

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6819638号
(P6819638)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(51) Int. Cl.	F I
CO4B 35/453 (2006.01)	CO4B 35/453
HO1M 8/1246 (2016.01)	HO1M 8/1246
HO1M 8/1253 (2016.01)	HO1M 8/1253
HO1B 1/08 (2006.01)	HO1B 1/08
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06
	A
	請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

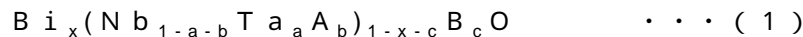
(21) 出願番号	特願2018-52848 (P2018-52848)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成30年3月20日 (2018. 3. 20)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2019-163193 (P2019-163193A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	令和1年9月26日 (2019. 9. 26)	(74) 代理人	100110227
審査請求日	令和1年7月4日 (2019. 7. 4)		弁理士 畠山 文夫
		(72) 発明者	松原 賢東
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	鈴木 彰敏
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	田島 伸
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物イオン伝導体及び電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

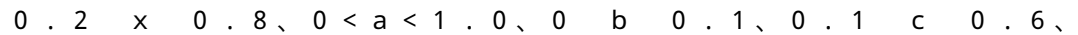
次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

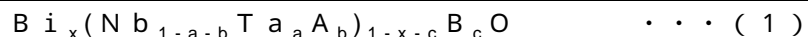
Bは、1種又は2種以上の第2族元素、



は、電気的中性が保たれる値。

【請求項2】

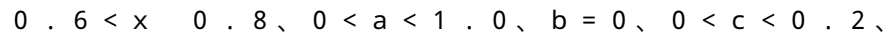
次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

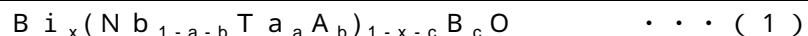
Bは、1種又は2種以上の第2族元素、



は、電気的中性が保たれる値。

【請求項3】

次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

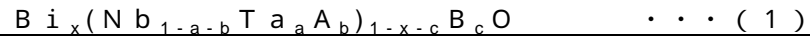
Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0.4 < x \leq 0.6$ 、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $b = 0$ 、 $0 < c < 0.4$ 、

は、電気的中性が保たれる値。

【請求項4】

次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

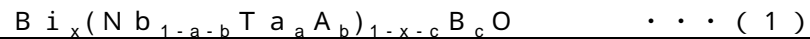
Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0.2 < x \leq 0.4$ 、 $0.2 < a \leq 0.8$ 、 $b = 0$ 、 $0.3 < c \leq 0.5$ 、

は、電気的中性が保たれる値。

【請求項5】

次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < a \leq 0.8$ 、 $b = 0$ 、 $0.4 < c < 0.72$ 、

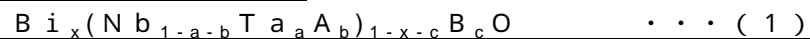
は、電気的中性が保たれる値。

【請求項6】

蛍石型構造を備えている請求項1又は2に記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項7】

次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなり、Bi層状化合物構造を備えている酸化物イオン伝導体。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0.4 < x \leq 0.44$ 、 $0 < a \leq 0.8$ 、 $0 < b \leq 0.04$ 、 $c = 0.2$ 、

は、電気的中性が保たれる値。

【請求項8】

700におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1から7までのいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項9】

700以下におけるイオン伝導度が8mol%の Y_2O_3 を含む ZrO_2 のそれより大きい請求項1から8までのいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体。

【請求項10】

請求項1から9までのいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体を用いた電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物イオン伝導体及び電気化学デバイスに関し、さらに詳しくは、一般式： $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}B_cO$ で表される組成を備えた新規な酸化物イオン伝導体、及びこれを用いた電気化学デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

「酸化物イオン伝導体」とは、酸化物イオン(O^{2-})が固体中を優先的に拡散する材料

10

20

30

40

50

をいう。酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池（SOFC）、酸素ガスセンサ、電気化学反応を用いた排ガス浄化用素子などの電気化学デバイスの固体電解質として利用されている。現在、酸化物イオン伝導体として、 Y_2O_3 を8mol%程度添加したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）が広く用いられている。

【0003】

YSZは、高温（700以上）で $10^{-2} S/cm$ 以上の高い酸化物イオン伝導度を示し（非特許文献1）、1000付近の作動温度で使用されている。しかし、周辺部材の劣化抑制やエネルギー利用効率向上の観点から、電気化学デバイスの作動温度を低温化させることが求められている。特に、300から500の中温領域において、酸化物イオン伝導度の高い材料が求められている。

10

【0004】

低温でYSZ以上のイオン伝導度を示す材料として、酸化ビスマスが古くから知られており、酸化ビスマスと他の酸化物との多元系イオン導電体の研究例も多い（例えば、非特許文献2参照）。純粋な酸化ビスマスは、温度上昇に伴い逐次相転移するが、高温相（蛍石型構造）において高いイオン伝導度を示す。少量（<20at%）の希土類元素やNb、Wなどが相転移温度の低温化に有効であり、その結果、高いイオン伝導度が実現されている。Nbと希土類元素を組み合わせた場合には、特に高いイオン伝導度が実現されている。しかし、希土類元素はコストが高いため、より安価な元素への代替が好ましい。

【0005】

また、アルカリ土類金属元素をドーピングした系では、蛍石型構造とは異なる結晶構造が安定化するが、高いイオン伝導度が実現されている。

20

一方、ビスマスがより少ない組成でも、例えば、 $Bi_4V_2O_{11}$ （Bi67%含有）などでは、アクセプタードーピングにより高いイオン伝導度が実現されている（非特許文献3参照）。但し、酸化ビスマスが多い組成では、耐還元性や安定性に問題がある。酸化ビスマスの含有量が少なくなるにつれて、安定性は増すが、イオン伝導度は低下する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】P. J. Gellings and H. Bouwmeester, Handbook of solid state electrochemistry (CRC press, 1997), pp. 196

30

【非特許文献2】Solid State Ionics 89(1996)179

【非特許文献3】Journal of Power Sources, 339(2017)103

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、低温において作動させることが可能な、新規な酸化物イオン伝導体を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、700以下におけるイオン伝導度がYSZより高い、新規な酸化物イオン伝導体を提供することにある。

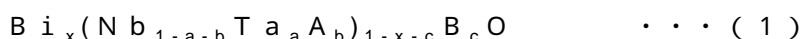
さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、このような酸化物イオン伝導体を用いた電気化学デバイスを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために本発明に係る酸化物イオン伝導体は、次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる。



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0 < x < 0.8$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.8$ 、

50

は、電気的中性が保たれる値。

【0009】

本発明に係る電気化学デバイスは、本発明に係る酸化物イオン伝導体を用いたことを要旨とする。

【発明の効果】

【0010】

Bi含有量が多い組成($x = 0.8$)を持つBi系酸化物に対して、Caなどの第2族元素をドーピングすると、結晶構造が斜方晶に変化することが知られている。このような第2元素を含むBi系酸化物に対して、僅かなTa及び/又はNbをさらにドーピングすると、イオン伝導に有利な蛍石型構造が安定化する。

10

Nb及びTaは、ドナーイオンであるため、酸素欠陥を減らしてイオン伝導度を低下させる。一方、第2族元素はアクセプターである。そのため、Nb及び/又はTaと第2族元素とを同時にドーピングすると、蛍石型構造を保ったまま、酸素欠陥量が増加し、イオン伝導度が向上する。

【0011】

さらに、Bi含有量が少ない組成($x = 0.4$)を持つBi系酸化物は、Bi層状化合物構造を取る場合がある。この場合でも、Ta、Nb、及び第2族元素を同時にドーピングし、かつ、Taの一部をZr、Gaなどの他の元素で置換すると、高いイオン伝導度が得られる。

【図面の簡単な説明】

20

【0012】

【図1】イットリア安定化ジルコニア(8mol% Y_2O_3)の700 °Cでのイオン伝導度である。

【図2】 $x = 0.8$ (Bi: 80at%)である $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}BcO$ の700 °Cにおけるイオン伝導度の組成依存性である。

【図3】 $x = 0.8$ (Bi: 80at%)である $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}BcO$ の600 °Cにおけるイオン伝導度の組成依存性である。

【0013】

【図4】 $x = 0.6$ (Bi: 60at%)である $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}BcO$ の700 °Cにおけるイオン伝導度の組成依存性である。

30

【図5】 $x = 0.4$ (Bi: 40at%)である $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}BcO$ の700 °Cにおけるイオン伝導度の組成依存性である。

【図6】 $x = 0.2$ (Bi: 20at%)である $Bi_x(Nb_{1-a-b}Ta_aA_b)_{1-x-c}BcO$ の700 °Cにおけるイオン伝導度の組成依存性である。

【発明を実施するための形態】

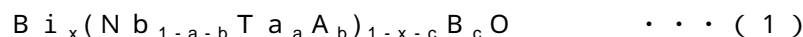
【0014】

以下に、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1. 酸化物イオン伝導体]

本発明に係る酸化物イオン伝導体は、次の式(1)で表される組成を有する酸化物からなる。

40



但し、

Aは、Ti、Zr、及びGaからなる群から選ばれるいずれか1以上の元素、

Bは、1種又は2種以上の第2族元素、

$0 < x < 0.8$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.8$ 、

は、電気的中性が保たれる値。

【0015】

[1.1. 結晶構造]

本発明に係る酸化物イオン伝導体は、その組成に応じて、蛍石型構造、Bi層状化合物構造などの結晶構造を取る。

50

本発明において、酸化物イオン伝導体の結晶構造は、特に限定されない。高いイオン伝導度を得るためには、蛍石型構造が有利であるが、他の結晶構造（例えば、Bi層状化合物構造）であっても、組成によってはYSZを超えるイオン伝導度を示すものがある。

なお、組成によっては、単相とならず、式(1)で表される組成を有するBi系酸化物と、他の相（例えば、Bi₂O₃など）との混相になる場合がある。

【0016】

[1.2. 組成]

[1.2.1. 元素A]

元素Aは、Nb又はTaを置換する元素であり、必要に応じて添加することができる。本発明において、元素Aは、Ti、Zr、又はGaからなる。元素Aは、これらのいずれか1種の元素であっても良く、あるいは、2種以上の元素であっても良い。

10

Ti、Zr、及びGaは、いずれもイオン半径がNb及びTaに近い。また、Nb及びTaは5価であるのに対し、Ti及びZrは4価であり、Gaは3価である。そのため、Nb及び/又はTaの一部をこれらの元素Aで置換すると、酸素欠陥が生成し、高いイオン伝導度を示すようになる。

【0017】

[1.2.2. 元素B]

元素Bは、第2族元素(Be、Mg、Ca、Ba、Sr、Ra)である。本発明において、元素Bは、必須元素である。元素Bは、これらのいずれか1種の元素であっても良く、あるいは、2種以上の元素であっても良い。

20

Bi含有量が多い組成を有するBi系酸化物に対して、Caなどの第2族元素を添加すると、結晶構造が斜方晶に変化することが知られている。一方、Caに加えて僅かなNb及び/又はTaをさらにドーブすると、イオン伝導に有利な蛍石型構造が安定化する。

さらに、Nb及びTaはドナーイオンであるため、Bi系酸化物中の酸素欠陥を減らし、イオン伝導度を下げる作用がある。一方、第2族元素はアクセプターである。そのため、Nb及び/又はTaと第2族元素とを同時にドーブすると、蛍石型構造を保ったまま、酸素欠陥量が増加し、イオン伝導度が向上する。

【0018】

[1.2.3. x]

xは、酸化物に含まれるBiの量を表す。本発明において、Biは必須元素である。すなわち、xは、0超である必要がある。一般に、Bi含有量が多くなるほど、イオン伝導度が高くなる傾向がある。xは、好ましくは、0.2以上、さらに好ましくは、0.4以上、さらに好ましくは、0.6以上である。

30

一方、Bi含有量が過剰になると、機械的強度や化学的安定性が低下する。従って、xは、0.8以下である必要がある。

【0019】

[1.2.4. a]

aは、Nbを置換するTaの量を表す。本発明において、少なくともNb又はTaのいずれか一方は必須元素である。すなわち、aは0でも良い。一般に、Nbの一部をTaで置換すると、イオン伝導度が改善される。理由の詳細は不明であるが、実験事実として、Ta含有量が多くなるほど、イオン伝導度が高くなる傾向が確認された。aは、好ましくは、0超、さらに好ましくは、0.2以上である。

40

本発明において、Taのみが含まれていても良い。すなわち、aは1.0以下であれば良い。しかし、Ta含有量が過剰になると、作製時に高温での加熱が必要となる。また、Nbと比べて原料コストも高くなる。従って、aは、1.0未満が好ましい。aは、好ましくは、0.8以下、さらに好ましくは、0.6以下である。

【0020】

[1.2.5. b]

bは、Nb又はTaを置換する元素Aの量を表す。本発明において、元素Aは必須元素ではない。すなわち、bは、0以上であれば良い。一般に、元素Aの含有量が多くなるほ

50

ど、酸素欠陥の量が多くなり、イオン伝導度が高くなる。bは、好ましくは、0.005以上、さらに好ましくは、0.01以上である。

一方、元素Aの含有量が過剰になると、酸素欠陥の量が過剰となり、イオン伝導度が逆に低下する。また、元素Aが固溶せず析出して、イオン伝導度の低下を招く可能性がある。従って、bは、0.1以下である必要がある。bは、好ましくは、0.04以下、さらに好ましくは、0.03以下である。

【0021】

[1.2.6. c]

cは、元素Bの含有量を表す。本発明において、元素Bは必須元素である。すなわち、cは、0超である必要がある。一般に、元素Bの含有量が多くなるほど、イオン伝導度が高くなる。cは、好ましくは、0.1以上、さらに好ましくは、0.3以上である。

一方、元素Bの含有量が過剰になると、化学的安定性が低下する。従って、cは、0.08未満である必要がある。cは、好ましくは、0.72未満、さらに好ましくは、0.6以下、さらに好ましくは、0.5以下である。

【0022】

[1.2.7.]

は、電気的中性が保たれる値である。は、理想的には、元素の種類及び量で定まる。Biは3価、Ni及びTaは5価、元素Bは2価である。従って、元素Aとして4価の元素を用いた場合、は、理想的には次の式(2)で表される。但し、実際には、の値が式(2)から若干ずれることがある。

$$3x + 5(1 - b)x(1 - x - c) + 4bx(1 - x - c) + 2c = 2 \quad \dots (2)$$

【0023】

[1.3. 具体例]

[1.3.1. 具体例1]

酸化物イオン伝導体の第1の具体例は、 $0.2 < x < 0.8$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 0.1$ 、 $0 < c < 0.6$ を満たすものからなる。このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取る場合と、それ以外の構造(例えば、Bi層状酸化物構造)を取る場合とがある。高いイオン伝導度を得るためには、酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取るものが好ましい。

Bi系酸化物は、高温で使用すると徐々にイオン伝導度が低下するという問題がある。一方、CaとNb及び/又はTaとを同時にドーピングすると、高いイオン伝導度を保ったまま経時劣化を抑制することができる。また、1500以下で焼結できる材料系の場合、低温で焼結できる。そのため、他部材に組み付けながら焼結することにより、製造コストを低減することができる。

さらに、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、YSZと比べて700以下の低温で高いイオン伝導度を得ることができる。

【0024】

[1.3.2. 具体例2]

酸化物イオン伝導体の第2の具体例は、 $0.6 < x < 0.8$ 、 $0 < a < 1.0$ 、 $b = 0$ 、 $0 < c < 0.2$ を満たすものからなる。このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取る場合と、それ以外の構造(例えば、Bi層状酸化物構造)を取る場合とがある。高いイオン伝導度を得るためには、酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取るものが好ましい。

Bi含有量が60%~80%程度の組成領域では、代表的な酸化物イオン伝導体である ZrO_2 (イットリア安定化ジルコニア:YSZ)のイオン伝導度($10^{-2} \sim 10^{-3} S/cm @ 700$)を超えるイオン伝導度($> 10^{-2} S/cm @ 500$)が得られる。

また、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、YSZと比べて1桁程度高いイオン伝導度を得ることができる。

【0025】

[1.3.3. 具体例3]

10

20

30

40

50

酸化物イオン伝導体の第3の具体例は、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 < a < 0.5$ 、 $b = 0$ 、 $0 < c < 0.4$ を満たすものからなる。このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造以外の構造（例えば、Bi層状酸化物構造）を取る場合がある。高いイオン伝導度を得るためには、酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取るものが好ましい。

Bi含有量が40%～60%程度の組成領域では、Bi過剰組成と比べてイオン伝導度は低下するが、700 Kにおいては、YSZに近いイオン伝導度（ $4 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ ）が得られる。

また、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、高いイオン伝導度を保ったまま、比較的高い化学的安定性を得ることができる。

【0026】

[1.3.4. 具体例4]

酸化物イオン伝導体の第4の具体例は、 $0.2 < x < 0.4$ 、 $0.2 < a < 0.8$ 、 $b = 0$ 、 $0.3 < c < 0.5$ を満たすものからなる。

Bi含有量が20%～40%程度の組成領域では、Bi過剰組成と比べてイオン伝導度は低下するが、比較的高いイオン伝導度（ $1.0 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ @ 700 K）が得られる。

また、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、YSZより少し高いイオン伝導度を持ち、機械的安定性や化学的安定性が比較的高いという特徴がある。

【0027】

[1.3.5. 具体例5]

酸化物イオン伝導体の第5の具体例は、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < a < 0.8$ 、 $b = 0$ 、 $0.4 < c < 0.72$ を満たすものからなる。このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造以外の構造（例えば、Bi層状酸化物構造）を取る場合がある。高いイオン伝導度を得るためには、酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造を取るものが好ましい。

また、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、YSZと比べてイオン伝導度低いですが、比較的化学的安定性が高く、700 Kの低温で 10^{-3} S / cm 程度の比較的高いイオン伝導度を實現できる。

【0028】

[1.3.6. 具体例6]

酸化物イオン伝導体の第6の具体例は、 $0.4 < x < 0.44$ 、 $0 < a < 0.8$ 、 $0 < b < 0.04$ 、 $c = 0.2$ を満たすものからなる。このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、蛍石型構造以外の構造（例えば、Bi層状酸化物構造）を取るが、この組成範囲では、Bi層状化合物構造を取るものであっても、高いイオン伝導度を示す。

また、このような組成範囲にある酸化物イオン伝導体は、YSZと比べてイオン伝導度は低いですが、比較的化学的安定性が高く、700 Kの低温で 10^{-3} S / cm 程度の比較的高いイオン伝導度を實現できる。

【0029】

[1.4. イオン伝導度]

本発明に係る酸化物イオン伝導体において、組成を最適化すると、高いイオン伝導度が得られる。具体的には、組成を最適化すると、700 Kにおけるイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ 以上となる。

また、本発明に係る酸化物イオン伝導体において、組成を最適化すると、700 K以下におけるイオン伝導度は、8 mol%の Y_2O_3 を含む ZrO_2 のそれより大きくなる。

【0030】

[1.5. 用途]

本発明に係る酸化物イオン伝導体は、各種の電気化学デバイスの固体電解質に用いることができる。本発明が適用される電気化学デバイスとしては、例えば、

- (a) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)、
- (b) 酸素ガスセンサ、
- (c) 排ガス浄化用素子、

10

20

30

40

50

(d) 固体酸化物形電解セル(SOFC)、
などがある。

【0031】

[2. 酸化物イオン伝導体の製造方法]

本発明に係る酸化物イオン伝導体は、

- (a) 所定の組成となるように原料を混合し、
- (b) 原料混合物を所定の条件下で仮焼し、
- (c) 仮焼粉を適度に粉砕した後、仮焼粉を成形・焼結することにより製造することができる。

製造条件は、特に限定されるものではなく、目的とする組成に応じて、最適な条件を選択するのが好ましい。

10

【0032】

[3. 作用]

SOFCなどの電気化学デバイスに用いられる固体電解質には、現在、YSZが広く用いられている。しかし、YSZは、以下のような問題がある。

- (a) YSZは、イオン伝導度が未だ不十分である。
- (b) YSZは、伝導の活性化エネルギーが比較的高く(約100kJ/mol)、温度が700未満になると急激にイオン伝導度が低下する。
- (c) YSZは、通常、800~1000程度の高温で使用される。そのため、YSZの周辺部材には、耐熱性が高く、作動温度域においてYSZと反応せず、かつ、YSZと熱膨張係数が近い材料を用いる必要がある。
- (d) YSZは、高温での焼結が必要である。YSZは、通常、1500程度で焼結されるため、YSZを焼結後に所定の形状に加工し、それから他部材と接合する必要がある。そのため、製造コストの低減が難しい。

20

【0033】

この問題を解決するために、電気化学デバイスの作動温度を低温化させる方法が提案されている。例えば、SOFCの場合、作動温度を低温化させる方法としては、

- (a) 電解質を極めて薄い膜にする方法、
 - (b) 高性能な電極を用いて過電圧を低減する方法、
 - (c) 高イオン伝導性を示す新規な材料を開発する方法
- などが提案されている。

30

【0034】

これらの内、電解質膜を薄くする方法や電極材料を探索する方法は、本質的な解決策ではない。また、YSZ以外の電解質として、スカンジウム(Sc_2O_3)安定化ジルコニア(ScSZ)、ランタンガレート(LaGaO_3)系電解質、セリア系電解質などが提案されているが、これらはいずれも、強度、酸化還元耐性、価格などに問題があり、十分な成功を見ていない。

【0035】

一方、Bi系酸化物は、希土類元素ドーピングにより、高いイオン伝導度が実現される。しかし、希土類元素は高価であるため、より安価な元素への代替が好ましい。また、Bi含有量が多い組成では安定性に問題がある。Bi含有量を減らすことで安定性は改善されるが、Biの少ない組成では、高いイオン伝導度は実現されていない。

40

【0036】

これに対し、Bi含有量が多い組成(x=0.8)を持つBi系酸化物に対して、Caなどの第2族元素をドーピングすると、結晶構造が斜方晶に変化することが知られている。このような第2元素を含むBi系酸化物に対して、僅かなTa及び/又はNbをさらにドーピングすると、イオン伝導に有利な蛍石型構造が安定化する。

Nb及びTaは、ドナーイオンであるため、酸素欠陥を減らしてイオン伝導度を低下させる。一方、第2族元素はアクセプターである。そのため、Nb及び/又はTaと第2族元素とを同時にドーピングすると、蛍石型構造を保ったまま、酸素欠陥量が増加し、イオン伝

50

導度が向上する。

【0037】

さらに、Bi含有量が少ない組成($x = 0.4$)を持つBi系酸化物は、Bi層状化合物構造を取る場合がある。この場合でも、Ta、Nb、及び第2族元素を同時にドーピングし、かつ、Taの一部をZr、Gaなどの他の元素で置換すると、高いイオン伝導度が得られる。

【実施例】

【0038】

(実施例1~4、比較例1)

[1. 試料の作製]

10

[1.1. Bi系酸化物(実施例1~4)]

[1.1.1. ライブラリ膜の作製]

化学溶液法により組成を連続的に変化させたBi系酸化物薄膜のライブラリを作製し、それらのイオン伝導度を評価することで有望な組成のスクリーニングを行った。原料には、キシレン又は酢酸ブチルに各種金属塩を溶解させた溶液を用いた。それらの原料を所望の組成となるようにマイクロプレートに秤量し、振とう攪拌させることで前駆体溶液を得た。

【0039】

前処理として、 30×30 mmのアルミナ基板の表面をプラズマ表面処理した。この基板に、 3×3 mmの穴が2 mm間隔で 6×6 個空いた、 30×30 mmのステンレス鋼製のメタルマスクを粘着剤で貼り付けた。そして、これらの組成の異なる前駆体溶液をメタルマスク越しにアルミナ基板に順番に滴下していき、 $50 \sim 200$ で乾燥させた。さらに、その基板を電気炉で $600 \sim 1000$ で加熱焼成した。

20

【0040】

以上の工程を1サイクルとして、最終膜厚が $1 \mu\text{m}$ となるように、 $6 \sim 10$ サイクルの製膜を行い、1基板当たり $6 \times 6 = 36$ 種類のBi系酸化物膜が載ったライブラリを作製した。Bi系酸化物($\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$)のBi含有量は、80% (実施例1)、60% (実施例2)、40% (実施例3)、又は20% (実施例4)とした。

【0041】

30

[1.1.2. 電極の作製]

膜厚計によりライブラリ膜の膜厚を計測した後、膜上の電極間距離が 0.5 mmとなるように、ライブラリ膜の上にマスクを設置し、スパッタ装置でPt電極を製膜した。

【0042】

[1.2. YSZ(比較例1)]

アルミナ基板の上に、イットリア安定化ジルコニア(YSZ、 $8 \text{ mol} \% \text{Y}_2\text{O}_3$)をスパッタ製膜した。ライブラリ膜と同様の測定条件を確保するため、スパッタ膜をライブラリ膜と同様に、1基板当たり 3×3 mmで 6×6 個の膜に分割した。以下、実施例1~4と同様にして、Pt電極を製膜した。

【0043】

40

[2. 試験方法]

酸化物膜が製膜された基板をホットプレートに乗せて、窒素雰囲気中で、 $500 \sim 800$ に加熱した。この状態で、Pt電極の上に、インピーダンスアナライザに接続したプローブ電極を押し当てて、酸化物膜の交流インピーダンス測定を行った。

得られたインピーダンスの値、膜厚、及び電極間距離から、各温度における各組成の酸化物膜のイオン伝導度を算出した。

【0044】

[3. 結果]

[3.1. YSZ(比較例1)のイオン伝導度]

図1に、イットリア安定化ジルコニア($8 \text{ mol} \% \text{Y}_2\text{O}_3$)の 700 でのイオン伝導

50

度を示す。分割箇所により若干の誤差はあるが、700 において、平均 $3.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度が得られた。

【0045】

[3.2. Bi系酸化物のイオン伝導度]

図2~6に、 $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の700 又は600 におけるイオン伝導度の組成依存性を示す。膜厚が $1 \mu\text{m}$ であるため、測定可能なイオン伝導度の値は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。図2~6中、比較例1と比べてイオン伝導度が低い組成に関しては、ハッチング付きの棒グラフで示した。図2~6より、Bi含有量(x)が多い組成ほど、イオン伝導度が高くなる傾向が明らかとなった。

【0046】

[3.2.1. $x = 0.8$ である試料のイオン伝導度(実施例1)]

図2に、 $x = 0.8$ (Bi: 80 at%) である $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の700 でのイオン伝導度の組成依存性を示す。Bi含有量(x)を $x = 0.8$ に固定した場合、すべての組成で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ @ 700 以上の高いイオン伝導度を示した。この組成では、Bi-Ca-Nb-Taの4元系酸化物にすることで、多くの組成で700 においてYSZを超えるイオン伝導度を得られた。

特に、Caドーピング量(c)が14%以上の組成範囲では、Ta置換量(a)が $0 < a < 0.8$ の組成範囲においてイオン伝導度が高くなり、 $a = 0.4$ の組成では、 $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ を超えるイオン伝導度を示した。

【0047】

XRD測定の結果、 $0.14 < c$ の組成範囲では、安定化ジルコニアと同様の蛍石型構造が安定化していた。状態図によると、Ca置換のみでは、通常、この組成領域では蛍石型構造は安定ではない。しかし、Caに加えて、Nb及びTaをドーピングすると、蛍石型構造が安定化し、イオン伝導度が高くなった。

【0048】

図3に、 $x = 0.8$ (Bi: 80 at%) である $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の600 でのイオン伝導度の組成依存性を示す。 $c = 0.14$ 又は $c = 0.18$ であり、かつ、 $B = \text{Ca}$ 、Sr、又はBaである組成に対し、さらにNb及びTaを同時ドーピングすると、蛍石型構造が安定化し、イオン伝導度が高くなった。この組成では、広い組成範囲で、600 においてもYSZの $3.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を超えるイオン伝導度を示した。

但し、Ba系に関しては、 $c = 0.14$ の場合には、イオン伝導度は測定可能値よりも低くなった。

【0049】

[3.2.2. $x = 0.6$ である試料のイオン伝導度(実施例2)]

図4に、 $x = 0.6$ (Bi: 60 at%) である $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の700 でのイオン伝導度の組成依存性を示す。Bi含有量(x)が0.6の組成では、Ta含有量(a)が0.4以下の組成範囲では、ほとんどの組成において、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ @ 700 以上の高いイオン伝導度となることが分かった。特に、全体的に $a = 0.2$ の組成でイオン伝導度が高くなり、 $c = 0.37$ の組成では、 $0 < a < 0.4$ の範囲で高いイオン伝導度が維持されていた。

【0050】

[3.2.3. $x = 0.4$ である試料のイオン伝導度(実施例3)]

図5に、 $x = 0.4$ (Bi: 40 at%) である $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の700 でのイオン伝導度の組成依存性を示す。Bi含有量(x)が0.4の組成では、 $0.4 < c$ の組成範囲で、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ @ 700 以上の高いイオン伝導度を示した。その中で、 $0.4 < a < 0.8$ の組成範囲では、YSZを超えるイオン伝導度を示す組成があることが分かった。

【0051】

この場合、 $c < 0.4$ の組成範囲では、イオン伝導度は測定可能値以下であった。しか

10

20

30

40

50

し、ピスマス層状化合物構造を取る $c = 0.2$ の組成においてバルク試料を作製し、Nb、Taの一部をZr、Gaなどの他元素で置換すると、僅かにイオン伝導度が向上する傾向が見られた。この化合物は、従来、強誘電体材料として使われており、イオン伝導体としては知られていなかった。さらに、Biを過剰に加えた組成では、イオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ @ 700 以上に向上することが分かった。

【0052】

[3.2.4. $x = 0.2$ である試料のイオン伝導度(実施例4)]

図6に、 $x = 0.2$ (Bi: 20 at%) である $\text{Bi}_x(\text{Nb}_{1-a-b}\text{Ta}_a\text{A}_b)_{1-x-c}\text{B}_c\text{O}$ の700でのイオン伝導度の組成依存性を示す。Bi含有量(x)が0.2の組成でも、Caを56%含む組成において、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導度を示すことが分かった。また、この場合も、NbとTaを同時にドーピングすることで、イオン伝導度がさらに高くなることが分かった。

10

【0053】

(実施例5)

[1. 試料の作製]

実施例1と同様にして、Ta及び/又はNbを含む種々のBi系酸化物(試料No. 1~7)を作製した。

【0054】

[2. 試験方法及び結果]

実施例1と同様にして、各種Bi系酸化物の700におけるイオン伝導度を測定した。表1に、その結果を示す。表1より、以下のことが分かる。

20

(1) 試料No. 1~7は、いずれもイオン伝導体として機能した。これらは、いずれもBi層状化合物であり、強誘電体であることは知られていたが、イオン伝導体としては知られていない。

(2) Taサイトの一部をZrに置換することで、イオン伝導度が向上することが分かった(試料No. 1 試料No. 2)。

(3) CaサイトをBaで置換することで、イオン伝導度が向上した(試料No. 1 試料No. 7)。

(4) Sr系では、 10^{-3} S/cm を超える高いイオン伝導度が達成されることがわかった(試料No. 3~6)。

30

(5) Nbの一部をGaで置換することで、イオン伝導度が少し向上した(試料No. 3 試料No. 4)。

(6) Taサイトの一部をZrで置換することで、イオン伝導度が向上した(試料No. 5 試料No. 6)。

【0055】

【表 1】

No.	組成	イオン伝導度@700°C (S/cm)
1	$\text{CaTa}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$	5.2×10^{-5}
2	$\text{CaTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Bi}_2\text{O}_9$	7.9×10^{-5}
3	$\text{SrNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$	1.2×10^{-3}
4	$\text{SrNb}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Bi}_2\text{O}_9$	1.3×10^{-3}
5	$\text{SrTa}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$	1.9×10^{-3}
6	$\text{SrTa}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Bi}_2\text{O}_9$	5.6×10^{-3}
7	$\text{BaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$	9.6×10^{-4}

10

【 0 0 5 6 】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

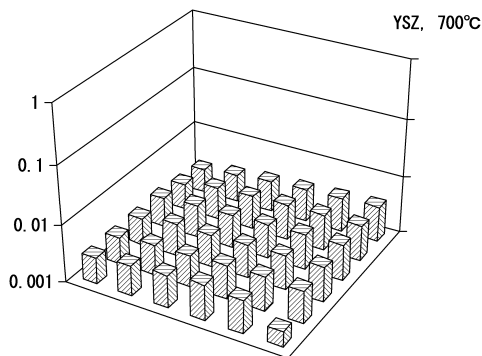
【産業上の利用可能性】

20

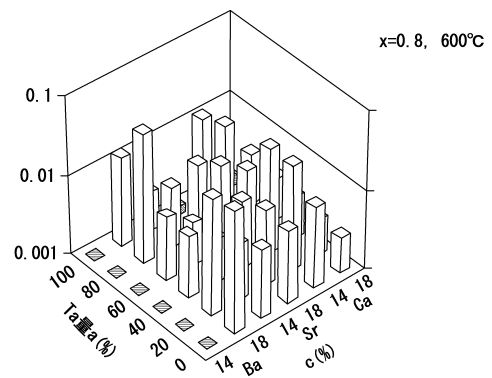
【 0 0 5 7 】

本発明に係る酸化物イオン伝導体は、固体酸化物形燃料電池（SOFC）、酸素ガスセンサ、排ガス浄化用素子などに用いられる固体電解質として使用することができる。

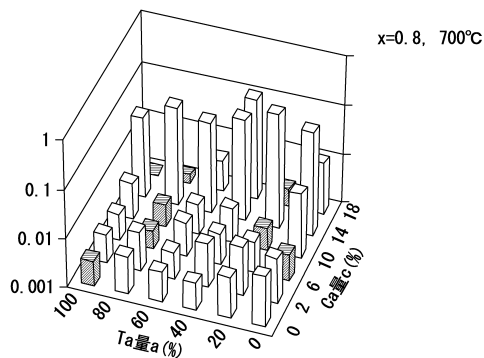
【図 1】



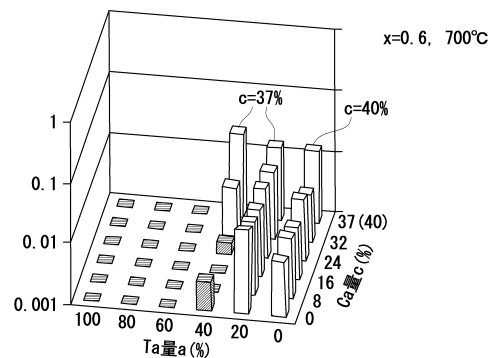
【図 3】



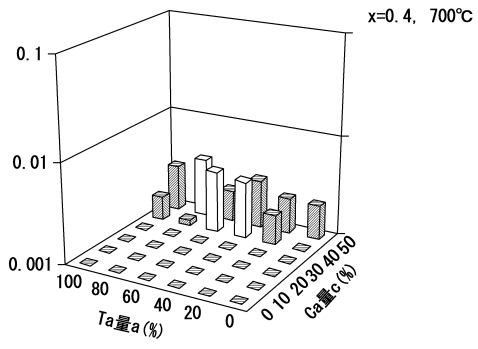
【図 2】



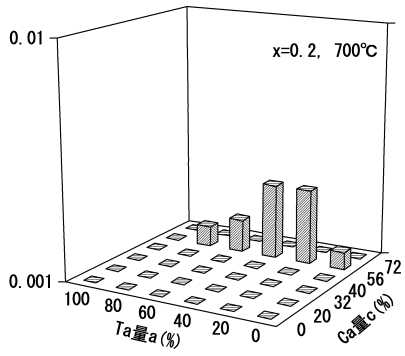
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 4 B	35/495	(2006.01)	C 0 4 B	35/495	
C 0 1 G	35/00	(2006.01)	C 0 1 G	35/00	C
C 0 1 G	33/00	(2006.01)	C 0 1 G	33/00	
C 0 1 G	29/00	(2006.01)	C 0 1 G	29/00	
C 2 5 B	13/04	(2021.01)	C 2 5 B	13/04	3 0 1
G 0 1 N	27/02	(2006.01)	G 0 1 N	27/02	Z
H 0 1 M	8/12	(2016.01)	H 0 1 M	8/12	1 0 1

- (72)発明者 大庭 伸子
愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 梶田 晴司
愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 旭 良司
愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 手島 理

- (56)参考文献 MA,H. et al. , Structure and oxide ion conductivity in tetragonal tungsten bronze BaBiN b5015 , RSC Advances , The Royal Society of Chemistry , 2 0 1 5 年 , Volume 5 , pp.71890-71 895
安田直人 , 高酸化物イオン伝導性ピスマス層状構造酸化物の設計 , 学位論文要旨 , 東京大学 , 2 0 0 1 年 3 月 2 9 日
YASUDA,N et al. , Oxide ion conductivity of bismuth layer-structured Bi2K1-xNb208.5- , Solid State Ionics , 2 0 0 0 年 8 月 2 日 , Volume 133, Issues 3-4 , pp.273-278

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 4
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 2 / 2 4
H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 0 2 9 7
H 0 1 M 8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5