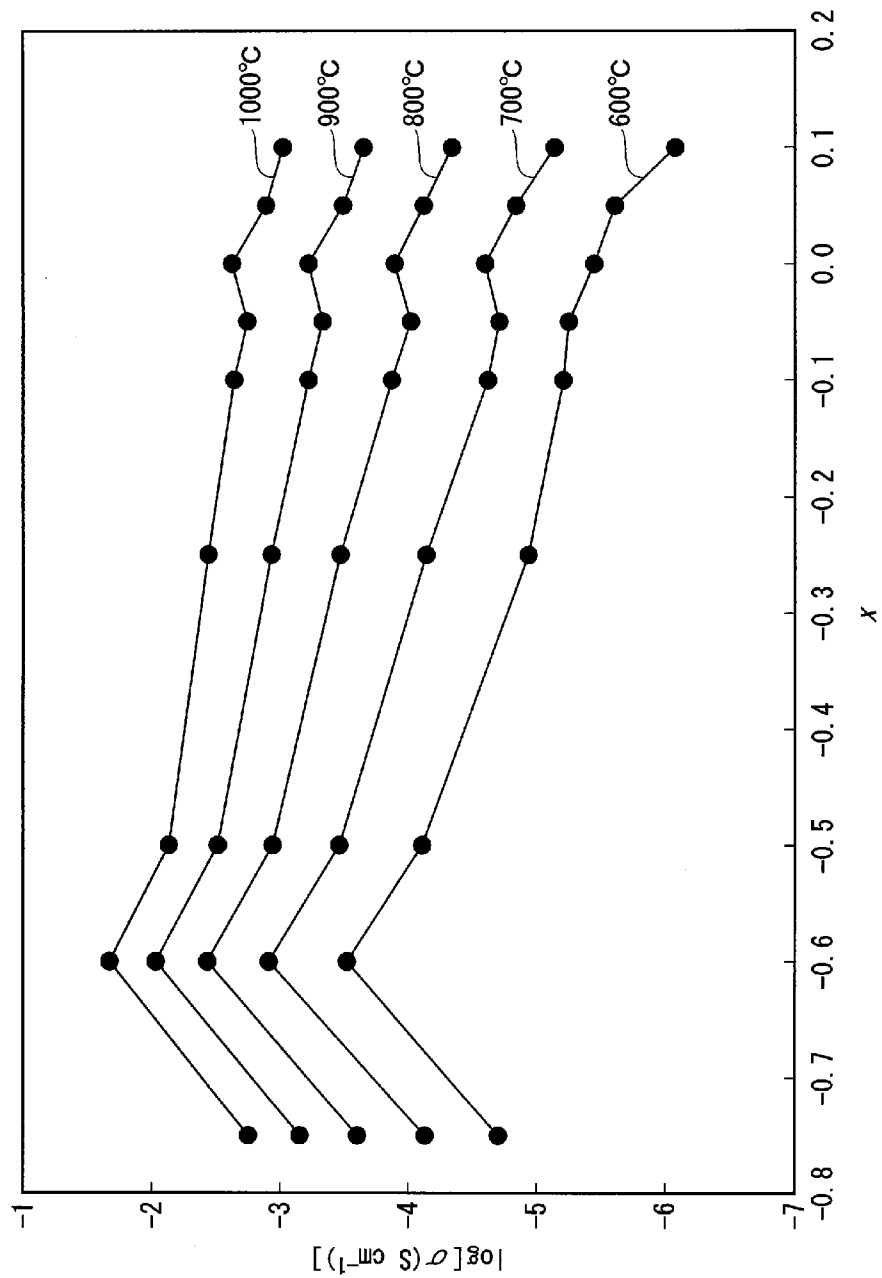
[図44]



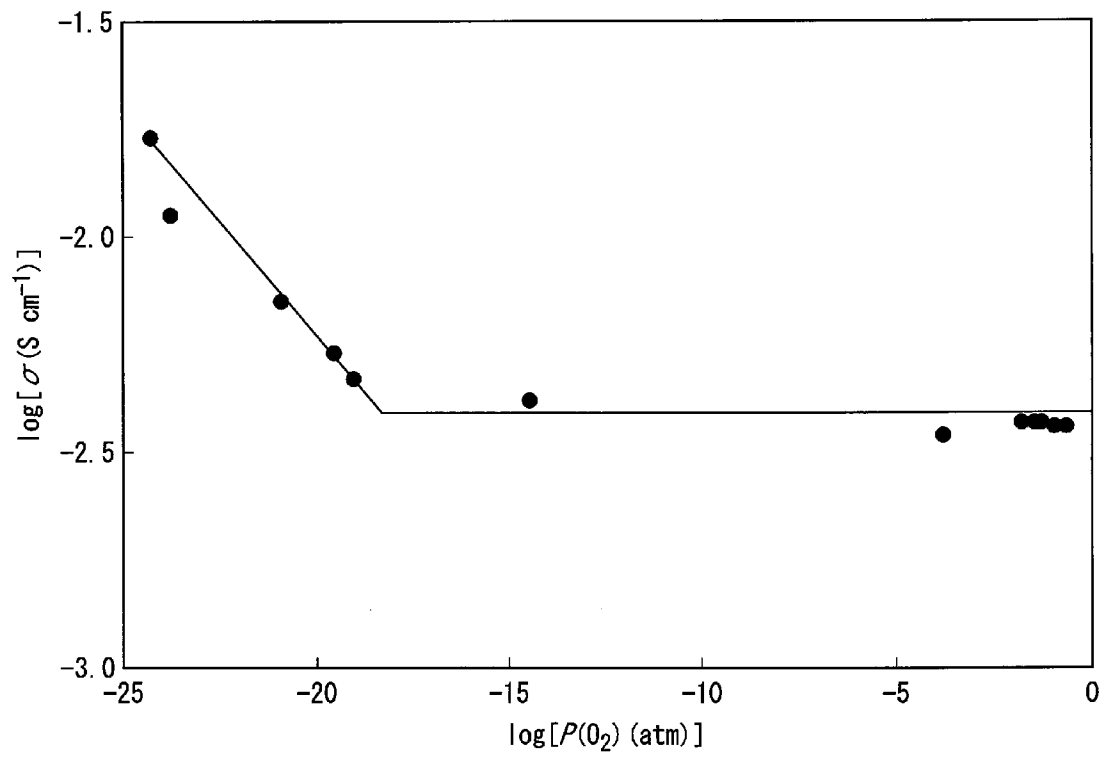
[図45]



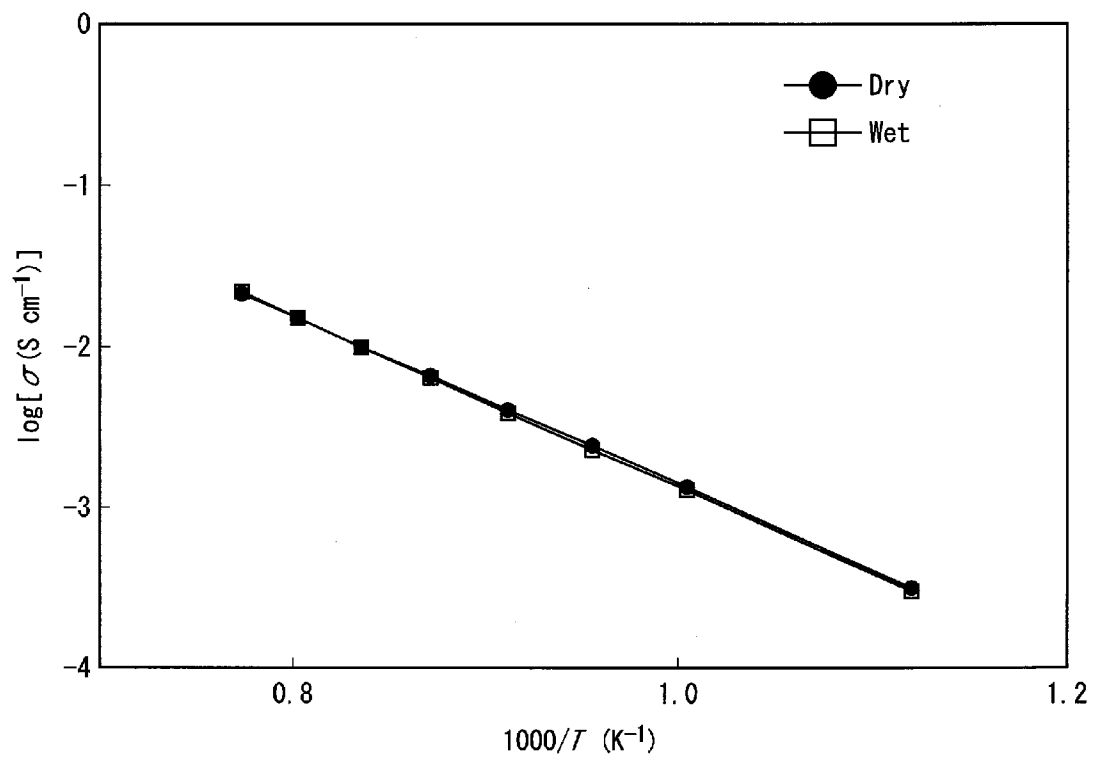
[図46]



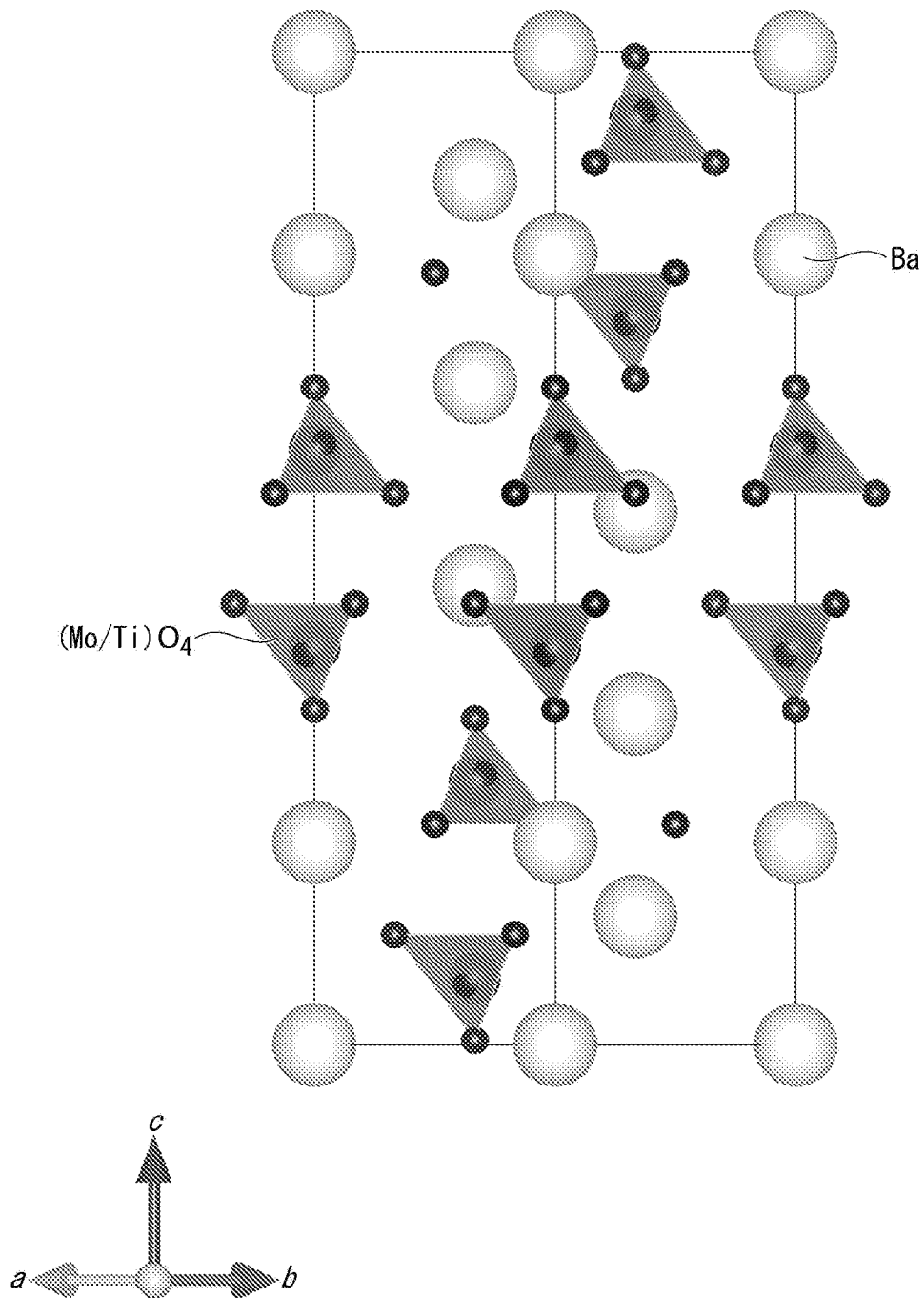
[図47]



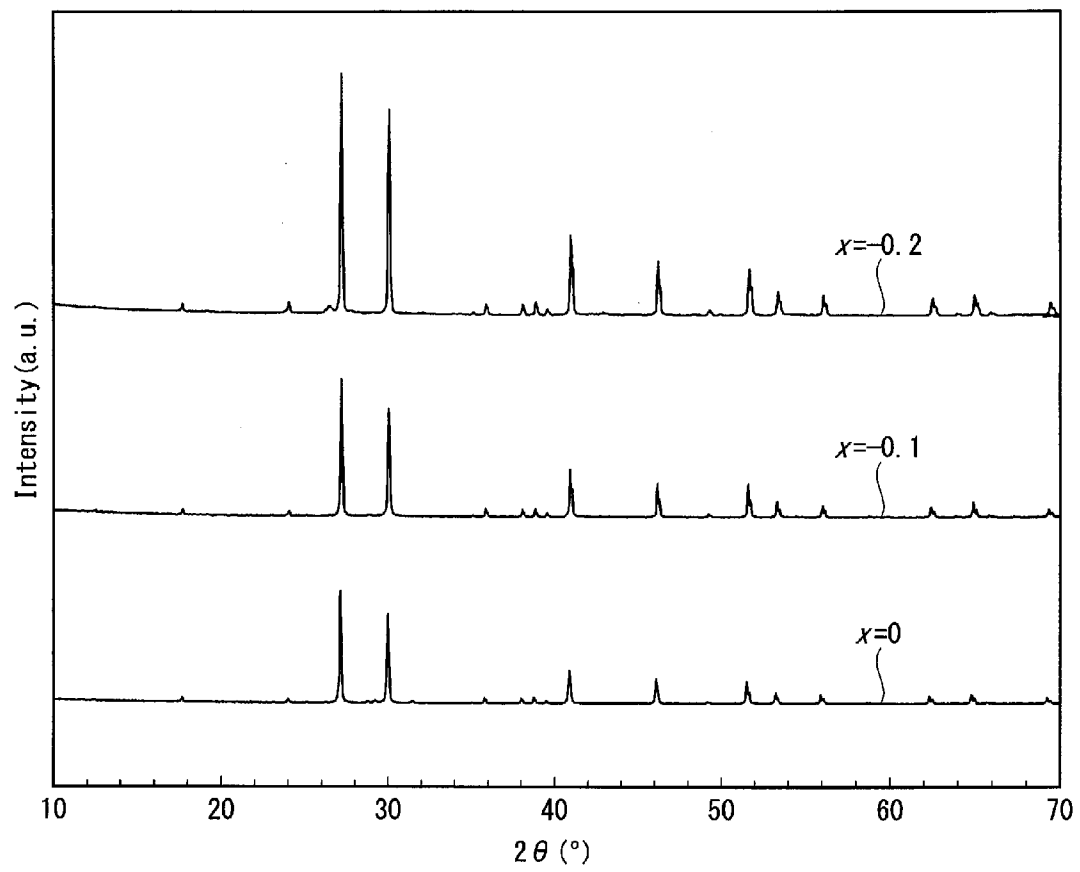
[図48]



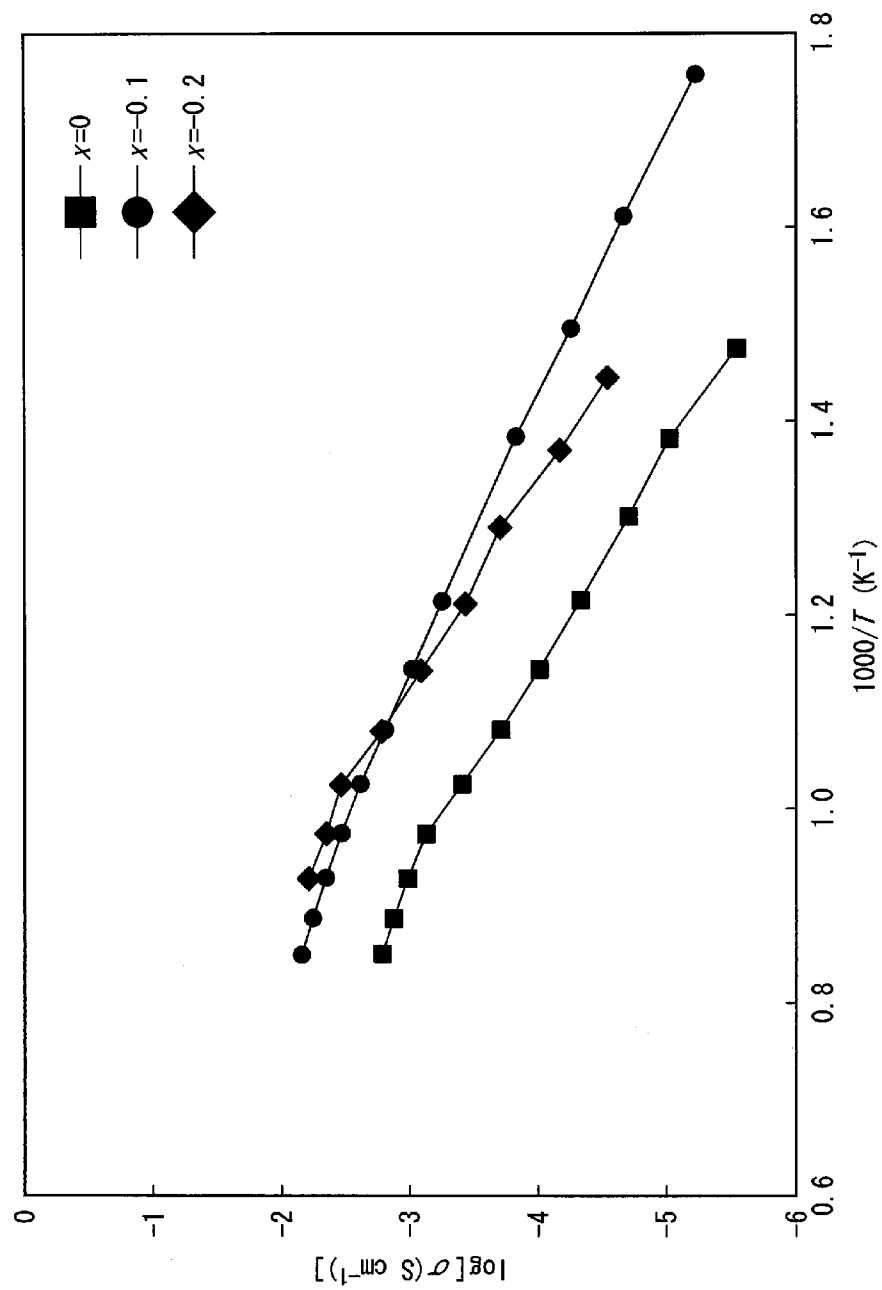
[図49]



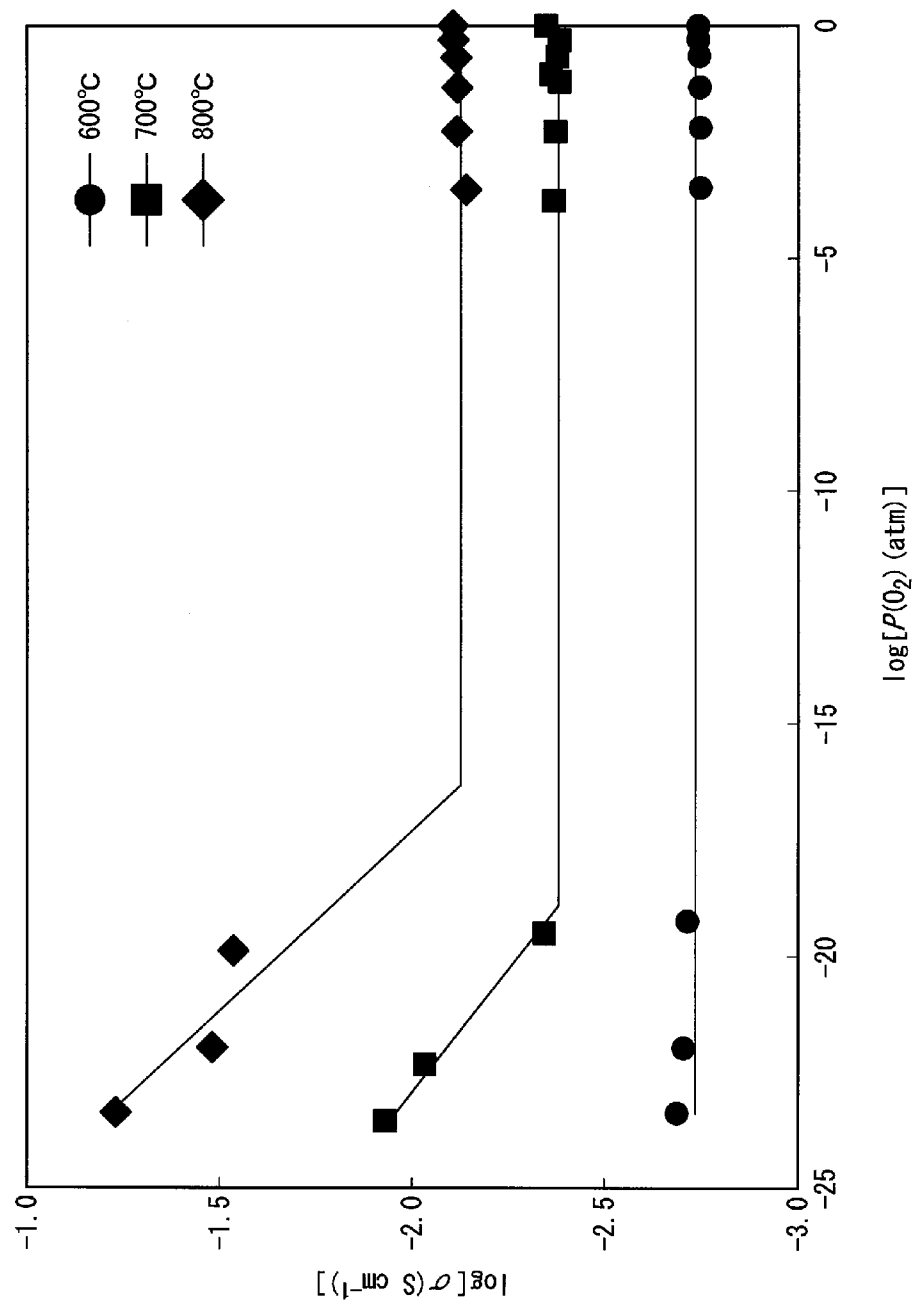
[図50]



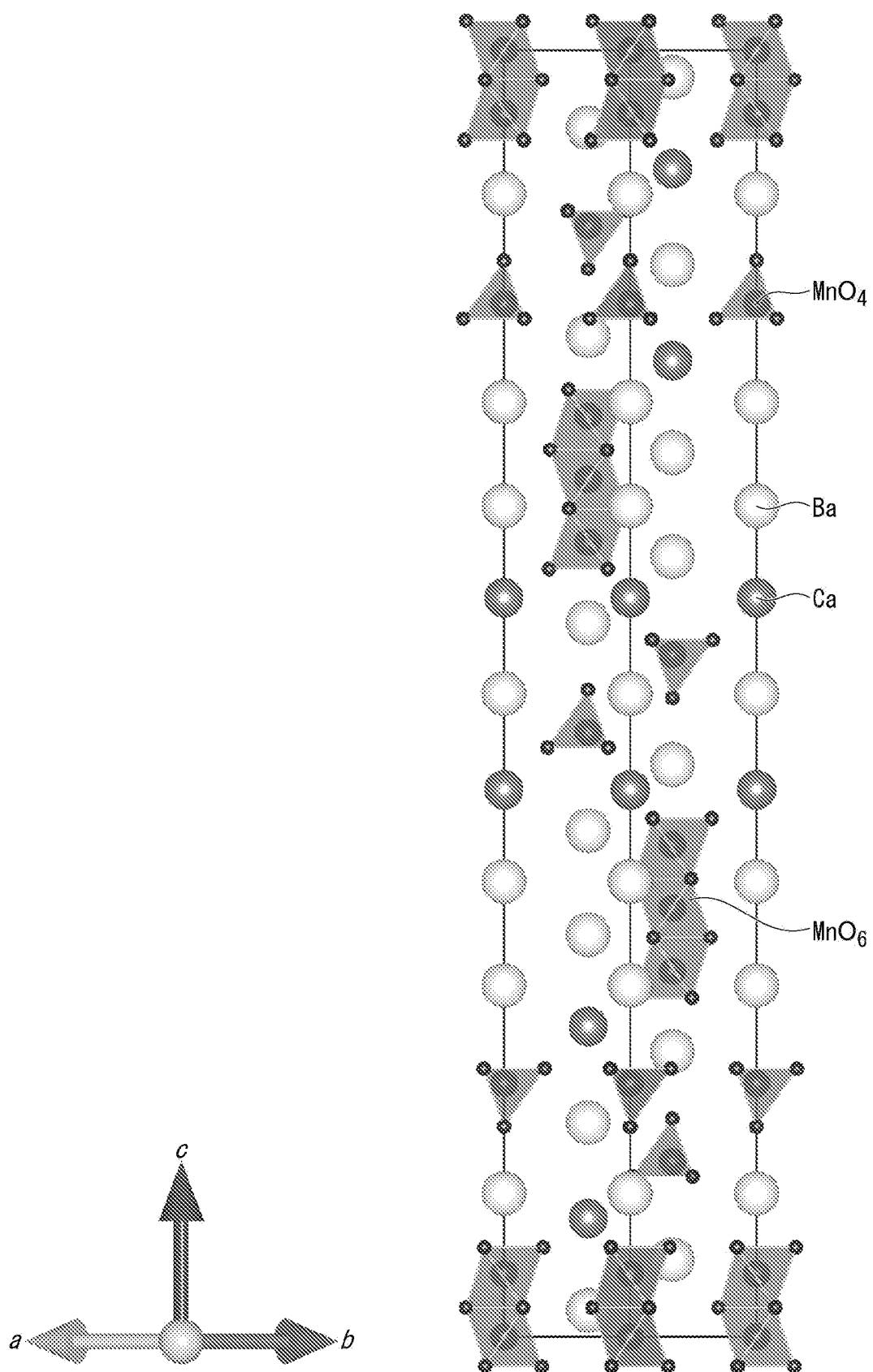
[図51]



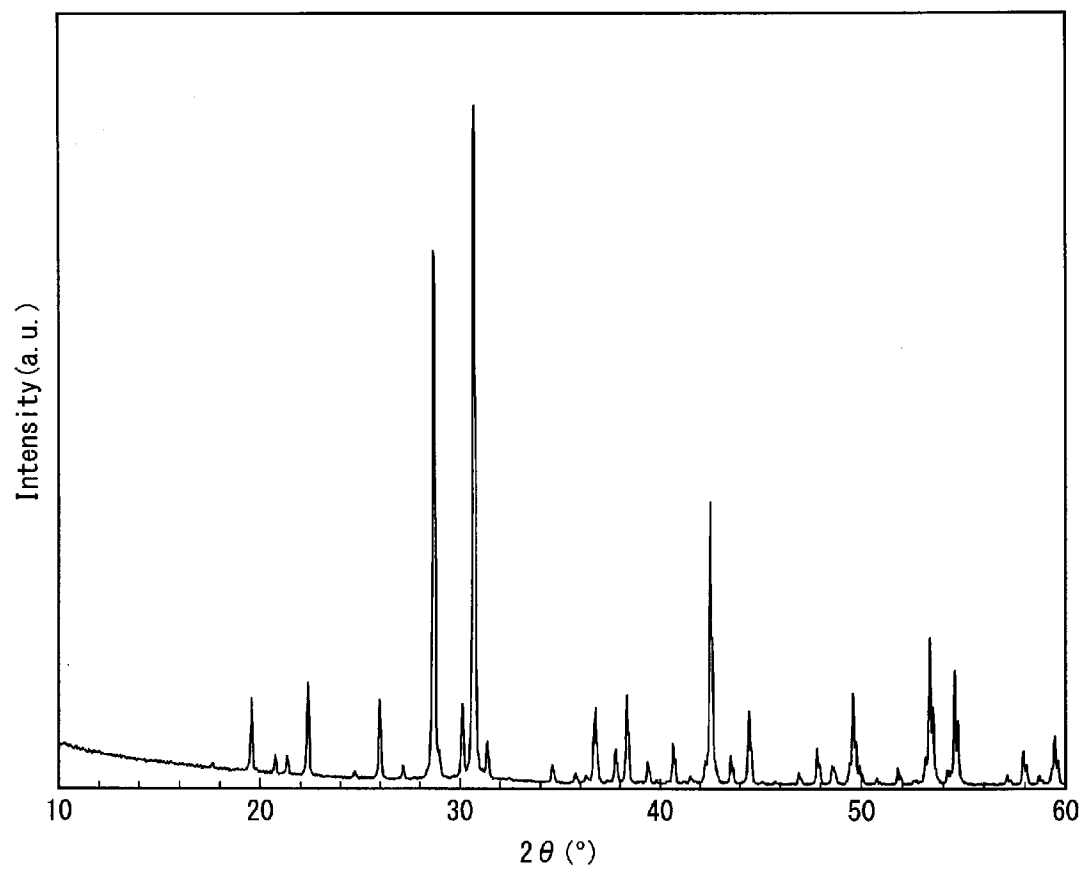
[図52]



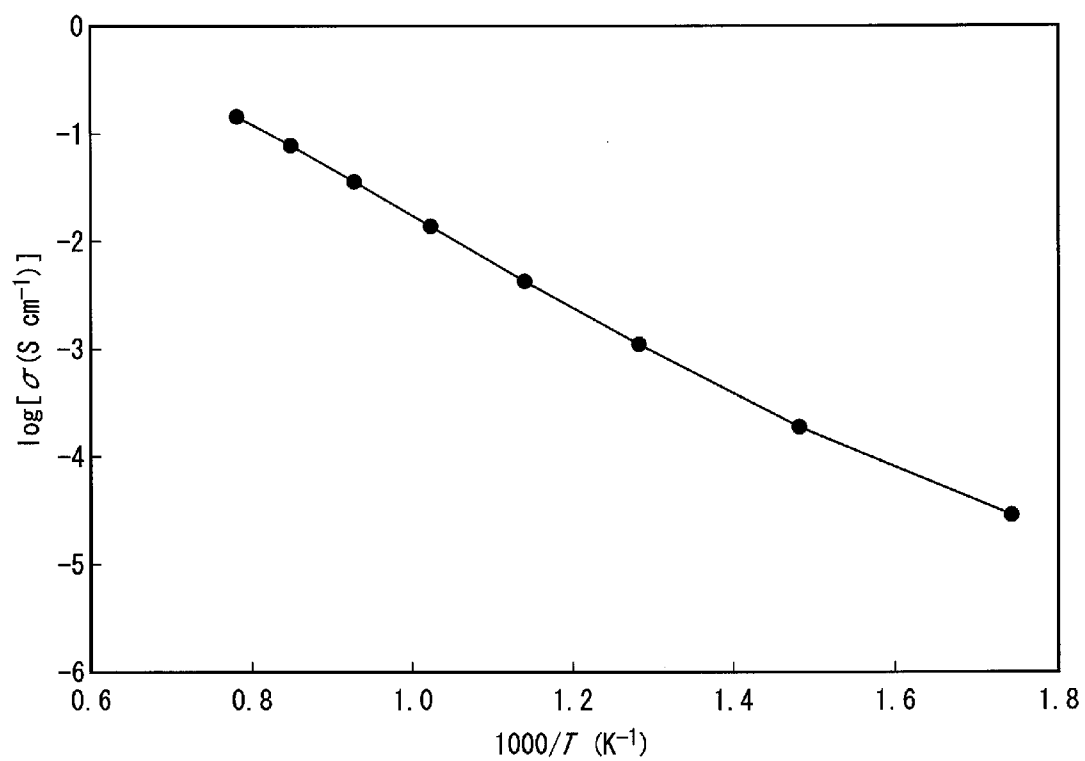
[図53]



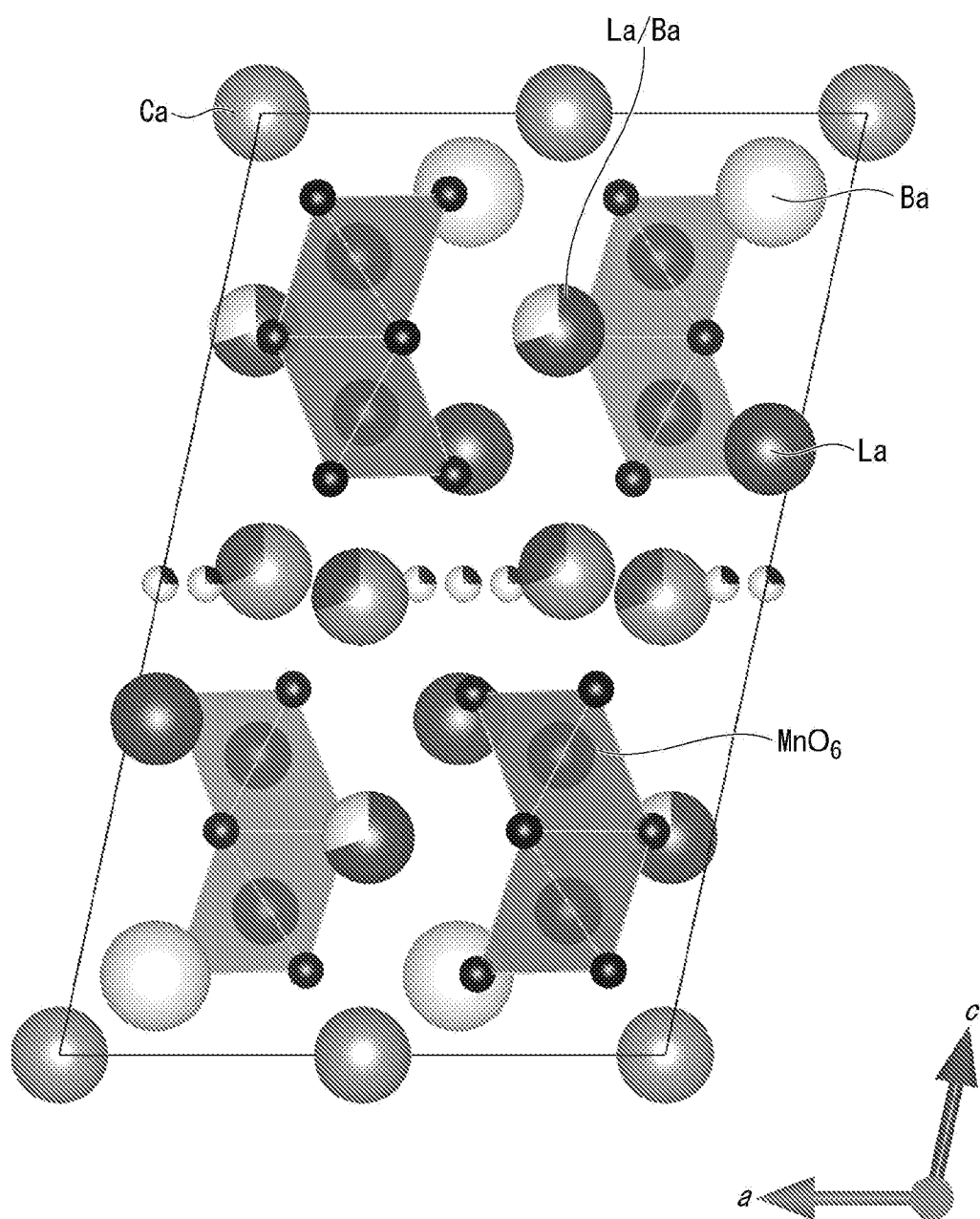
[図54]



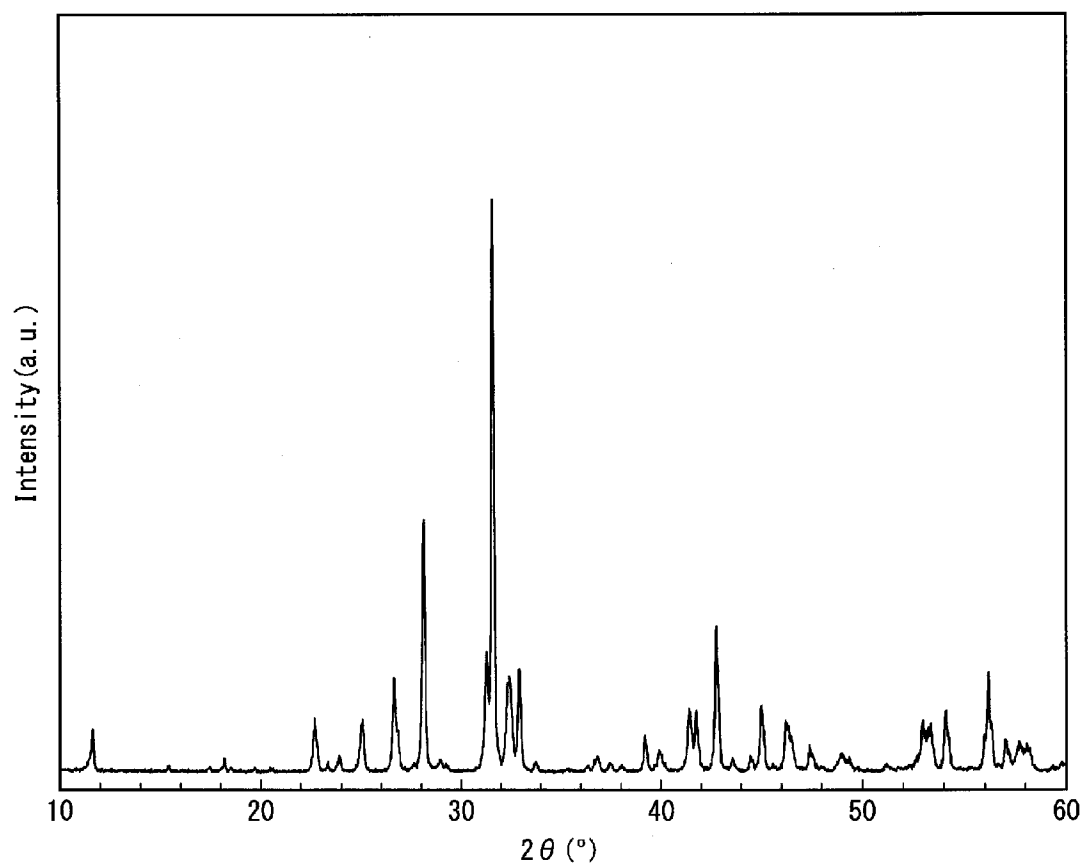
[図55]



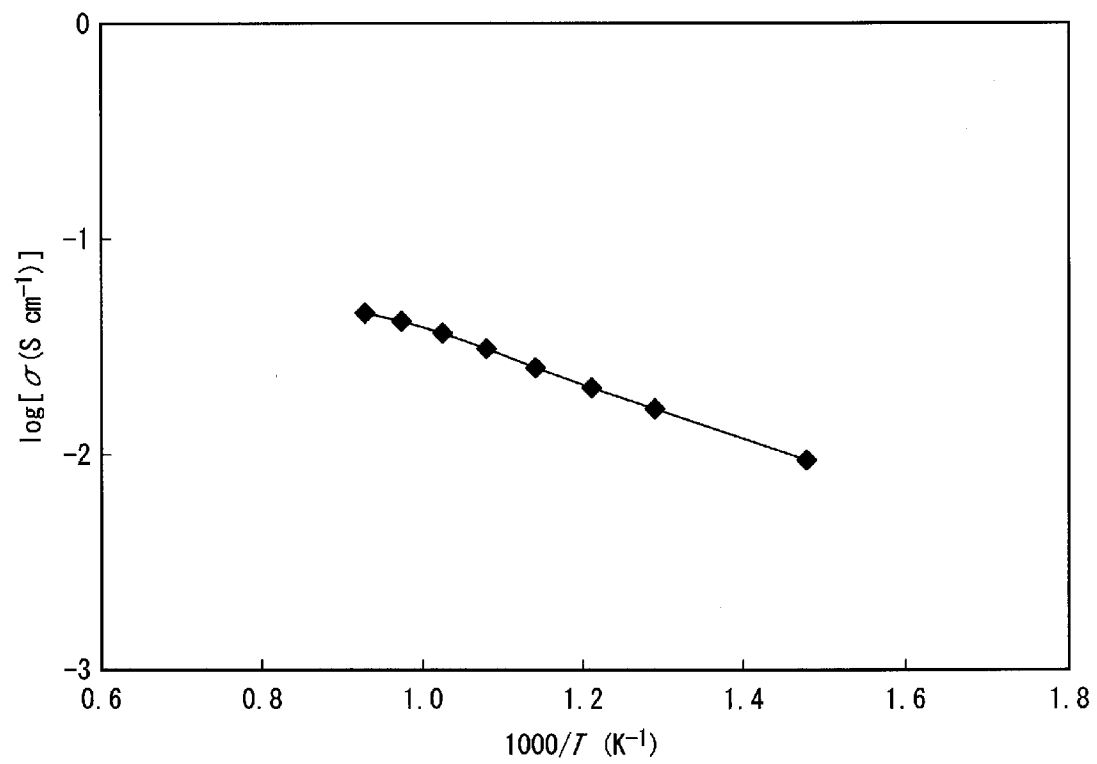
[図56]



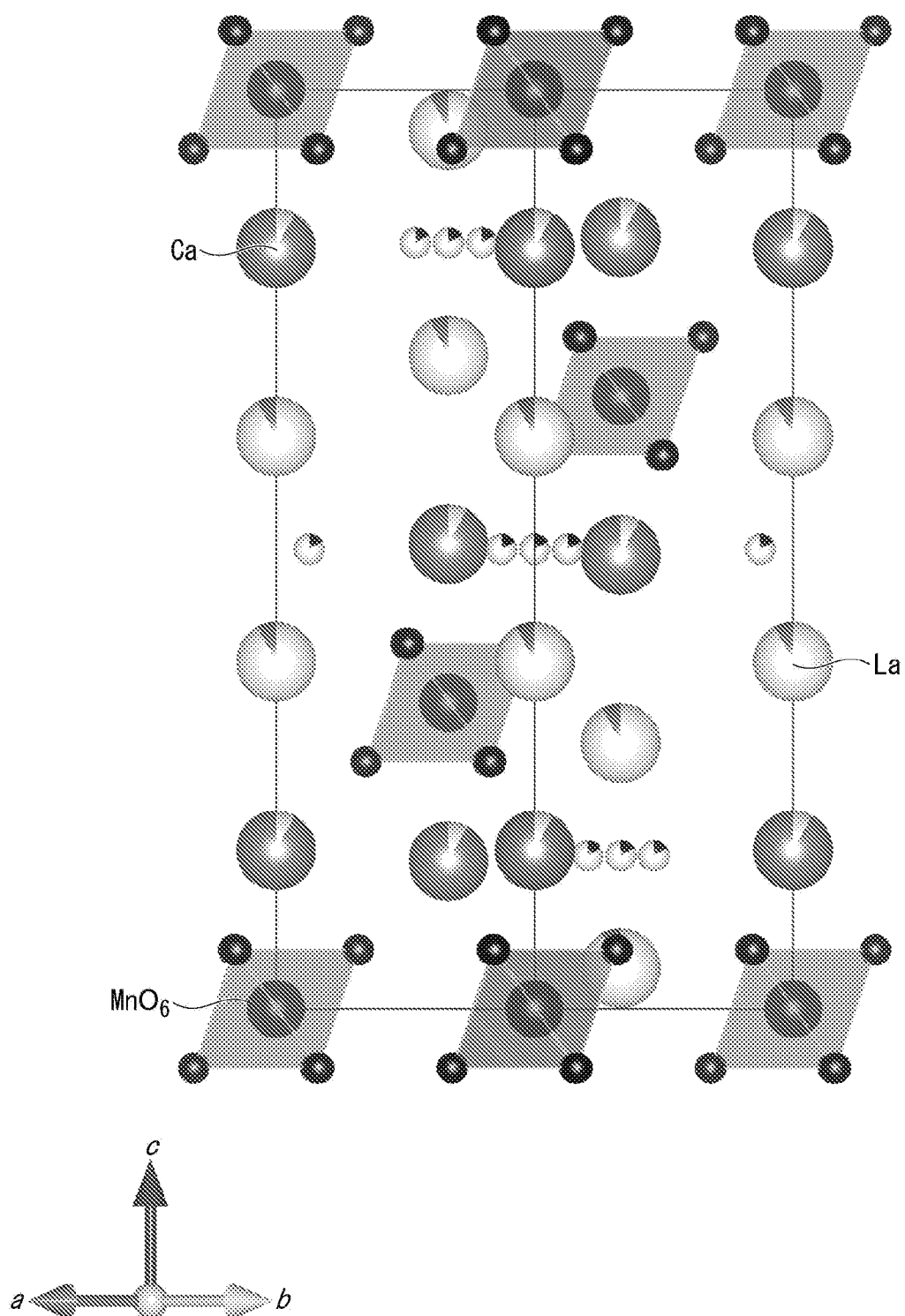
[図57]



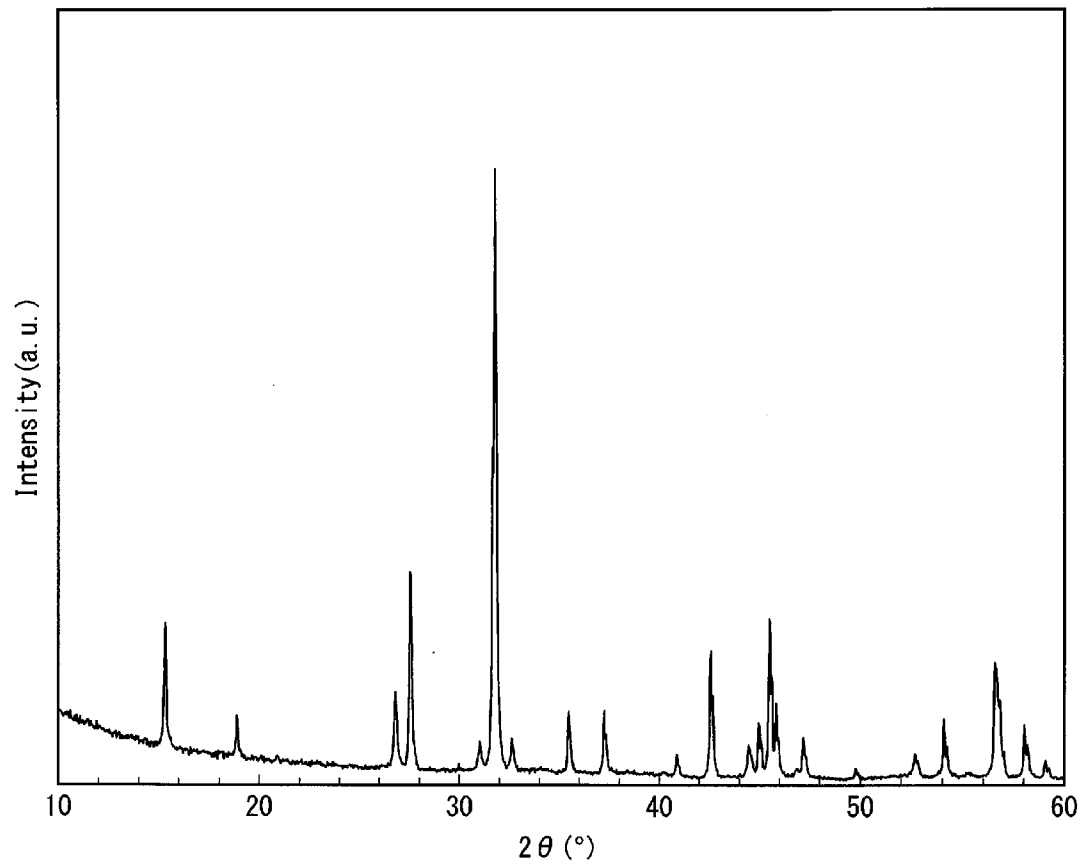
[図58]



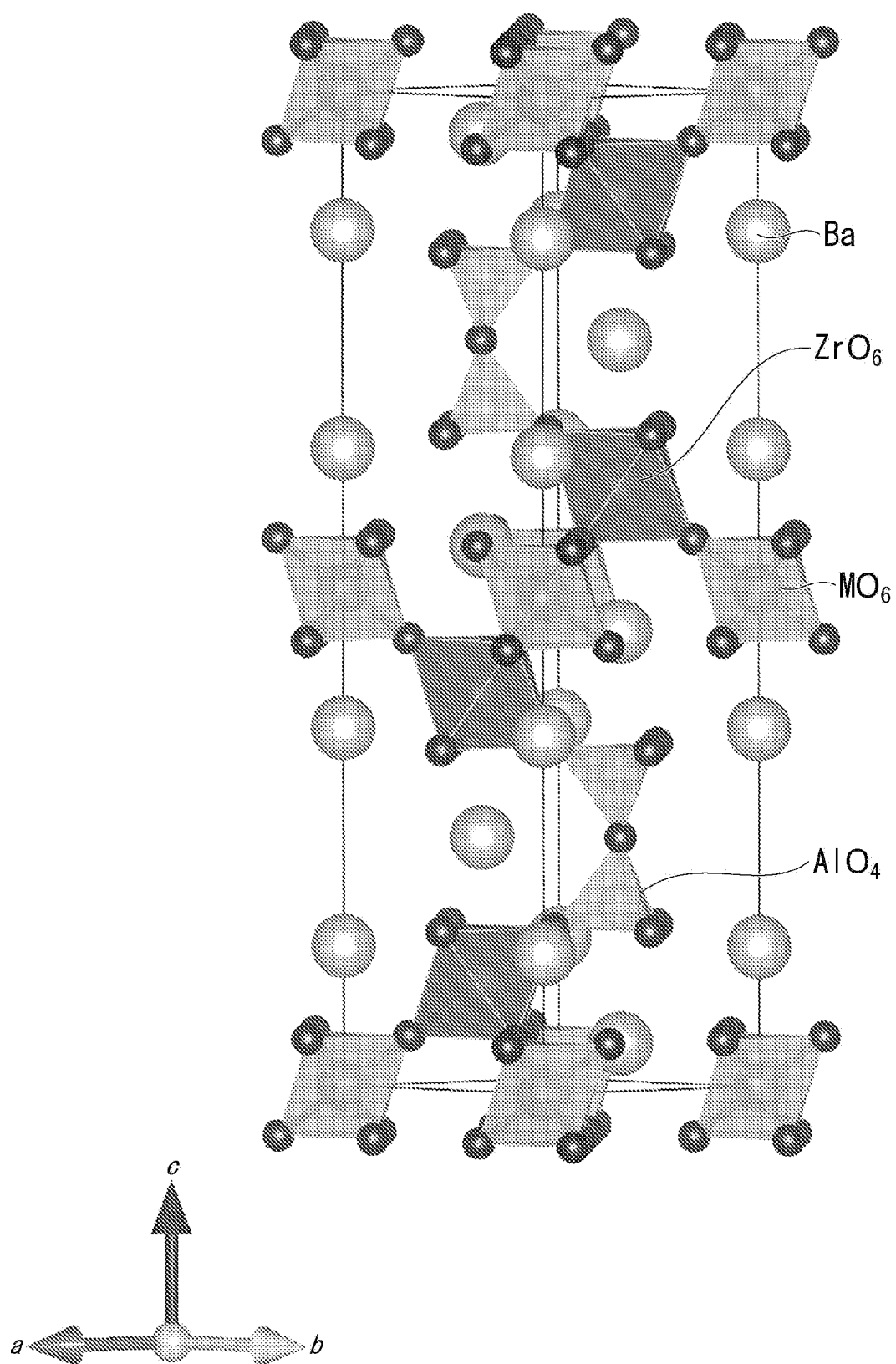
[図59]



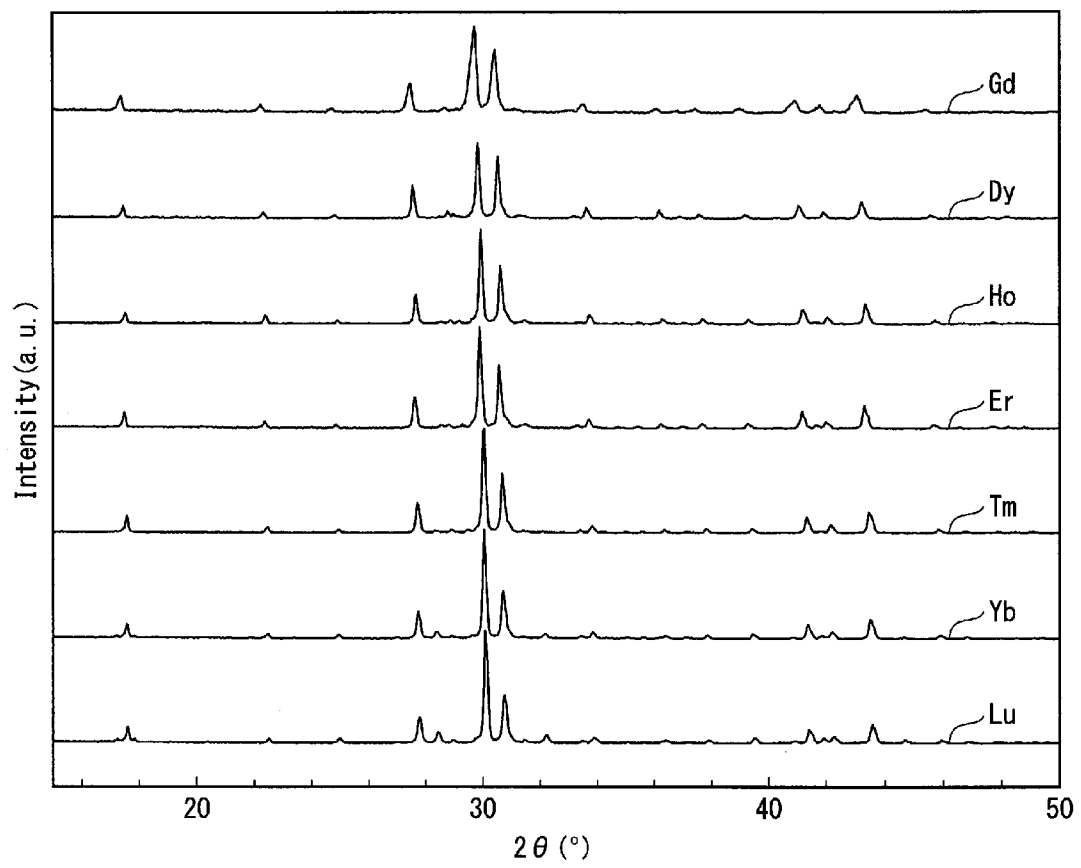
[図60]



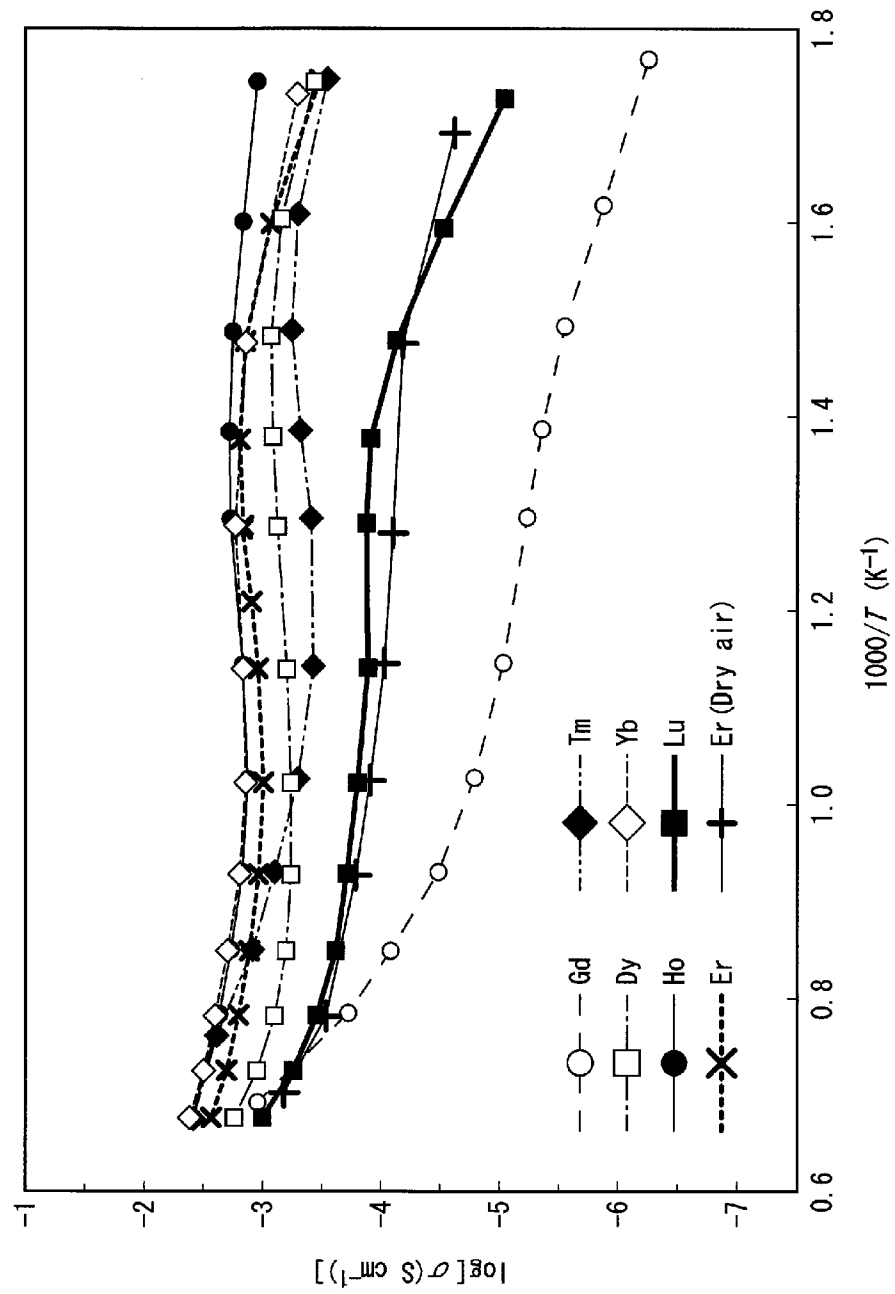
[図61]



[図62]



[図63]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; C01B 33/24(2006.01)i; C01G 39/00(2006.01)i; C01G 41/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C01G 55/00(2006.01)i; C01G 56/00(2006.01)i; C01G 49/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; C04B3 5/01(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1246(2016.01)i

FI: H01M8/12 101; C04B35/01; H01M8/1246; H01B1/06 A; H01B1/08; C01G39/00 Z; C01G41/00 A; C01G51/00 A; C01G55/00; C01G53/00 A; C01G56/00; C01G49/00 C; C01B25/45 D; C01B33/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; H01M4/86-4/98; H01B1/00-1/24; C01G49/00-49/08; C04B35/00-35/22; C04B35/447-35/457; C04B35/547-35/632; C01G25/00-47/00; C01G49/10-99/00; C01B25/00-25/46; C01B33/20-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FLOROS, N. et al., "The n=2 Member of the New Layered Structural Family Ba _{5+n} Ca ₂ Mn _{3+n} O _{3n+14} Derived from the Hexagonal Perovskite:Ba ₇ Ca ₂ Mn ₅ O ₂₀ ", Journal of Solid State Chemistry, vol. 168, pp. 11-17, description of pp. 11-17	3, 5-6, 8-10
Y	description of pp. 11-17	11-15
A	entire text, all drawings	1-2, 4, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April 2020 (01.04.2020)

Date of mailing of the international search report
14 April 2020 (14.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-519191 A (THE UNIVERSITY OF HOUSTON SYSTEM) 14.05.2009 (2009-05-14) paragraph [0015]	11-15
A	entire text, all drawings	1-10
A	JP 2003-146754 A (TDK CORPORATION) 21.05.2003 (2003-05-21) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2012-528438 A (THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL) 12.11.2012 (2012-11-12) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2015-041597 A (AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 02.03.2015 (2015-03-02) entire text, all drawings	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002552

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-519191 A	14 May 2009	US 2010/0291471 A1 paragraph [0020]	
JP 2003-146754 A	21 May 2003	(Family: none)	
JP 2012-528438 A	12 Nov. 2012	US 2012/0135331 A1 the whole document	
JP 2015-041597 A	02 Mar. 2015	US 2015/0053898 A1 the whole document	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 25/45(2006.01)i; C01B 33/24(2006.01)i; C01G 39/00(2006.01)i; C01G 41/00(2006.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; C01G 55/00(2006.01)i; C01G 56/00(2006.01)i; C01G 49/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; C04B 35/01(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1246(2016.01)i FI: H01M8/12 101; C04B35/01; H01M8/1246; H01B1/06 A; H01B1/08; C01G39/00 Z; C01G41/00 A; C01G51/00 A; C01G55/00; C01G53/00 A; C01G56/00; C01G49/00 C; C01B25/45 D; C01B33/24																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; H01M4/86-4/98; H01B1/00-1/24; C01G49/00-49/08; C04B35/00-35/22; C04B35/447-35/457; C04B35/547-35/632; C01G25/00-47/00; C01G49/10-99/00; C01B25/00-25/46; C01B33/20-39/54 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Science Direct			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>N.Floros et al., The n=2 Member of the New Layered Structural Family Ba_{5+n}Ca₂Mn_{3+n}O_{3n+14} Derived from the Hexagonal Perovskite:Ba₇Ca₂Mn₅O₂₀, Journal of Solid State Chemistry, vol.168, p.11-17 11-17頁の記載</td> <td>3,5-6,8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>11-17頁の記載</td> <td>11-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文、全図</td> <td>1-2,4,7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-519191 A (ザ・ユニバーシティー・オブ・ヒューストン・システム) 14.05.2009 (2009-05-14) 段落[0015]</td> <td>11-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文、全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003-146754 A (ティーディーケー株式会社) 21.05.2003 (2003-05-21) 全文、全図</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	N.Floros et al., The n=2 Member of the New Layered Structural Family Ba _{5+n} Ca ₂ Mn _{3+n} O _{3n+14} Derived from the Hexagonal Perovskite:Ba ₇ Ca ₂ Mn ₅ O ₂₀ , Journal of Solid State Chemistry, vol.168, p.11-17 11-17頁の記載	3,5-6,8-10	Y	11-17頁の記載	11-15	A	全文、全図	1-2,4,7	Y	JP 2009-519191 A (ザ・ユニバーシティー・オブ・ヒューストン・システム) 14.05.2009 (2009-05-14) 段落[0015]	11-15	A	全文、全図	1-10	A	JP 2003-146754 A (ティーディーケー株式会社) 21.05.2003 (2003-05-21) 全文、全図	1-15
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	N.Floros et al., The n=2 Member of the New Layered Structural Family Ba _{5+n} Ca ₂ Mn _{3+n} O _{3n+14} Derived from the Hexagonal Perovskite:Ba ₇ Ca ₂ Mn ₅ O ₂₀ , Journal of Solid State Chemistry, vol.168, p.11-17 11-17頁の記載	3,5-6,8-10																					
Y	11-17頁の記載	11-15																					
A	全文、全図	1-2,4,7																					
Y	JP 2009-519191 A (ザ・ユニバーシティー・オブ・ヒューストン・システム) 14.05.2009 (2009-05-14) 段落[0015]	11-15																					
A	全文、全図	1-10																					
A	JP 2003-146754 A (ティーディーケー株式会社) 21.05.2003 (2003-05-21) 全文、全図	1-15																					
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 01.04.2020		国際調査報告の発送日 14.04.2020																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 太田 一平 4X 3841 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-528438 A (ザ ユニバーシティ オブ リバプール) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 全文、全図	1-15
A	JP 2015-041597 A (A G Cセイミケミカル株式会社) 02.03.2015 (2015 - 03 - 02) 全文、全図	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002552

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-519191	A	14.05.2009	US 2010/0291471 A1 段落[0020]	
JP	2003-146754	A	21.05.2003	(ファミリーなし)	
JP	2012-528438	A	12.11.2012	US 2012/0135331 A1 the whole document	
JP	2015-041597	A	02.03.2015	US 2015/0053898 A1 the whole document	