

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6887124号
(P6887124)

(45) 発行日 令和3年6月16日(2021.6.16)

(24) 登録日 令和3年5月20日(2021.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86 T

H O 1 M 8/12 (2016.01)

H O 1 M 8/12 1 O 1

H O 1 M 8/1213 (2016.01)

H O 1 M 8/12 1 O 2 A

H O 1 M 8/1253 (2016.01)

H O 1 M 8/1213

H O 1 M 8/0637 (2016.01)

H O 1 M 8/1253

請求項の数 4 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-73616 (P2017-73616)
 (22) 出願日 平成29年4月3日(2017.4.3)
 (65) 公開番号 特開2018-88384 (P2018-88384A)
 (43) 公開日 平成30年6月7日(2018.6.7)
 審査請求日 令和2年3月4日(2020.3.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-83546 (P2016-83546)
 (32) 優先日 平成28年4月19日(2016.4.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-224838 (P2016-224838)
 (32) 優先日 平成28年11月18日(2016.11.18)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区域見2丁目1番61号
 (74) 代理人 110000556
 特許業務法人 有古特許事務所
 (72) 発明者 山内 孝祐
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 後藤 丈人
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 鎌田 智也
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学デバイスの膜電極接合体、燃料電池、電気化学的水素ポンプ、および水素センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式が $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 はイッテルビウムであり、 $0 < x_4 < 1$) で表される化合物を有する電解質材料を含む第1の固体電解質膜を含むプロトン伝導性の固体電解質膜と、

組成式が $BaZr_{1-x_1}M^1_{x_1}O_3$ (M^1 はイッテルビウムであり、 x_1 は 0.2 以上 0.3 以下) で表される化合物を有する電解質材料と、Ni と、を含むアノードと、カソードと、

前記アノードに水素含有ガスを供給するアノードガス経路と、

前記カソードに酸化剤ガスを供給するカソードガス経路と、

を備え、

前記固体電解質膜は、前記アノードと一方側の面で接し、該一方側の面とは反対側となる他方側の面において前記カソードと接し、

前記アノード、前記固体電解質膜、および前記カソードの順に積層されており、かつ

前記水素含有ガスは CO_2 を含む、

燃料電池。

【請求項2】

供給された原料を改質し、前記水素含有ガスを生成する改質器をさらに備える、

請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】

前記アノードは、組成式が $BaZr_{1-x_3}M^{3}_{x_3}O_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gd から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第 3 の化合物を含まない、

請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記固体電解質膜は、組成式が $BaZr_{1-x_6}M^6_{x_6}O_3$ 、 $BaCe_{1-x_7}M^7_{x_7}O_3$ 、および $BaZr_{1-x_8-y_8}Ce_{x_8}M^8_{y_8}O_3$ (M^6 、 M^7 、 M^8 は、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Sc、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、In、Lu から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_6 < 1$ 、 $0 < x_7 < 1$ 、 $0 < x_8 < 1$ 、 $0 < y_8 < 1$) のうちのいずれか 1 つの組成式で表される化合物を含む第 2 の固体電解質膜をさらに備え、

前記第 1 の固体電解質膜は、前記アノードと一方側の面で接し、前記一方側の面とは反対側となる他方側の面において、前記第 2 の固体電解質膜と接し、かつ

前記アノード、前記第 1 の固体電解質膜、および前記第 2 の固体電解質膜の順に積層されている、

請求項 1 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学デバイスの膜電極接合体、燃料電池の膜電極接合体、燃料電池、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体、電気化学的水素ポンプ、水素センサの膜電極接合体、および水素センサに関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物からなる電解質材料を用いた電気化学デバイスの一つとして、例えば、固体酸化物形燃料電池が知られている。固体酸化物形燃料電池の電解質材料には、一般に安定化ジルコニアに代表される酸化物イオン伝導体が広く用いられている。酸化物イオン伝導体は、低温になるほどイオン導電率が下がるため、安定化ジルコニアを電解質材料に用いた固体酸化物形燃料電池では、例えば 700 以上の動作温度を必要とする。

【0003】

しかし、固体酸化物形燃料電池など、固体酸化物からなる電解質材料を用いた電気化学デバイスにおいて、その動作温度が高くなると、例えば、構造部材に使用する金属材料に高価な特殊耐熱金属が必要となるためシステム全体のコストが高くなったり、起動および停止の際、構成部材の熱膨張の差が大きくなるためクラックが生じ易くなったりする。このため、システム全体の信頼性が下がるといった課題が生じる。

【0004】

そこで、システム全体の信頼性を高めた電解質材料として、例えば、 $BaCe_{1-x}M_xO_{3-y}$ 、 $BaZr_{1-x-y}Ce_xM_yO_{3-z}$ 、または $BaZr_{1-x}M_xO_{3-y}$ (M は 3 価の置換元素) で表される組成を有するペロブスカイト型酸化物からなるイオン伝導体が提案されている (例えば、特許文献 1)。

【0005】

一方、固体電解質材料として $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$ を採用すると共に、 $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$ に触媒成分として Ni を添加した燃料極は、 CO_2 と反応して分解しやすく耐久性を確保できないという課題が開示されている (例えば、特許文献 2)。そこで特許文献 2 では、 $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-y}$ と $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-y}$ との複合材料を電極材料に用いることで、燃料極の CO_2 に対する耐性を向上させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2001-307546 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2015-046251号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、従来は、電気化学デバイスの電極、膜電極接合体、および電気化学デバイスの信頼性について十分な検討がなされていなかった。

【0008】

本開示は、一例として、信頼性を高めた電気化学デバイスの膜電極接合体、燃料電池の膜電極接合体、燃料電池、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体、電気化学的水素ポンプ、水素センサの膜電極接合体、および水素センサを提案する。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る電気化学デバイスの膜電極接合体の一態様は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^{1} は3価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiを含む電気化学デバイスの電極と、を備える。

【発明の効果】

【0010】

20

本発明の一態様は、以上に説明したように構成され、信頼性を高めることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施の形態1に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体の構成を模式的に示す図である。

【図2】本発明の実施の形態1の変形例に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体の構成を模式的に示す図である。

【図3】本発明の実施の形態2に係る燃料電池の構成の一例を模式的に示す図である。

【図4】本発明の実施の形態2の変形例に係る燃料電池の構成の一例を模式的に示す図である。

30

【図5】本発明の実施の形態3に係る電気化学的水素ポンプの構成の一例を模式的に示す図である。

【図6】本発明の実施の形態3の変形例に係る電気化学的水素ポンプの構成の一例を模式的に示す図である。

【図7】本発明の実施の形態4に係る水素センサの構成の一例を模式的に示す図である。

【図8】本発明の実施の形態4の変形例に係る水素センサの構成の一例を模式的に示す図である。

【図9】本発明の実施例に係る電極を構成する電極材料の合成処理の一例を示すフローチャートである。

40

【図10】本発明の実施例1に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例2に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図12】本発明の実施例3に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図13】本発明の実施例4に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図14】本発明の実施例5に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。

50

【図 1 5】本発明の実施例 6 に係る電極材料の X 線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図 1 6】本発明の実施例 7 に係る電極材料の X 線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図 1 7】本発明の比較例 1 ~ 6 に係る電極材料の X 線構造回折測定結果を示すグラフである。

【図 1 8】 BaZrO_3 に添加する元素（ドーパント）と、この元素のイオン半径（ ）と BaNiM_2O_5 の生成の有無との対応関係を示す表である。

【図 1 9】比較例 1 に係る焼成粉末における反応生成物である BaNiY_2O_5 の模擬燃料ガス曝露前後それぞれについての X 線構造回折測定結果を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

（本発明の一形態を得るに至った経緯）

特許文献 1 では、耐水性および耐湿性に優れ、信頼性を高めた固体電解質材料として、例えば、 $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{M}_y\text{O}_{3-}$ 、または $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-}$ （M は 3 価の置換元素）で表される組成を有するペロブスカイト型酸化物からなるイオン伝導体が開示されている。

【0013】

一方、特許文献 2 では、固体酸化物形燃料電池における固体電解質材料として知られている $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ （BCY）に触媒成分として Ni を添加した燃料極（アノード）は、 CO_2 と反応して分解しやすく耐久性を確保できないという課題を開示している。そして、この課題を解決するために、以下の構成を有する電極材料を提案している。

20

【0014】

すなわち、特許文献 2 では、 $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ （BCY）と $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ （BZY）の複合材料を燃料極用電極材料に用いることが提案されている。これにより、特許文献 2 では、燃料極の CO_2 に対する耐性を向上させている。

【0015】

ここで、本発明者らは、上記した従来のイオン伝導体および電極材料に関して鋭意検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

30

【0016】

すなわち、本発明者らは、特許文献 1 に開示されたイオン伝導体を電気化学デバイスに用いた場合、ならびに特許文献 2 に開示された燃料極用電極材料を電気化学デバイスに用いた場合、いずれの場合であっても耐久性が低下する条件があることを見出した。

【0017】

具体的には、本発明者らは、電気化学デバイスの電極（例えば固体酸化物形燃料電池のアノード）が、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ および Ni を含む場合、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ と Ni とが化学反応することで BaNiY_2O_5 が生成される。さらに、生成された BaNiY_2O_5 は、例えば、アノードに供給される水素含有ガス中に含まれる CO_2 と反応して分解されると考えられる。このため、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-}$ および Ni を含む電極は、水素含有ガス中に CO_2 が含まれている場合、耐久性が低下するという課題を見出した。

40

【0018】

そこで、本発明者らは、組成式が $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-}$ で表される化合物と Ni とを含む電気化学デバイスの電極において、電極の耐久性が向上する元素 M について検討し、その結果、本発明に至った。

【0019】

つまり、本発明者らは、電気化学デバイスの電極に含まれている組成式が $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-}$ で表される化合物について、M を 3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素（ $0 < x_1 < 1$ ）で表さ

50

れる第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方の化合物とした場合に、電極の耐久性が向上するという知見を得た。これは、Mを3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素 ($0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方の化合物とした場合、第1の化合物および/または第2の化合物とNiとの反応が抑制され、 CO_2 と反応して分解される $BaNiM_2O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されなかったものと考えられる。

【0020】

上記した本発明者らの知見は、これまで明らかにされていなかったものであり、顕著な作用効果を奏する新規な技術的特徴を有するものである。そこで、本発明では具体的には以下に示す態様を提供する。

10

【0021】

本発明の第1の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^1_{x_1}O_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含む電極と、を備える。

【0022】

20

ここで、第1の化合物および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、電極を構成する電解質材料において、第1の化合物または第2の化合物、あるいは第1の化合物と第2の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。

【0023】

上記構成によると、電気化学デバイスの膜電極接合体を構成する電極は、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^1_{x_1}O_3$ (M^1 は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、この電極の合成時に $BaNiM^1_2O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されることを抑制することができる。

30

【0024】

つまり、 CO_2 に曝される環境下において CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、電気化学デバイスの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0025】

よって、本発明の第1の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、信頼性を高めることができる。

【0026】

40

また、本発明の第2の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第1の態様において、前記電極は、組成式が $BaZr_{1-x_3}M^3_{x_3}O_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gdから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第3の化合物を含まない構成であってもよい。

【0027】

上記構成によると、電極が上記した第3の化合物を含まないため、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、電気化学デバイスの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0028】

また、本発明の第3の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第1ま

50

たは第2の態様において、前記 M^1 は、Sc、In、Lu、Ybから選ばれる1種類以上の元素であってもよい。

【0029】

本発明の第4の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第1から第3の態様のいずれか1つの態様において、前記固体電解質膜として、組成式が $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$)で表される第4の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_5}Tm_{x_5}O_3$ ($0 < x_5 < 0.3$)で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む第1の固体電解質膜を備え、前記電極と前記第1の固体電解質膜とが接する構成であってもよい。

10

【0030】

ここで、第4の化合物および第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、第1の固体電解質膜を構成する電解質材料において、第4の化合物または第5の化合物、あるいは第4の化合物と第5の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。

【0031】

上記構成によると、前記電気化学デバイスの膜電極接合体を構成する電極は、上記した第1の化合物、および上記した第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含む。このため、この電極の合成時に、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が生成されることを抑制することができる。

20

【0032】

また、第1の固体電解質膜は、 $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$)で表される第4の化合物、および $BaZr_{1-x_5}Tm_{x_5}O_3$ ($0 < x_5 < 0.3$)で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含んでいる。このため、第1の固体電解質膜において、該第1の固体電解質膜と接する電極に含まれるNiと反応して、 $BaNiM^4_2O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0033】

つまり、本発明の第4の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、電極の合成時にNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。さらには、第1の固体電解質膜において、隣接する電極に含まれるNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物が生成されることを抑制できる。

30

【0034】

したがって、電気化学デバイスの膜電極接合体を構成する電極および第1の固体電解質膜の耐久性の向上を図ることができる。よって、本発明の第4の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、信頼性を高めることができる。

【0035】

本発明の第5の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第4の態様において、前記 M^4 は、Sc、In、Lu、Ybから選ばれる1種類以上の元素であってもよい。

40

【0036】

本発明の第6の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第4または第5の態様において、前記固体電解質膜として、組成式が $BaZr_{1-x_6}M^6_{x_6}O_3$ 、 $BaCe_{1-x_7}M^7_{x_7}O_3$ 、および $BaZr_{1-x_8-y_8}Ce_{x_8}M^8_{y_8}O_3$ (M^6 、 M^7 、 M^8 は、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Sc、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、In、Luから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_6 < 1$ 、 $0 < x_7 < 1$ 、 $0 < x_8 < 1$ 、 $0 < y_8 < 1$)のうちのいずれか1つの組成式で表される第6の化合物を含む第2の固体電解質膜をさらに備え、前記第1の固体電解質膜は、前記電極と一方側の面で接し、該一方側の面とは反

50

対側となる他方側の面において、前記第2の固体電解質膜と接し、該電極、該第1の固体電解質膜、および該第2の固体電解質膜の順に積層された構成であってもよい。

【0037】

上記構成によると、電気化学デバイスの膜電極接合体を構成する電極と第2の固体電解質膜との間には第1の固体電解質膜が設けられている。このため、第2の固体電解質膜が、電極に含まれるNiと反応して、CO₂との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第1の固体電解質膜によってNiとの反応を防ぐことができる。

【0038】

このため、第2の固体電解質膜の耐久性を向上させることができ、さらにまた第2の固体電解質膜の組成の選択の幅を増大させることができる。

10

【0039】

本発明の第7の態様に係る電気化学デバイスの膜電極接合体は、上記した第1～第6の態様のいずれか1つの態様において、前記M¹はYbであり、前記x₁の範囲が、0 < x₁ < 0.6となる構成であってもよい。

【0040】

本発明の第8の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式がBaZr_{1-x₁}M¹_{x₁}O₃ (M¹は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、0 < x₁ < 1)で表される第1の化合物、およびBaZr_{1-x₂}Tm_{x₂}O₃ (0 < x₂ < 0.3)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むアノードと、を備える。

20

【0041】

ここで、第1の化合物および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、アノードを構成する電解質材料において、第1の化合物または第2の化合物、あるいは第1の化合物と第2の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。上記構成によると、燃料電池の膜電極接合体を構成するアノードは、組成式がBaZr_{1-x₁}M¹_{x₁}O₃ (M¹は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、0 < x₁ < 1)で表される第1の化合物、およびBaZr_{1-x₂}Tm_{x₂}O₃ (0 < x₂ < 0.3)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、アノードの合成時にBaNiM¹₂O₅および/またはBaNiTm₂O₅が生成されることを抑制することができる。

30

【0042】

つまり、CO₂に曝される環境下においてCO₂と反応して分解されるような化合物が、アノードの合成時に生成されることを抑制できるため、燃料電池の膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0043】

よって、本発明の第8の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、信頼性を高めることができる。

40

【0044】

本発明の第9の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第8の態様において、前記アノードは、組成式がBaZr_{1-x₃}M³_{x₃}O₃ (M³は、Er、Y、Ho、Dy、Gdから選ばれる1種類以上の元素、0 < x₃ < 1)で表される第3の化合物を含まない構成であってもよい。

【0045】

上記構成によると、アノードが上記した第3の化合物を含まないため、CO₂と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、燃料電池の膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0046】

50

本発明の第10の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第8または9の態様において、前記 M^1 は、Sc、In、Lu、Ybから選ばれる1種類以上の元素であってもよい。

【0047】

本発明の第11の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第8から第10の態様のうちいずれか1つの態様において、前記固体電解質膜として、組成式が $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$)で表される第4の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_5}Tm_{x_5}O_3$ ($0 < x_5 < 0.3$)で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む第1の固体電解質膜を備え、前記アノードと前記第1の固体電解質膜とが接する構成であってもよい。

10

【0048】

ここで、第4の化合物および第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、第1の固体電解質膜を構成する電解質材料の中で、第4の化合物または第5の化合物、あるいは第4の化合物と第5の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。上記構成によると、アノードは、上記した第1の化合物、および上記した第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含んでいる。このため、燃料電池の膜電極接合体を構成するアノードの合成時に、 CO_2 と反応して分解される $BaNiM^1_2O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されることを抑制することができる。

20

【0049】

また、第1の固体電解質膜は、組成式が $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$)で表される第4の化合物、および $BaZr_{1-x_5}Tm_{x_5}O_3$ ($0 < x_5 < 0.3$)で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含んでいる。このため、第1の固体電解質膜において、該第1の固体電解質膜と接する燃料電池のアノードに含まれるNiと反応して、 $BaNiM^4_2O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0050】

つまり、本発明の第11の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、アノードの合成時にNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。さらには、第1の固体電解質膜において、隣接するアノードに含まれるNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成されることを抑制できる。

30

【0051】

したがって、燃料電池のアノードおよび第1の固体電解質膜の耐久性の向上を図ることができる。よって、本発明の第11の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、耐久性に関する信頼性を高めることができる。

【0052】

本発明の第12の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第11の態様において、前記 M^4 は、Sc、In、Lu、Ybから選ばれる1種類以上の元素であってもよい。

40

【0053】

本発明の第13の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第11または12の態様において、前記固体電解質膜として、組成式が $BaZr_{1-x_6}M^6_{x_6}O_3$ 、 $BaCe_{1-x_7}M^7_{x_7}O_3$ 、および $BaZr_{1-x_8-y_8}Ce_{x_8}M^8_{y_8}O_3$ (M^6 、 M^7 、 M^8 は、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Sc、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、In、Luから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_6 < 1$ 、 $0 < x_7 < 1$ 、 $0 < x_8 < 1$ 、 $0 < y_8 < 1$)のうちのいずれか1つの組成式で表される第6の化合物を含む第2の固体電解質膜をさらに備え、前記第1の固体電解質膜は、前記アノードと一方側の面で接し、該一方側の面とは反

50

対側となる他方側の面において、前記第2の固体電解質膜と接し、該アノード、該第1の固体電解質膜、および該第2の固体電解質膜の順に積層された構成であってもよい。

【0054】

上記構成によると、アノードと第2の固体電解質膜との間には第1の固体電解質膜が設けられている。このため、第2の固体電解質膜が、アノードに含まれるNiと反応して、CO₂との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第1の固体電解質膜によってNiとの反応を防ぐことができる。

【0055】

このため、第2の固体電解質膜の耐久性を向上させることができ、さらにまた第2の固体電解質膜の組成の選択の幅を増大させることができる。

10

【0056】

本発明の第14の態様に係る燃料電池の膜電極接合体は、上記した第8～第13の態様のいずれか1つの態様において、前記M¹はYbであり、前記x₁の範囲が、0 < x₁ < 0.6となる構成であってもよい。

【0057】

本発明の第15の態様に係る燃料電池は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式がBaZr_{1-x₁}M¹_{x₁}O₃ (M¹は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、0 < x₁ < 1)で表される第1の化合物、および組成式がBaZr_{1-x₂}Tm_{x₂}O₃ (0 < x₂ < 0.3)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiと、含むアノードと、を有する燃料電池の膜電極接合体と、カソードと、前記アノードに水素含有ガスを供給するアノードガス経路と、前記カソードに酸化剤ガスを供給するカソードガス経路と、を備え、前記固体電解質膜は、前記燃料電池のアノードと一方側の面で接し、該一方側の面とは反対側となる他方側の面において前記カソードと接し、該アノード、該固体電解質膜、該カソードの順に積層されており、前記水素含有ガスはCO₂を含む。

20

【0058】

上記構成によると、燃料電池のアノードは、組成式がBaZr_{1-x₁}M¹_{x₁}O₃ (M¹は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、0 < x₁ < 1)で表される第1の化合物、およびBaZr_{1-x₂}Tm_{x₂}O₃ (0 < x₂ < 0.3)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、燃料電池の膜電極接合体を構成するアノードの合成時にBaNiM¹₂O₅および/またはBaNiTm₂O₅が生成されることを抑制することができる。

30

【0059】

つまり、CO₂に曝される環境下においてCO₂と反応して分解されるような化合物が、アノードの合成時に生成されることを抑制でき、燃料電池の膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0060】

よって、本発明の第15の態様に係る燃料電池は、信頼性を高めることができる。

【0061】

40

本発明の第16の態様に係る燃料電池は、上記した第15の態様において、供給された原料を改質し、前記水素含有ガスを生成する改質器を備える構成であってもよい。

【0062】

上記構成によると改質器を備えるため、外部から供給された原料を改質し、水素含有ガスを生成することができる。なお、このとき生成された水素含有ガスには、改質反応時に生成されたCO₂を含む場合がある。しかしながら、燃料電池では、アノードの合成時に、CO₂との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。

【0063】

このため、改質器により生成された水素含有ガスがアノードに供給されても、この水素含有ガスに含まれるCO₂によって、アノードは分解されることがない。

50

【0064】

よって、本発明の第16の態様に係る燃料電池は、信頼性を高めることができる。

【0065】

本発明の第17の態様に係る電気化学的水素ポンプの膜電極接合体は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むアノードと、を備える。

【0066】

ここで、第1の化合物および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、アノードを構成する電解質材料において、第1の化合物または第2の化合物、あるいは第1の化合物と第2の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。

【0067】

上記構成によると、電気化学的水素ポンプのアノードは、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体を構成するアノードの合成時に $BaNiM^{1-2}O_5$ および/または $BaNiTm_2O_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0068】

つまり、 CO_2 に曝される環境下において CO_2 と反応して分解されるような化合物が、アノードの合成時に生成されることを抑制でき、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0069】

よって、本発明の第17の態様に係る電気化学的水素ポンプの膜電極接合体は、信頼性を高めることができる。

【0070】

本発明の第18の態様に係る電気化学的水素ポンプの膜電極接合体は、上記した第17の態様において、前記アノードは、組成式が $BaZr_{1-x_3}M^3_{x_3}O_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gdから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$)で表される第3の化合物を含まない構成であってもよい。

【0071】

上記構成によると、アノードが上記した第3の化合物を含まないため、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0072】

本発明の第19の態様に係る電気化学的水素ポンプは、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^1 は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むアノードと、を有する電気化学的水素ポンプの膜電極接合体と、カソードと、前記アノードと前記カソードとに電流を流す外部電源と、前記アノードに水素含有ガスを供給するアノードガス経路と、を備え、前記固体電解質膜は、前記アノードと一方側の面で接し、該一方側の面とは反対側となる他方側の面において前記カソードと接し、該アノード、該固体電解質膜、および該カソードの順に積層されており、前記水素含有ガスは CO_2 を含む。

10

20

30

40

50

【0073】

上記構成によると、電気化学的水素ポンプのアノードは、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^{1-x_1} は3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体を構成するアノードの合成時に $BaNiM^{1-x_1}_2O_5$ および/または $BaNiTm_{x_2}O_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0074】

つまり、 CO_2 に曝される環境下において CO_2 と反応して分解されるような化合物が、アノードの合成時に生成されることを抑制でき、電気化学的水素ポンプの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

10

【0075】

よって、本発明の第19の態様に係る電気化学的水素ポンプは、信頼性を高めることができる。

【0076】

本発明の第20の態様に係る電気化学的水素ポンプは、上記した第19の態様において、供給された原料を改質し、前記水素含有ガスを生成する改質器を備える構成であってもよい。

【0077】

上記構成によると改質器を備えるため、外部から供給された原料を改質し、水素含有ガスを生成することができる。なお、このとき生成された水素含有ガスには、改質反応時に生成されたCOと原料に添加された水とが反応し CO_2 を含む場合がある。しかしながら、電気化学的水素ポンプでは、アノードの合成時において、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。

20

【0078】

このため、改質器により生成された水素含有ガスがアノードに供給されても、この水素含有ガスに含まれる CO_2 によって、アノードは分解されることがない。

【0079】

よって、本発明の第20の態様に係る電気化学的水素ポンプは、信頼性を高めることができる。

30

【0080】

本発明の第21の態様に係る水素センサの膜電極接合体は、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^{1-x_1} は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含む電極と、を備える。

【0081】

ここで、第1の化合物および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とは、電極を構成する電解質材料において、第1の化合物または第2の化合物、あるいは第1の化合物と第2の化合物とからなる複合化合物が最も多く含まれるということである。

40

【0082】

上記構成によると、水素センサの膜電極接合体を構成する電極は、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1-x_1}O_3$ (M^{1-x_1} は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含むため、水素センサの膜電極接合体を構成する電極の合成時に $BaNiM^{1-x_1}_2O_5$ および/または BaN

50

BaTiM_2O_5 が生成されることを抑制することができる。

【0083】

つまり、 CO_2 に曝される環境下において CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、水素センサの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0084】

よって、本発明の第21の態様に係る水素センサの膜電極接合体は、信頼性を高めることができる。

【0085】

本発明の第22の態様に係る水素センサの膜電極接合体は、上記した第21の態様において、前記電極は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_3}\text{M}^3_{x_3}\text{O}_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gd から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第3の化合物を含まない構成であってもよい。

【0086】

上記構成によると、電極が上記した第3の化合物を含まないため、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、水素センサの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0087】

本発明の第23の態様に係る水素センサは、プロトン伝導性の固体電解質膜と、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiを含む電極と、を有する水素センサの膜電極接合体を備える。

【0088】

上記構成によると、水素センサの膜電極接合体を構成する電極は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は3価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第1の化合物、および $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiを含むため、電極の合成時に $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0089】

このため、 CO_2 を含む水素含有ガスが電極に供給される場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極の合成時に生成されることを抑制でき、水素センサの膜電極接合体の耐久性の向上を図ることができる。

【0090】

よって、本発明の第23の態様に係る水素センサは、信頼性を高めることができる。

【0091】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、以下では、全ての図を通じて同一または対応する構成部材には同一の参照符号を付して、その説明については省略する場合がある。

【0092】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体10について、図1を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態1に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体10の構成を模式的に示す図である。電気化学デバイスは、電気的現象を伴う化学反応または化学的現象を利用する装置であって、例えば、燃料電池、電気化学的水素ポンプ、水素センサ等が例示できる。

【0093】

10

20

30

40

50

膜電極接合体 10 は、図 1 に示すように、電極 11 と、第 1 の固体電解質膜 12 とを備え、電極 11 と第 1 の固体電解質膜 12 とが接した構造となっている。換言すると、膜電極接合体 10 は、第 1 の固体電解質膜 12 の一方の側面側で電極 11 と接しており、両者を積層させた構造となっている。

【0094】

電極 11 は、組成式が $BaZr_{1-x_1}M^{1}_{x_1}O_3$ (M^1 は 3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第 1 の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_2}Tm_{x_2}O_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第 2 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料および Ni を含む構成である。なお、 M^1 は、Sc、In、Lu、Yb から選ばれる 1 種類以上の元素であってもよい。特に、 M^1 は Yb であり、 x_1 の範囲が、 $0 < x_1 < 0.6$ であってもよい。このため、電極 11 の合成時に Ni と反応して、 $BaNiM^{1}_2O_5$ および / または $BaNiTm_2O_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

10

【0095】

また、電極 11 は、組成式が $BaZr_{1-x_3}M^3_{x_3}O_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gd から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。電極 11 が第 3 の化合物を含まない構成の場合、電極 11 の合成時に Ni と反応して、 $BaNiM^3_2O_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制できる。

20

【0096】

したがって、 CO_2 に曝される環境下において CO_2 と反応して分解されるような化合物が、電極 11 の合成時に生成されることを抑制できるため、電気化学デバイスの電極 11 の耐久性の向上を図ることができる。

【0097】

第 1 の固体電解質膜 12 は、プロトン伝導性を有する固体電解質膜であり、組成式が $BaZr_{1-x_4}M^4_{x_4}O_3$ (M^4 は、3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$) で表される第 4 の化合物、および組成式が $BaZr_{1-x_5}Tm_{x_5}O_3$ ($0 < x_5 < 0.3$) で表される第 5 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む。なお、 M^4 は、Sc、In、Lu、Yb から選ばれる 1 種類以上の元素であってもよい。

30

【0098】

このため、第 1 の固体電解質膜 12 は、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $BaNiM^4_2O_5$ および / または $BaNiTm_2O_5$ といった CO_2 と反応して分解されるような化合物が生成されることを抑制することができる。

【0099】

さらにまた、第 1 の固体電解質膜 12 は、第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。第 1 の固体電解質膜 12 が第 3 の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $BaNiM^3_2O_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

40

【0100】

このように、第 1 の固体電解質膜 12 が、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。したがって、電気化学デバイスの電極 11 および第 1 の固体電解質膜 12 の耐久性の向上を図ることができる。

【0101】

なお、膜電極接合体 10 を備えた電気化学デバイスを、例えば固体酸化物形燃料電池とする場合、第 1 の固体電解質膜 12 の、電極 11 が設けられている一方側の面に水素含有ガスを、電極 11 が設けられていない他方側の面に酸化剤ガスをそれぞれ供給して発電を行う構成となる。そのため、電気化学デバイスが固体酸化物形燃料電池である場合、第 1

50

の固体電解質膜 12 は、ガスタイトである必要がある。

【0102】

また、本発明の実施の形態 1 における第 1 の固体電解質膜 12 の厚みは、例えば 5 ~ 30 μm であるとよい。

【0103】

(実施の形態 1 の変形例)

次に本発明の実施の形態 1 の変形例に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体 20 について、図 2 を参照して説明する。図 2 は、本発明の実施の形態 1 の変形例に係る電気化学デバイスが備える膜電極接合体 20 の構成を模式的に示す図である。

【0104】

膜電極接合体 20 は、電極 11 と、第 1 の固体電解質膜 12 と、第 2 の固体電解質膜 13 とを備え、第 1 の固体電解質膜 12 は、その一方側の面で電極 11 と接し、該一方側の面とは反対側となる他方側の面において第 2 の固体電解質膜 13 と接する構成となっている。そして、電極 11、第 1 の固体電解質膜 12、第 2 の固体電解質膜 13 の順に積層されている。つまり、実施の形態 1 の変形例に係る膜電極接合体 20 は、実施の形態 1 に係る膜電極接合体 10 の構成と比較して、さらに第 2 の固体電解質膜 13 を備えた構成となっている。

【0105】

実施の形態 1 の変形例に係る膜電極接合体 20 が備える電極 11 および第 1 の固体電解質膜 12 は、実施の形態 1 に係る膜電極接合体 10 が備える電極 11 および第 1 の固体電解質膜 12 と同様であるため、詳細な説明については省略する。

【0106】

第 2 の固体電解質膜 13 は、 $\text{BaZr}_{1-x_6}\text{M}^6_{x_6}\text{O}_3$ 、 $\text{BaCe}_{1-x_7}\text{M}^7_{x_7}\text{O}_3$ 、および $\text{BaZr}_{1-x_8-y_8}\text{Ce}_{x_8}\text{M}^8_{y_8}\text{O}_3$ (M^6 、 M^7 、 M^8 は、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Y、Sc、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、In、Lu から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_6 < 1$ 、 $0 < x_7 < 1$ 、 $0 < x_8 < 1$ 、 $0 < y_8 < 1$) のうちのいずれか 1 つの組成式で表される第 6 の化合物を含む。

【0107】

第 2 の固体電解質膜 13 と電極 11 との間には第 1 の固体電解質膜 12 が設けられている。このため、第 2 の固体電解質膜 13 が、電極 11 に含まれる Ni と反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第 1 の固体電解質膜 12 によって Ni との反応を防ぐことができる。このため、第 2 の固体電解質膜 13 の耐久性を向上させることができ、さらにまた第 2 の固体電解質膜 13 の組成の選択の幅を増大させることができる。例えば、第 2 の固体電解質膜 13 として、導電率が第 1 の固体電解質膜 12 よりも高いものを選択し、膜電極接合体 20 の固体電解質膜を構成することができる。

【0108】

なお、第 1 の固体電解質膜 12 および第 2 の固体電解質膜 13 のうち少なくとも一方はガスタイトである必要がある。

【0109】

また、膜電極接合体 20 を備えた電気化学デバイスを、例えば固体酸化物形燃料電池とする場合、電極 11 と、第 1 の固体電解質膜 12 と、第 2 の固体電解質膜 13 と、の積層体において、電極 11 側に水素含有ガスを、第 2 の固体電解質膜 13 側に酸化剤ガスをそれぞれ供給して発電を行う。

【0110】

(実施の形態 2)

次に実施の形態 1 に係る電気化学デバイスが燃料電池 300 である場合について図 3 を参照して説明する。図 3 は、本発明の実施の形態 2 に係る燃料電池 300 の構成の一例を模式的に示す図である。燃料電池 300 としては、プロトン伝導性の固体電解質膜を備え

10

20

30

40

50

た固体酸化物形燃料電池が例示できる。

【0111】

図3に示すように、燃料電池300は、電極11としてアノード、第1の固体電解質膜12、およびカソード14からなる膜電極接合体30と、改質器15と、原料供給経路51と、アノードガス経路52と、カソードガス経路53と、を備えている。

【0112】

膜電極接合体30は、図3に示すように実施の形態1に係る膜電極接合体10の構成において、さらにカソード14を備えた構成となっている。膜電極接合体30は、カソード14をさらに備える点を除けば実施の形態1に係る膜電極接合体10と同様な構成となるため、電極11および第1の固体電解質膜12の詳細な説明については省略する。

10

【0113】

すなわち、膜電極接合体30では、第1の固体電解質膜12は、その一方側の面において電極11と接し、一方側とは反対側となる他方側の面においてカソード14と接しており、電極11、第1の固体電解質膜12、カソード14の順に積層されている。なお、燃料電池300において、電極11はアノードとなる。

【0114】

原料供給経路51を通じて外部から供給された原料は改質器15に供給される。改質器15は、供給された原料を改質し、水素含有ガスを生成する。改質器15で生成された水素含有ガスは、アノードガス経路52を通じて膜電極接合体30のアノードである電極11に供給される。また、外部から供給された酸化剤ガスはカソードガス経路53を通じてカソード14に供給される。膜電極接合体30では、供給された水素含有ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素との電気化学反応により発電する。

20

【0115】

ところで、アノードガス経路52によって電極11に供給される水素含有ガスには CO_2 が含まれている場合がある。例えば、原料が都市ガス等、炭化水素を含むガスの場合、改質器15において実施された改質反応によって CO_2 が生成される。しかしながら、上記したように電極11は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)で表される第1の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含む構成である。このため、電極11の合成時に CO_2 と反応して分解されるような $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されることを抑制することができる。

30

【0116】

さらにまた、電極11は、第3の化合物を含まない構成としてもよい。電極11が第3の化合物を含まない構成の場合、電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0117】

このように、電極11側を流通する水素含有ガス中に CO_2 が含まれている場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、アノードの合成時に生成されることを抑制できる。

40

【0118】

また、第1の固体電解質膜12は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_4}\text{M}^4_{x_4}\text{O}_3$ (M^4 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$)で表される第4の化合物、および $\text{BaZr}_{1-x_5}\text{Tm}_{x_5}\text{O}_3$ ($0 < x_5 < 0.3$)で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含んでいる。このため、第1の固体電解質膜12において、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のように CO_2 と反応して分解される化合物が生成されることを抑制することがで

50

きる。

【0119】

さらにまた、第1の固体電解質膜12は、第3の化合物を含まない構成としてもよい。第1の固体電解質膜12が第3の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^{3+}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。このように、電極11側を流通する水素含有ガス中に CO_2 が含まれている場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が、第1の固体電解質膜12において生成されることを抑制できる。

【0120】

なお、上記した燃料電池300は、改質器15を備え、該改質器15によって生成された水素含有ガスが電極11に供給される構成であった。しかしながら、この構成に限定されるものではなく、外部から水素含有ガスが電極11に供給される構成であってもよい。このように構成される場合、燃料電池300は改質器15を必ずしも備える必要はない。また、外部から供給された水素含有ガスに CO_2 が含まれている場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物の生成が抑制されるため耐久性の高い燃料電池300の膜電極接合体30を提供できる。

【0121】

(実施の形態2の変形例)

次に実施の形態2の変形例に係る電気化学デバイスが燃料電池400である場合について図4を参照して説明する。図4は、本発明の実施の形態2の変形例に係る燃料電池400の構成の一例を模式的に示す図である。燃料電池400としては、プロトン伝導性の固体電解質膜を備えた固体酸化物形燃料電池が例示できる。

【0122】

図4に示すように、実施の形態2の変形例に係る燃料電池400は、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14からなる膜電極接合体40と、改質器15と、原料供給経路51と、アノードガス経路52と、カソードガス経路53と、を備えている。

【0123】

実施の形態2の変形例に係る膜電極接合体40は、図4に示すように実施の形態1の変形例に係る膜電極接合体20の構成において、さらにカソード14を備えた構成となっている。換言すると実施の形態2に係る燃料電池300が備える膜電極接合体30の構成においてさらに第2の固体電解質膜13を備えた構成となっているとも言える。このため、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14の詳細な説明については省略する。

【0124】

すなわち、膜電極接合体40では、第1の固体電解質膜12は、その一方側の面において電極11と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、第2の固体電解質膜13と接している。また、第2の固体電解質膜13は、その一方側の面において第1の固体電解質膜12と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、カソード14と接している。そして、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、カソード14の順に積層されている。なお、燃料電池400において、電極11はアノードとなる。

【0125】

原料供給経路51を通じて外部から供給された原料は改質器15に供給される。改質器15は、供給された原料を改質し、水素含有ガスを生成する。改質器15で生成された水素含有ガスは、アノードガス経路52を通じて膜電極接合体40のアノードである電極11に供給される。また、外部から供給された酸化剤ガスはカソードガス経路53を通じてカソード14に供給される。膜電極接合体40では、供給された水素含有ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素との電気化学反応により発電する。

【0126】

上記したように電極 11 は、第 1 の化合物、および第 2 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料と、Ni とを含む構成である。このため、電極 11 の合成時に $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および / または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されることを抑制することができる。さらに、電極 11 は、第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。電極 11 が第 3 の化合物を含まない構成の場合、電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制できる。

【0127】

したがって、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物が、電極 11 の合成時に生成されることを抑制できる。

【0128】

また、第 1 の固体電解質膜 12 は、第 4 の化合物、および第 5 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む構成である。このため、第 1 の固体電解質膜 12 は、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および / または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されることを抑制することができる。さらにまた、第 1 の固体電解質膜 12 は、第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。第 1 の固体電解質膜 12 が第 3 の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。このように、第 1 の固体電解質膜 12 が、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。

【0129】

また、第 2 の固体電解質膜 13 と電極 11 との間には第 1 の固体電解質膜 12 が設けられている。このため、第 2 の固体電解質膜 13 が、電極 11 に含まれる Ni と反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第 1 の固体電解質膜 12 によって Ni との反応を防ぐことができる。このため、第 2 の固体電解質膜 13 の耐久性を向上させることができ、さらにまた第 2 の固体電解質膜 13 の組成の選択の幅を増大させることができる。例えば、第 2 の固体電解質膜 13 として、導電率が第 1 の固体電解質膜 12 よりも高いものを選択し、膜電極接合体 40 の固体電解質膜を構成することができる。

【0130】

なお、燃料電池 400 は、改質器 15 を備え、該改質器 15 によって生成された水素含有ガスが電極 11 に供給される構成であった。しかしながら、この構成に限定されるものではなく、外部から水素含有ガスが電極 11 に供給される構成であってもよい。このように構成される場合、燃料電池 400 は改質器 15 を必ずしも備える必要はない。また、外部から供給された水素含有ガスに CO_2 が含まれている場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物の生成が抑制されるため耐久性の高い燃料電池 400 の膜電極接合体 40 を提供できる。

【0131】

(実施の形態 3)

次に実施の形態 1 に係る電気化学デバイスが電気化学的水素ポンプ 500 である場合について図 5 を参照して説明する。図 5 は、本発明の実施の形態 3 に係る電気化学的水素ポンプ 500 の構成の一例を模式的に示す図である。

【0132】

図 5 に示すように、電気化学的水素ポンプ 500 は、電極 11、第 1 の固体電解質膜 12、およびカソード 14 からなる膜電極接合体 50 と、改質器 15 と、原料供給経路 51 と、アノードガス経路 52 と、を備え、膜電極接合体 50 の電極 11 およびカソード 14 には外部電源 17 から電圧が印加されるように構成されている。

【0133】

膜電極接合体 50 は、図 5 に示すように実施の形態 1 に係る膜電極接合体 10 の構成において、さらにカソード 14 を備えた構成となっている。膜電極接合体 50 は、カソード

10

20

30

40

50

14をさらに備える点を除けば実施の形態1に係る膜電極接合体10と同様な構成となるため、電極11および第1の固体電解質膜12の詳細な説明については省略する。

【0134】

すなわち、膜電極接合体50では、第1の固体電解質膜12は、その一方側の面において電極11と接し、一方側とは反対側となる他方側の面においてカソード14と接しており、電極11、第1の固体電解質膜12、カソード14の順に積層されている。なお、電気化学的水素ポンプ500において、電極11はアノードとなる。

【0135】

原料供給経路51を通じて外部から供給された原料は改質器15に供給される。改質器15は、供給された原料を改質し、水素含有ガスを生成する。改質器15で生成された水素含有ガスは、アノードガス経路52を通じて膜電極接合体50のアノードである電極11に供給される。膜電極接合体50では、電極11およびカソード14に外部電源から電流を流すと、水素含有ガス中の水素のみがプロトンの形態で電極11（アノード）側から、第1の固体電解質膜12を通じて、カソード14側へと移動する。水素はファラデーの法則に従って流した電流に比例した量だけ輸送される。このように電気化学的水素ポンプ500は、水素を電気化学的に汲み上げることができる。

【0136】

ところで、アノードガス経路52によって電極11に供給される水素含有ガスには CO_2 が含まれている場合がある。例えば、原料が都市ガス等、炭化水素を含むガスの場合、改質器15において実施された改質反応によって CO_2 が生成される。しかしながら、上記したように電極11は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1\text{x}_1\text{O}_3$ （ M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$ ）で表される第1の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}\text{x}_2\text{O}_3$ （ $0 < x_2 < 0.3$ ）で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料と、Niと、を含む。このため、電極11の合成時に $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されることを抑制することができる。

【0137】

さらにまた、電極11は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_3}\text{M}^3\text{x}_3\text{O}_3$ （ M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gdから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$ ）で表される第3の化合物を含まない構成としてもよい。電極11が第3の化合物を含まない構成の場合、電極11の合成時に、該電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0138】

したがって、電気化学的水素ポンプ500の備える膜電極接合体50の電極11は、その合成時において、 CO_2 と反応して分解される化合物が生成されることを抑制できる。それゆえ、電気化学的水素ポンプ500の電極11の耐久性の向上を図ることができる。

【0139】

また、膜電極接合体50の第1の固体電解質膜12は、プロトン伝導性を有する固体電解質膜であり、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_4}\text{M}^4\text{x}_4\text{O}_3$ （ M^4 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$ ）で表される第4の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_5}\text{Tm}\text{x}_5\text{O}_3$ （ $0 < x_5 < 0.3$ ）で表される第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む。このため、第1の固体電解質膜12において、該第1の固体電解質膜12と接する電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 と反応して分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0140】

さらにまた、第1の固体電解質膜12は、上記した第3の化合物を含まない構成としてもよい。第1の固体電解質膜12が第3の化合物を含まない構成とした場合、電極11に含まれるNiと反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 と反応して分解される化合物

10

20

30

40

50

が生成されることを抑制することができる。

【0141】

このように、膜電極接合体50は、電極11の合成時にNiと反応して、CO₂との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。さらには、第1の固体電解質膜12において、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、CO₂との反応で分解されるような化合物が生成されることを抑制できる。したがって、電気化学的水素ポンプ500が備える膜電極接合体50の電極11および第1の固体電解質膜12の耐久性の向上を図ることができる。

【0142】

なお、上記した電気化学的水素ポンプ500は、改質器15を備え、該改質器15によって生成された水素含有ガスが電極11に供給される構成であった。しかしながら、この構成に限定されるものではなく、外部から水素含有ガスが電極11に供給される構成であってもよい。このように構成される場合、電気化学的水素ポンプ500は改質器15を必ずしも備える必要はない。また、外部から供給された水素含有ガスにCO₂が含まれている場合であっても、CO₂と反応して分解されるような化合物の生成が抑制されるため耐久性の高い電気化学的水素ポンプ500の膜電極接合体50を提供できる。

【0143】

(実施の形態3の変形例)

次に実施の形態1の変形例に係る電気化学デバイスが電気化学的水素ポンプ600である場合について図6を参照して説明する。図6は、本発明の実施の形態3の変形例に係る電気化学的水素ポンプ600の構成の一例を模式的に示す図である。

【0144】

図6に示すように、実施の形態3の変形例に係る電気化学的水素ポンプ600は、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14からなる膜電極接合体60と、改質器15と、原料供給経路51と、アノードガス経路52と、を備えている。そして、膜電極接合体60の電極11およびカソード14には外部電源17から電圧が印加されるように構成されている。

【0145】

膜電極接合体60は、図6に示すように実施の形態1の変形例に係る膜電極接合体20の構成において、さらにカソード14を備えた構成となっている。換言すると実施の形態3に係る電気化学的水素ポンプ500が備える膜電極接合体50の構成においてさらに第2の固体電解質膜13を備えた構成となっているとも言える。このため、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14の詳細な説明については省略する。

【0146】

すなわち、膜電極接合体60では、第1の固体電解質膜12は、その一方側の面において電極11と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、第2の固体電解質膜13と接している。また、第2の固体電解質膜13は、その一方側の面において第1の固体電解質膜12と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、カソード14と接している。そして、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、カソード14の順に積層されている。なお、電気化学的水素ポンプ600において、電極11はアノードとなる。

【0147】

原料供給経路51を通じて外部から供給された原料は改質器15に供給される。改質器15は、供給された原料を改質反応により改質し、水素含有ガスを生成する。改質器15で生成された水素含有ガスは、アノードガス経路52を通じて膜電極接合体60のアノードである電極11に供給される。膜電極接合体60では、電極11およびカソード14に外部電源から電流を流すと、水素含有ガス中の水素のみがプロトンの形態で電極11(アノード)側から第1の固体電解質膜12および第2の固体電解質膜13を通じてカソード14側へと移動する。水素はファラデーの法則に従って流した電流に見合った量だけ輸送

10

20

30

40

50

される。このように電気化学的水素ポンプ600は、水素を電気化学的に汲み上げることができる。

【0148】

ところで、アノードガス経路52によって電極11に供給される水素含有ガスには CO_2 が含まれている場合がある。例えば、原料が都市ガス等、炭化水素を含むガスの場合、改質器15において実施された改質反応によって CO_2 が生成される。しかしながら、上記したように電極11は、第1の化合物、および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料と、Niとを含む構成である。このため、電極11の合成時にNiと反応して $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。さらに、電極11は、第3の化合物を含まない構成としてもよい。電極11が第3の化合物を含まない構成とする場合、電極11の合成時にNiと反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制できる。したがって、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物が、電極11の合成時に生成されることを抑制できる。

10

【0149】

また、第1の固体電解質膜12は、第4の化合物、および第5の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む構成である。このため、第1の固体電解質膜12は、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。さらにまた、第1の固体電解質膜12は、第3の化合物を含まない構成としてもよい。第1の固体電解質膜12が第3の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極11に含まれるNiと反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。このように、第1の固体電解質膜12が、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。

20

【0150】

また、第2の固体電解質膜13と電極11との間には第1の固体電解質膜12が設けられている。このため、第2の固体電解質膜13が、電極11に含まれるNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第1の固体電解質膜12によってNiとの反応を防ぐことができる。このため、第2の固体電解質膜13の耐久性を向上させることができ、さらにまた第2の固体電解質膜13の組成の選択の幅を増大させることができる。例えば、第2の固体電解質膜13として、導電率が第1の固体電解質膜12よりも高いものを選択し、膜電極接合体60の固体電解質膜を構成することができる。

30

【0151】

なお、電気化学的水素ポンプ600は、改質器15を備え、該改質器15によって生成された水素含有ガスが電極11に供給される構成であった。しかしながら、この構成に限定されるものではなく、外部から水素含有ガスが電極11に供給される構成であってもよい。このように構成される場合、電気化学的水素ポンプ600は、改質器15を必ずしも備える必要はない。また、外部から供給された水素含有ガスに CO_2 が含まれている場合であっても、 CO_2 と反応して分解されるような化合物の生成が抑制されるため耐久性の高い電気化学的水素ポンプ600の膜電極接合体60を提供できる。

40

【0152】

(実施の形態4)

次に実施の形態1に係る電気化学デバイスが水素センサ700である場合について図7を参照して説明する。図7は、本発明の実施の形態4に係る水素センサ700の構成の一例を模式的に示す図である。

【0153】

図7に示すように、実施の形態4に係る水素センサ700は、電極11、第1の固体電

50

解質膜 12、およびカソード 14 からなる膜電極接合体 70 と、を備えている。そして、膜電極接合体 70 の電極 11 およびカソード 14 には電圧計 18 が接続され、電圧を測定できるように構成されている。

【0154】

膜電極接合体 70 は、図 7 に示すように実施の形態 1 に係る膜電極接合体 10 の構成において、さらにカソード 14 を備えた構成となっている。膜電極接合体 70 は、カソード 14 をさらに備える点を除けば実施の形態 1 に係る膜電極接合体 10 と同様な構成となるため、電極 11、第 1 の固体電解質膜 12 の詳細な説明については省略する。

【0155】

すなわち、膜電極接合体 70 において、第 1 の固体電解質膜 12 は、その一方側の面で電極 11 と接し、一方側とは反対側となる他方側の面でカソード 14 と接しており、電極 11、第 1 の固体電解質膜 12、カソード 14 の順に積層されている。なお、水素センサ 700 において、電極 11 はアノードとなる。

【0156】

膜電極接合体 70 を挟んで水素分圧濃度の異なるガスが存在するとき、高水素分圧側のガス $P\text{-H}_2(1)$ を負極、低水素分圧側のガス $P\text{-H}_2(2)$ を正極として起電力が生じる。起電力が生じた時の温度と一方の水素分圧が一定であれば、計算からもう一方の水素分圧を算出することができる。このとき膜電極接合体 70 では、電極 11 およびカソード 14 に外部電源から電流を流すと、水素含有ガス中の水素のみがプロトンの形態で電極 11 (アノード) 側から、第 1 の固体電解質膜 12 を通じて、カソード 14 側へと移動する。このように水素センサ 700 は、水素分圧の濃淡から、ガス内の水素分圧を測定することができる。

【0157】

ところで、膜電極接合体 70 を挟んで起電力を生じる水素含有ガスには CO_2 が含まれている場合がある。しかしながら、上記したように電極 11 は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1\text{x}_1\text{O}_3$ (M^1 は、3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) で表される第 1 の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}\text{x}_2\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) で表される第 2 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料と Ni とを含む。このため、電極 11 の合成時に Ni と反応して $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および / または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0158】

さらにまた、電極 11 は、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_3}\text{M}^3\text{x}_3\text{O}_3$ (M^3 は、 Er 、 Y 、 Ho 、 Dy 、 Gd から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。電極 11 が第 3 の化合物を含まない構成とする場合、電極 11 の合成時に Ni と反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0159】

したがって、水素センサ 700 の備える膜電極接合体 70 の電極 11 は、その合成時において、 CO_2 と反応して分解されるような化合物が生成されることを抑制できる。それゆえ、水素センサ 700 の電極 11 の耐久性の向上を図ることができる。

【0160】

また、膜電極接合体 70 の第 1 の固体電解質膜 12 は、プロトン伝導性を有する固体電解質膜であり、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_4}\text{M}^4\text{x}_4\text{O}_3$ (M^4 は、3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_4 < 1$) で表される第 4 の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_5}\text{Tm}\text{x}_5\text{O}_3$ ($0 < x_5 < 0.3$) で表される第 5 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む。このため、第 1 の固体電解質膜 12 において、該第 1 の固体電解質膜 12 と接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および / または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制するこ

とができる。さらにまた、第1の固体電解質膜12は、上記した第3の化合物を含まない構成としてもよい。第1の固体電解質膜12が第3の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、 $\text{BaNiM}^{3+}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。

【0161】

このように、膜電極接合体70は、電極11の合成時にNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。さらには、第1の固体電解質膜12において、隣接する電極11に含まれるNiと反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物が生成されることを抑制できる。したがって、水素センサ700が備える膜電極接合体70の電極11および第1の固体電解質膜12の耐久性の向上を図ることができる。

10

【0162】

(実施の形態4の変形例)

次に実施の形態1の変形例に係る電気化学デバイスが水素センサ800である場合について図8を参照して説明する。図8は、本発明の実施の形態4の変形例に係る水素センサ800の構成の一例を模式的に示す図である。

【0163】

図8に示すように、実施の形態4の変形例に係る水素センサ800は、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14からなる膜電極接合体80と、を備えている。そして、膜電極接合体80の電極11およびカソード14には電圧計18が接続され、電圧を測定できるように構成されている。

20

【0164】

膜電極接合体80は、図8に示すように実施の形態1の変形例に係る膜電極接合体20の構成において、さらにカソード14を備えた構成となっている。換言すると、膜電極接合体80は、第2の固体電解質膜13をさらに備える点を除けば実施の形態4に係る水素センサ700が備える膜電極接合体70と同様の構成となる。このため、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、およびカソード14の詳細な説明については省略する。

【0165】

すなわち、膜電極接合体80では、第1の固体電解質膜12は、その一方側の面において電極11と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、第2の固体電解質膜13と接している。また、第2の固体電解質膜13は、その一方側の面において第1の固体電解質膜12と接し、一方側とは反対側となる他方側の面において、カソード14と接している。そして、電極11、第1の固体電解質膜12、第2の固体電解質膜13、カソード14の順に積層されている。なお、水素センサ800において、電極11はアノードとなる。

30

【0166】

膜電極接合体80を挟んで水素分圧濃度の異なるガスが存在するとき、高水素分圧側のガス $\text{P-H}_2(1)$ を負極、低水素分圧側のガス $\text{P-H}_2(2)$ を正極として起電力が生じる。起電力が生じた時の温度と一方の水素分圧が一定であれば、計算からもう一方の水素分圧を算出することができる。このとき膜電極接合体80では、電極11およびカソード14に外部電源から電流を流すと、水素含有ガス中の水素のみがプロトンの形態で電極11(アノード)側から、第1の固体電解質膜12および第2の固体電解質膜13を通じて、カソード14側へと移動する。このように水素センサ800は、水素分圧の濃淡から、ガス内の水素分圧を測定することができる。

40

【0167】

ところで、膜電極接合体80を挟んで起電力を生じる水素含有ガスには CO_2 が含まれている場合がある。しかしながら、上記したように電極11は、第1の化合物、および第2の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料とNiとを含む構成である。このため、電極11の合成時にNiと反応して $\text{BaNiM}^{1+}_2\text{O}_5$ および/またはB

50

$\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。さらに、電極 11 は、第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。電極 11 が第 3 の化合物を含まない構成とする場合、電極 11 の合成時に Ni と反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制できる。したがって、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物が、電極 11 の合成時に生成されることを抑制できる。

【0168】

また、第 1 の固体電解質膜 12 は、第 4 の化合物、および第 5 の化合物の少なくともいずれか一方を主成分とする電解質材料を含む構成である。このため、第 1 の固体電解質膜 12 は、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、 $\text{BaNiM}^4_2\text{O}_5$ および / または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。さらにまた、第 1 の固体電解質膜 12 は、第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。第 1 の固体電解質膜 12 が第 3 の化合物を含まない構成の場合、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ のような CO_2 との反応で分解される化合物が生成されることを抑制することができる。このように、第 1 の固体電解質膜 12 が、隣接する電極 11 に含まれる Ni と反応して、例えば、水素含有ガス中に含まれる CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成することを抑制できる。

【0169】

また、第 2 の固体電解質膜 13 と電極 11 との間には第 1 の固体電解質膜 12 が設けられている。このため、第 2 の固体電解質膜 13 が、電極 11 に含まれる Ni と反応して、 CO_2 との反応で分解されるような化合物を生成する組成からなる構成であったとしても、第 1 の固体電解質膜 12 によって Ni との反応を防ぐことができる。このため、第 2 の固体電解質膜 13 の耐久性を向上させることができ、さらにまた第 2 の固体電解質膜 13 の組成の選択の幅を増大させることができる。例えば、第 2 の固体電解質膜 13 として、導電率が第 1 の固体電解質膜 12 よりも高いものを選択し、膜電極接合体 60 の固体電解質膜を構成することができる。

【0170】

なお、上記した実施の形態 2、実施の形態 2 の変形例、実施の形態 3、実施の形態 3 の変形例、実施の形態 4、実施の形態 4 の変形例では、電気化学デバイスを、燃料電池 300、400、または電気化学的水素ポンプ 500、600、または水素センサ 700、800 とする場合について説明した。電気化学デバイスはこれらに限定されるものではない。

【0171】

(実施例)

次に、実施の形態 1、実施の形態 1 の変形例、実施の形態 2、実施の形態 2 の変形例、実施の形態 3、実施の形態 3 の変形例、実施の形態 4、実施の形態 4 の変形例に係る膜電極接合体 10、20、30、40、50、60、70、80 の構成において示すように、電極 11 を組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は 3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$) または $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) のいずれか一方で表される化合物および Ni を含む構成とする。ただし、電極 11 において組成式が $\text{BaZr}_{1-x_3}\text{M}^3_{x_3}\text{O}_3$ (M^3 は、 Er 、 Y 、 Ho 、 Dy 、 Gd から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$) で表される第 3 の化合物を含まない構成としてもよい。

【0172】

電極 11 をこのように構成することで、電極 11 の合成時に $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ が生成することを抑制することができるという知見に至った評価方法について、以下に実施例として説明する。なお、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0173】

まず、この評価方法を実施するにあたり、以下の実施例 1 の電極 11、実施例 2 の電極 11、実施例 3 の電極 11、実施例 4 の電極 11、実施例 5 の電極 11、実施例 6 の電極

10

20

30

40

50

11、実施例7の電極11および比較例1の電極11、比較例2の電極11、比較例3の電極11、比較例4の電極11、比較例5の電極11、比較例6の電極11を準備した。なお、実施例6の電極11および実施例7の電極11は、実施例3の電極11と同様にドーパントMとしてYbを用いたものであるが、Ybの添加量を変更させている。

[実施例1] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[実施例2] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[実施例3] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

10

[実施例4] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[実施例5] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[実施例6] NiO と $\text{BaZr}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[実施例7] NiO と $\text{BaZr}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[比較例1] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

20

[比較例2] NiO と $\text{BaZr}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[比較例3] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[比較例4] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[比較例5] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

[比較例6] NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ との混合粉末を焼成して合成した電極材料（焼結体）

30

【0174】

（合成処理）

次に、図9を参照して実施例（実施例1～7、比較例1～6）に係る電極11を構成する電極材料の合成処理について説明する。図9は、本発明の実施例に係る電極11を構成する電極材料の合成処理の一例を示すフローチャートである。

【0175】

まず、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ （関東化学製）および $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （関東化学製）の粉末に加えて、 $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （Mは、3価のイオン半径が0.720より大きい元素であるSc、In、Yb、Lu、Tm、Y、Er、Ho、Dy、Gdのいずれかの元素）（高純度化学製）の粉末をそれぞれ加えて、クエン酸錯体法により実施例1～7、比較例1～6それぞれの出発原料を作製した。そして、所定の配分に秤量した各出発原料の粉末を蒸留水に溶解させ攪拌した（ステップS11）。

40

【0176】

次に、金属カチオンに対し1.5等量のクエン酸一水和物（関東化学製）および1.5等量のエチレンジアミン四酢酸（EDTA）（関東化学製）を加えた（ステップS12）。その後、90で攪拌した（ステップS13）。

【0177】

次に、アンモニア水（28%）（関東化学製）を用いてpHを7に調整した（ステップS14）。pH調整後、ホットスターラーを用いて、95～240で溶媒を除去し（ステップS15）、得られた固形物を乳鉢粉碎した後、約400で脱脂した（ステップS

50

16)。

【0178】

脱脂後、得られた粉末を円柱状にプレス成型して900 で10時間仮焼した(ステップS17)。仮焼後、粗粉碎した粉末を、プラスチック容器にジルコニア製ボールとともに入れ、エタノールを加えて4日間以上ボールミルにより粉碎を行った(ステップS18)。

【0179】

ボールミルによる粉碎後、ランプ乾燥によって溶媒を除去した(ステップS19)。得られた粉末とNiO(住友金属鉱山製)とを、重量比で、NiO:得られた粉末(BZM) = 60:40となるように秤量し、これらを、エタノールを用いて湿式混合した(ステップS20)その後、ランプ乾燥で溶媒を除去し(ステップS21)、得られた粉末を1400 で24時間焼成して、焼成粉末を得た。なお、実施例4、5、6、7の電極材料については得られた粉末を1500 で2時間焼成した(ステップS22)。

【0180】

以上の合成処理により作製した実施例1~7および比較例1~6の電極材料(焼結体)を用いて反応生成物の分析を、以下のように行った。

【0181】

(反応生成物の分析)

実施例1~7および比較例1~6の電極材料について、X線構造回折測定により、生成物の分析を行った。X線構造回折測定はPANalytical製のX線回折装置を用いて行った。X線構造回折測定の結果を図10~17を用いて説明する。なお、実施例1~7については、X線構造回折測定による分析では、参照用に1400 または1500 で焼成する前の結果も併せて示す。

【0182】

図10は、本発明の実施例1に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図10では、NiOとBaZr_{0.8}Sc_{0.2}O₃との混合粉末を1400 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図11は、本発明の実施例2に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図11では、NiOとBaZr_{0.8}In_{0.2}O₃との混合粉末を1400 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図12は、本発明の実施例3に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図12では、NiOとBaZr_{0.8}Yb_{0.2}O₃との混合粉末を1400 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図13は、本発明の実施例4に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図13では、NiOとBaZr_{0.8}Lu_{0.2}O₃との混合粉末を1500 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図14は、本発明の実施例5に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図14では、NiOとBaZr_{0.8}Tm_{0.2}O₃との混合粉末を1500 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図15は、本発明の実施例6に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図15では、NiOとBaZr_{0.7}Yb_{0.3}O₃との混合粉末を1500 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図16は、本発明の実施例7に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図16では、NiOとBaZr_{0.4}Yb_{0.6}O₃との混合粉末を1500 で焼成する前後それぞれについてのX線構造回折測定結果を示す。図17は、本発明の比較例1~6に係る電極材料のX線構造回折測定結果を示すグラフである。図17では、NiOとBaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃との混合粉末、NiOとBaZr_{0.7}Tm_{0.3}O₃との混合粉末、NiOとBaZr_{0.8}Er_{0.2}O₃との混合粉末、NiOとBaZr_{0.8}Ho_{0.2}O₃との混合粉末、NiOとBaZr_{0.8}Dy_{0.2}O₃との混合粉末、NiOとBaZr_{0.8}Gd_{0.2}O₃との混合粉末それぞれの焼結体についてのX線構造回折測定結果を示す。なお、図10~17に示すグラフにおいて、横軸が回折角度(2θ)であり、縦軸が回折強度で

10

20

30

40

50

ある。

【0183】

図17に示すように、比較例1～6の焼成粉末のX線構造回折測定結果を確認すると、焼成後の混合粉末では、 BaNiM_2O_5 (Mは、Y、Tm、Er、Ho、Dy、Gdのいずれかの元素)と同定される回折ピークを確認した(図17における三角印)。この回折ピークは、統合粉末X線回折ソフトウェアPDXL(Rigaku製)により同定した。

【0184】

一方、図10～16に示すように、実施例1に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ との焼成粉末、実施例2に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ との焼成粉末、実施例3に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ 、実施例4に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ との焼成粉末、実施例5に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ との焼成粉末、実施例6に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{3.0}$ との焼成粉末、ならびに実施例7に係る NiO と $\text{BaZr}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_{3.0}$ それぞれのX線構造回折測定結果を確認すると、焼成前も焼成後も BaNiM_2O_5 (MはSc、In、Yb、Lu、Tmから選ばれる1種類以上の元素)に由来する回折ピークが確認されなかった。

【0185】

この結果を、 BaZrO_3 に添加する元素M (Mは、Sc、In、Yb、Lu、Tm、Y、Er、Ho、Dy、Gdのいずれかの元素)のイオン半径によってまとめた結果を図18の表に示す。図18は、 BaZrO_3 に添加する元素(ドーパント)と、この元素のイオン半径()と BaNiM_2O_5 の生成の有無との対応関係を示す表である。つまり、図18では、 BaZrO_3 に元素M (Mは、Sc、In、Yb、Lu、Tm、Y、Er、Ho、Dy、Gdのいずれかの元素)を添加した粉末と、 NiO とを混合して焼成した粉末が BaNiM_2O_5 を生成したか否かについてまとめている。図18の表に示すように、Tmを境にTmよりもイオン半径の小さい元素では BaNiM_2O_5 が生成せず、一方でTmよりもイオン半径の大きい元素では BaNiM_2O_5 が生成したことがわかる。また、Tmは、 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{O}_{3.0}$ では $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成せず、 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Tm}_{0.3}\text{O}_{3.0}$ では $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成した。

【0186】

この結果より、電極材料の組成式が $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^1_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は、3価のイオン半径が0.720より大きく0.880未満である元素から選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)で表される第1の化合物、および組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$)で表される第2の化合物の少なくともいずれか一方で表される化合物では、 $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ および/または $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されないことが明らかになった。

【0187】

一方で、組成式が $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0.3 < x_2 < 1$)、または $\text{BaZr}_{1-x_3}\text{M}^3_{x_3}\text{O}_3$ (M^3 は、Er、Y、Ho、Dy、Gdから選ばれる1種類以上の元素、 $0 < x_3 < 1$)で表される化合物では $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ 、または $\text{BaNiM}^3_2\text{O}_5$ が生成されることが明らかになった。また、ドーパントMをTmとした場合、その添加量によって $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ が生成されるときと生成されないときとがあった。これに対して、Tmよりもイオン半径の小さい例えばYbでは、実施例3、6、7の結果からも分かるようにYbの添加量を変化させたとしても NiO との反応生成物が生成されなかった。

【0188】

(反応生成物の耐久性評価)

次に、比較例1～6の焼成粉末に含まれる反応生成物の BaNiM_2O_5 が電極に与える影響を明らかにするため、 BaNiM_2O_5 の CO_2 に対する耐久性を評価した。代表して BaNiY_2O_5 の結果について図19に示す。図19は、比較例1に係る焼成粉末

における反応生成物である BaNiY_2O_5 の模擬燃料ガス曝露前後それぞれについての X 線構造回折測定結果を示すグラフである。図 19 に示すグラフにおいて、横軸が回析角度 (2θ) であり、縦軸が回析強度である。

【0189】

BaNiY_2O_5 の CO_2 耐久性は、模擬燃料ガス曝露試験を行うことで評価した。具体的には、 BaNiY_2O_5 (高純度化学製) を 600 の模擬燃料ガス ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 75/25 \text{ vol. \%}$ 、露点 65 の混合ガス) 下に曝露し、曝露前と曝露 200 時間経過後のサンプルの X 線構造回折測定を行った。

【0190】

図 19 から明らかなように、模擬燃料ガス曝露前には現れていた BaNiY_2O_5 に由来するピークが、模擬燃料ガス曝露 200 時間経過後のサンプルでは消失し、さらに異なるピークの出現が確認された (図 19 に示すグラフのひし形印参照)。この回折ピークは、統合粉末 X 線回折ソフトウェア PDXL (Rigaku 製) により BaCO_3 と同定された。 BaCO_3 由来のピークを同定したことから、 BaNiY_2O_5 が模擬燃料ガス中で分解し、 BaCO_3 が生成することが明らかとなった。

【0191】

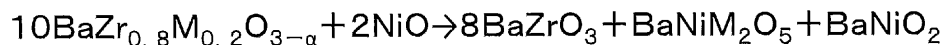
以上の結果から、電極材料が $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ および Ni を含む場合、焼成過程において $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ と Ni とが化学反応して BaNiY_2O_5 が生成することがわかった。さらに、生成した BaNiY_2O_5 は、 CO_2 と反応して分解すると考えられるため、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ および Ni を含む電極は、 CO_2 に曝される環境下では耐久性が低下する課題が明らかになった。

【0192】

以上のように比較例 1 ~ 6 に係る電極材料のように、 NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ とを混合した焼成粉末では、焼成過程において BaNiM_2O_5 が生成する。つまり、焼成過程では、 NiO と $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ とが以下の数 1 に示す反応をすることにより BaNiM_2O_5 が生成されたと考えられる。

【0193】

【数 1】



【0194】

また、焼成過程において反応生成物として BaNiM_2O_5 が生成された場合、 BaNiM_2O_5 が CO_2 に曝露すると数 2 に示す反応を示す。そして、この反応によって、 BaCO_3 にまで分解されると考えられる。

【0195】

【数 2】



【0196】

この結果から、本発明者らは、 BaNiM_2O_5 は CO_2 に対する耐久性が著しく低いことを見出した。

【0197】

よって、実施例 1 ~ 7 に係る電極材料に示すように、 $\text{BaZr}_{1-x_1}\text{M}^{1}_{x_1}\text{O}_3$ (M^1 は 3 価のイオン半径が 0.720 より大きく 0.880 未満である元素から選ばれる 1 種類以上の元素、 $0 < x_1 < 1$)、および $\text{BaZr}_{1-x_2}\text{Tm}_{x_2}\text{O}_3$ ($0 < x_2 < 0.3$) の少なくともいずれか一方で表される化合物と Ni とを含む電極材料は、焼成過程において $\text{BaNiM}^1_2\text{O}_5$ を生成しない。このため、 CO_2 と反応して BaCO_3 にまで分解されることがなく、 CO_2 に対する著しく高い長期の耐久性を有することが

10

20

30

40

50

明らかになった。

【 0 1 9 8 】

また、従来は $BaZrMO_3$ に代表されるプロトン伝導体材料は、 CO_2 耐久性が高いと考えられてきたにも関わらず、ドーパント元素である M に Y を使用し、かつ Ni 成分を含む電極材料においては、 CO_2 に対する耐久性を十分に担保できないことが明らかになった。この知見は、電気化学デバイスの電極、膜電極接合体、電気化学デバイス、燃料電池のアノード、燃料電池の膜電極接合体、燃料電池、電気化学的水素ポンプのアノード、電気化学的水素ポンプ、水素センサの電極、および水素センサに適用することができる。

【 0 1 9 9 】

10

なお、実施例 1 ~ 7 は、本発明の実施の形態 1、実施の形態 1 の変形例、実施の形態 2、実施の形態 2 の変形例、実施の形態 3、実施の形態 3 の変形例、実施の形態 4、実施の形態 4 の変形例に係る電極材料の一例を示すものであり、これら実施例 1 ~ 7 に係る電極材料に限定解釈されるものではない。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 0 0 】

本発明に係る電極は、燃料電池またはガスセンサなどの電気化学デバイス等に利用できる。また、水素純化デバイスまたは水素圧縮デバイスなどの電気化学的水素ポンプ等に利用できる。

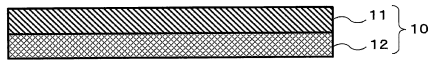
【符号の説明】

20

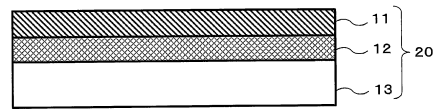
【 0 2 0 1 】

1 0	膜電極接合体	
1 1	電極	
1 2	第 1 の固体電解質膜	
1 3	第 2 の固体電解質膜	
1 4	カソード	
1 5	改質器	
1 7	外部電源	
1 8	電圧計	
2 0	膜電極接合体	30
3 0	膜電極接合体	
4 0	膜電極接合体	
5 0	膜電極接合体	
5 1	原料供給経路	
5 2	アノードガス経路	
5 3	カソードガス経路	
6 0	膜電極接合体	
7 0	膜電極接合体	
8 0	膜電極接合体	
3 0 0	燃料電池	40
4 0 0	燃料電池	
5 0 0	電気化学的水素ポンプ	
6 0 0	電気化学的水素ポンプ	
7 0 0	水素センサ	
8 0 0	水素センサ	

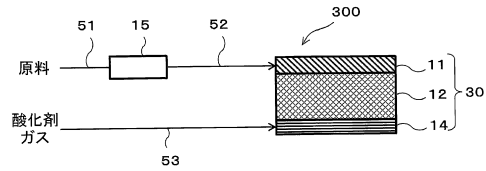
【図 1】



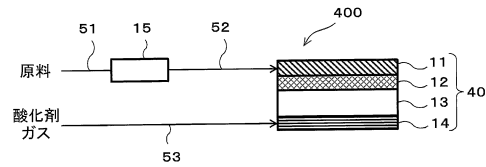
【図 2】



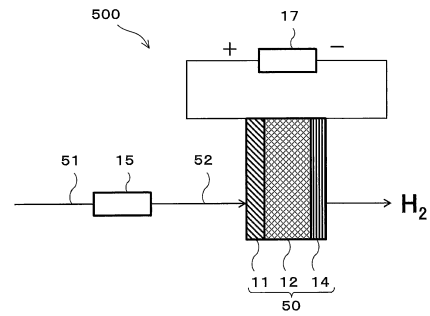
【図 3】



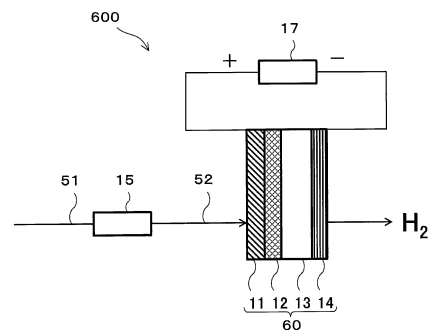
【図 4】



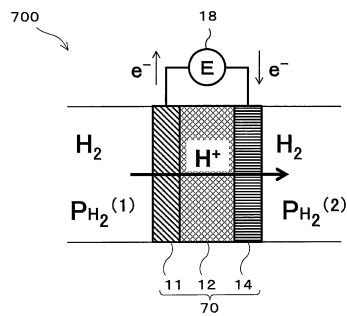
【図 5】



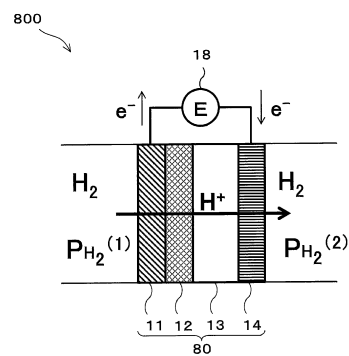
【図 6】



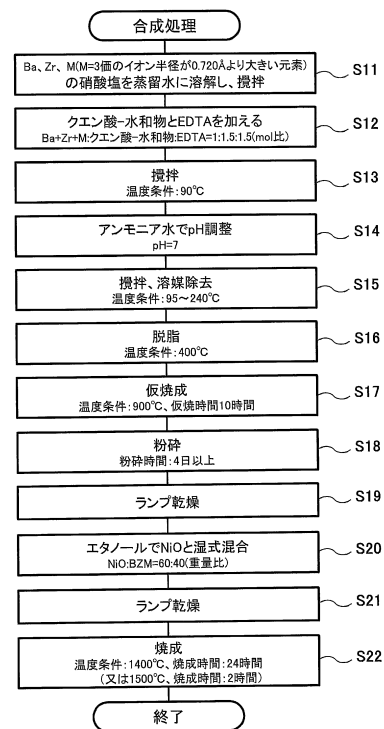
【図 7】



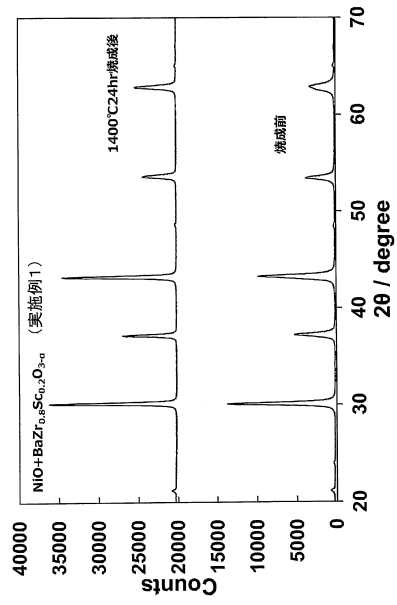
【図 8】



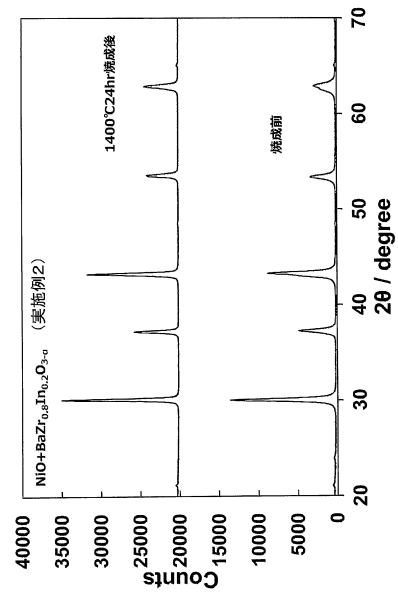
【図 9】



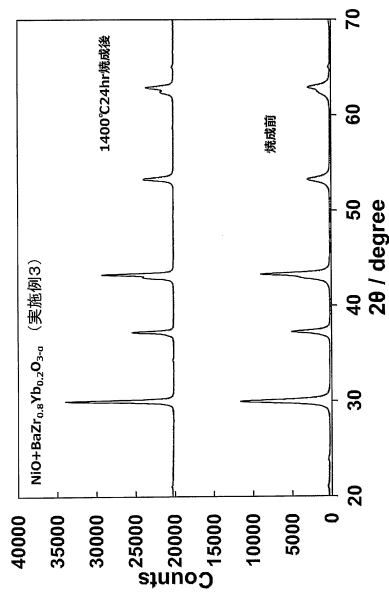
【図 10】



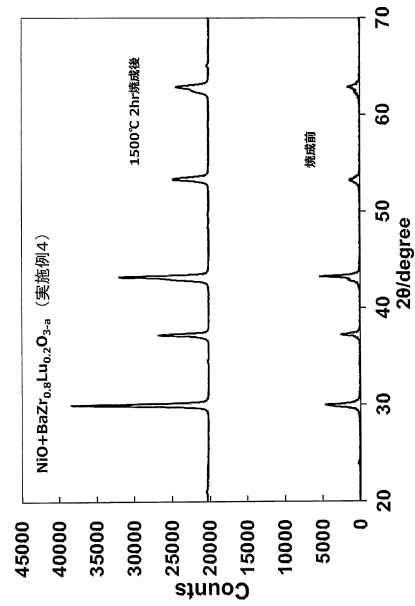
【図 11】



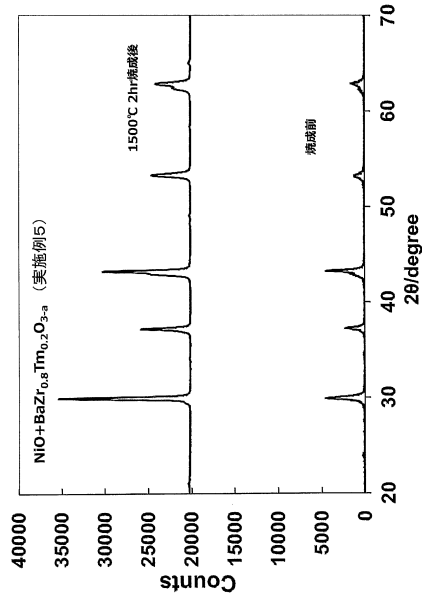
【図 12】



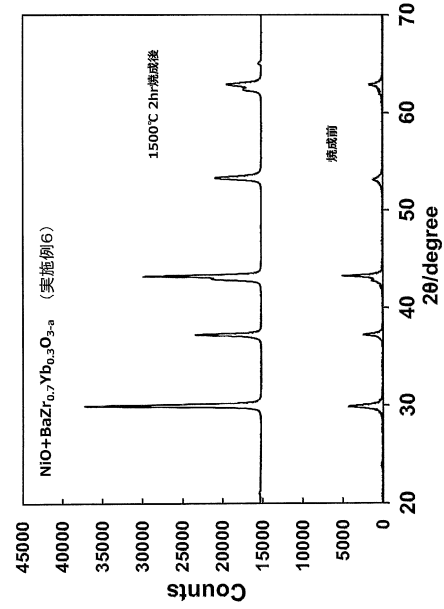
【図 13】



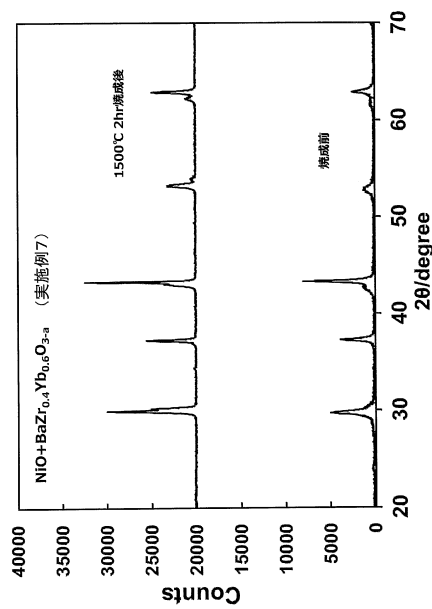
【図 14】



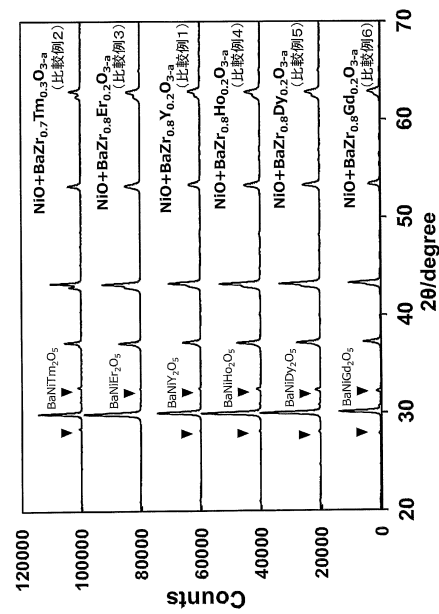
【図 15】



【図 16】



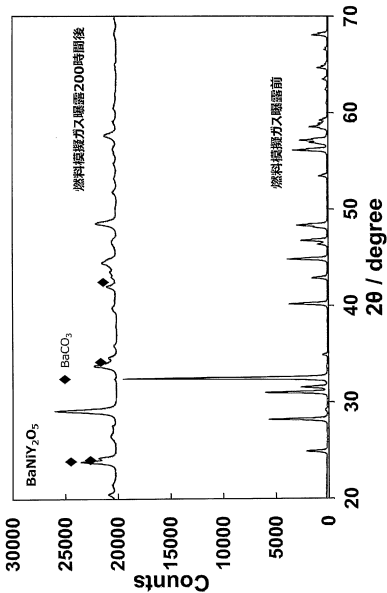
【図 17】



【図 18】

ドーパント M	Mの イオン半径(Å)	BaNiM ₂ O ₅ の生成
Sc	0.745	○生成無
In	0.800	○生成無
Lu	0.861	○生成無
Yb	0.868	○生成無
Tm	0.880	Tm _{0.20} :○生成無
		Tm _{0.30} :×生成有
Er	0.890	×生成有
Y	0.900	×生成有
Ho	0.901	×生成有
Dy	0.912	×生成有
Gd	0.938	×生成有

【図 19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 5 B	11/04 (2021.01)	H 0 1 M	8/0637
C 2 5 B	1/02 (2006.01)	C 2 5 B	11/06 A
C 2 5 B	9/23 (2021.01)	C 2 5 B	1/02
C 2 5 B	13/04 (2021.01)	C 2 5 B	9/10
G 0 1 N	27/416 (2006.01)	C 2 5 B	13/04 3 0 1
G 0 1 N	27/407 (2006.01)	G 0 1 N	27/416 3 7 1 G
		G 0 1 N	27/407

(72)発明者 見神 祐一
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 黒羽 智宏
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 岡市 敦雄
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 辻 庸一郎
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 奥山 勇治
宮城県宮崎市学園木花台西 1 丁目 1 番地 国立大学法人宮崎大学内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 1 - 0 0 3 5 6 8 1 (K R , A)
特開 2 0 1 5 - 2 1 3 0 5 0 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 3 9 5 6 0 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 2 2 4 7 0 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 8 2 0 1 9 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 3 2 1 9 9 0 (U S , A 1)
特開 2 0 0 0 - 0 3 4 1 0 2 (J P , A)
Yu-Eun Park et al , Pore structure improvement in cermet for anode-supported protonic ceramic fuel cells , Ceramics International , ND , Elsevier , 2 0 1 2 年 9 月 1 4 日 , Vol. 39 , Issue 3 , 2581-2587
Lei Bi et al , Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of BaZrInO for solid oxide fuel cells (SOFCs) , Solid State Ionics , ND , Elsevier , 2 0 1 1 年 7 月 2 3 日 , Vol. 196 , Issue 1 , 59-64

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M	4 / 8 6 - 4 / 9 8
H 0 1 M	8 / 1 2
H 0 1 M	8 / 0 4 - 8 / 0 6