

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-197315
(P2007-197315A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/48 (2006.01)	CO4B 35/48 B	4G031
HO1B 1/06 (2006.01)	HO1B 1/06 A	5G301
HO1M 8/02 (2006.01)	HO1M 8/02 K	5H026
GO1N 27/41 (2006.01)	GO1N 27/46 325Z	
	GO1N 27/46 325E	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-24641 (P2007-24641)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22) 出願日	平成19年2月2日(2007.2.2)		大阪府門真市大字門真1006番地
(62) 分割の表示	特願2000-31734 (P2000-31734) の分割	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
原出願日	平成12年2月9日(2000.2.9)	(72) 発明者	谷口 昇 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-38369	Fターム(参考)	4G031 AA06 AA07 AA08 AA12 AA27 AA31 AA34 AA35 BA03 5G301 CA02 CA26 CA28 CA30 CD01 CE02 5H026 AA06 EE01 EE13 HH05
(32) 優先日	平成11年2月17日(1999.2.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

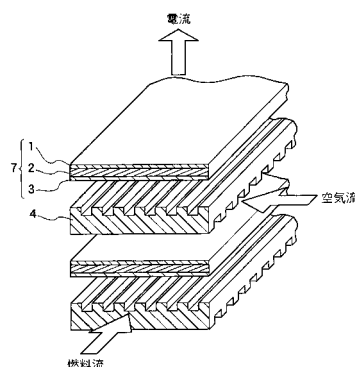
(54) 【発明の名称】 混合イオン伝導体およびこれを用いたデバイス

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池などにおける使用環境を考慮し、ペロブスカイト型酸化物混合イオン伝導体の化学的安定性をさらに改善する。

【解決手段】 式 $Ba_d Zr_{1-x-y} Ce_x M^3_y O_{3-t}$ (M^3 は 3 価の希土類元素、Bi、Ga、Sn、Sb および In から選ばれる少なくとも 1 種の元素、d は 0.98 以上 1 以下、x は 0.01 以上 0.5 以下、y は 0.01 以上 0.3 以下、t は $(2 + y - 2d) / 2$ 以上 1.5 未満) で表されるペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする混合イオン伝導体とする。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $Ba_dZr_{1-x-y}Ce_xM^3_yO_{3-t}$ (M^3 は 3 価の希土類元素、Bi、Ga、Sn、Sb および In から選ばれる少なくとも 1 種の元素、 d は 0.98 以上 1 以下、 x は 0.01 以上 0.5 以下、 y は 0.01 以上 0.3 以下、 t は $(2 + y - 2d) / 2$ 以上 1.5 未満) で表されるペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする混合イオン伝導体。

【請求項 2】

M^3 が Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Y, Sc および In から選ばれる少なくとも 1 種の元素である請求項 1 に記載の混合イオン伝導体。

【請求項 3】

M^3 が Gd、In、Y および Yb から選ばれる少なくとも 1 種の元素である請求項 2 に記載の混合イオン伝導体。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の混合イオン伝導体を固体電解質として含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の混合イオン伝導体を固体電解質として含むことを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、混合イオン伝導体およびこれを用いた燃料電池、ガスセンサなど電気化学デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

本出願人は、プロトンと酸素イオンの混合イオン伝導体について、開発を続けてきた(特許文献 1、特許文献 2 等)。この混合イオン伝導体は、基本的に、バリウム、セリウムをベースとしたペロブスカイト型酸化物で、セリウムの一部を置換元素 M で置換することにより、高いイオン伝導体を発生させるものであった(一般式: $BaCe_{1-p}M_pO_{3-q}$)。特に置換元素 M の置換量 p を 0.16 から 0.23 とすると高い導電性を有し、従来、酸素イオン伝導体として用いられてきたジルコニア系酸化物(YSZ: イットリア安定化ジルコニア)よりも高イオン伝導性が得られる。置換元素 M としては、希土類元素が適当であり、特に、重希土類元素は原子半径および電荷バランスの観点から最適である。

【0003】

この材料を固体電解質に用いた新しい燃料電池、センサなど、電気化学デバイスも開発されてきた。この材料を用いた燃料電池の放電特性や、センサ特性は、従来にない優れた特性を示し、工業的にも優れていることが実証されている。これらの関連特許出願としては、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9、特許文献 10、特許文献 11 などがある。

【0004】

しかしながら、上記材料は、化学的安定性の点で、全く問題がないわけではなく、例えば、炭酸ガス中ではバリウムが析出することがある。この問題に対し、本出願人は、特許文献 12 において、対策を提示した。

【特許文献 1】特開平 5 - 28820 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 236114 号公報

【特許文献 3】特開平 5 - 234604 号公報

【特許文献 4】特開平 5 - 290860 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 223857 号公報

【特許文献 6】特開平 6 - 290802 号公報

【特許文献 7】特開平 7 - 65839 号公報

【特許文献 8】特開平 7 - 136455 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 9】特開平 8 - 2 9 3 9 0 号公報

【特許文献 10】特開平 8 - 1 6 2 1 2 1 号公報

【特許文献 11】特開平 8 - 2 2 0 0 6 0 号公報

【特許文献 12】特開平 8 - 1 0 7 9 1 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記対策は万全でなく、例えば低温 85 で湿度 85 % 中での放置試験あるいは水中煮沸試験では、バリウムの析出が観察される。また、燃料電池での放電中のような高水蒸気圧下では、白金電極近傍でバリウムの偏析が見られる。一方、ガスセンサ

10

【0006】

そこで、本発明は、本出願人が提案してきた混合イオン伝導体の化学的安定性をさらに改善することを目的とする。

【0007】

上記ペロブスカイト型酸化物の湿度による腐食の主な原因は、酸化物中の偏析バリウムが一旦水酸化バリウムとなった後に炭酸ガスと反応し、安定な炭酸バリウムを形成するためと考えられる。そこで、耐湿性を増すために、本発明では、以下のペロブスカイト型酸化物からなる混合イオン伝導体を用いることとした。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の混合イオン伝導体は、式 $Ba_d Zr_{1-x-y} Ce_x M^3_y O_{3-t}$ (M^3 は 3 価の希土類元素、 Bi 、 Ga 、 Sn 、 Sb および In から選ばれる少なくとも 1 種の元素、 d は 0.98 以上 1 以下、 x は 0.01 以上 0.5 以下、 y は 0.01 以上 0.3 以下、 t は $(2 + y - 2d) / 2$ 以上 1.5 未満) で表されるペロブスカイト型酸化物からなることを特徴とする。

【0009】

上記混合イオン伝導体では、 M^3 が Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Yb 、 Y 、 Sc および In から選ばれる少なくとも 1 種の元素であることが好ましく、特に Gd 、 In 、 Y

30

【0010】

本発明の混合イオン伝導体は、燃料電池等の電気化学デバイスに必要な導電性を有しながらも、優れた耐湿性も兼ね備えている。

【0011】

なお、本明細書において、希土類元素とは、 Sc 、 Y およびランタノイド (原子番号 57 La ~ 同番号 71 Lu) を指す。また、上記式において、 t は不定比の酸素欠損量により定まる。

【0012】

本発明は、上記混合イオン伝導体を用いたデバイスも提供する。すなわち、本発明の燃料電池は、上記混合イオン伝導体を固体電解質として含むことを特徴とする。また、本発明のガスセンサは、上記混合イオン伝導体を固体電解質として含むことを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、耐湿性が高く、高性能、長寿命である燃料電池、ガスセンサ等の電気デバイスを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。本発明の混合イオン伝導体の高い導電性は、本出願人による上記公報に記載されているように、酸素イオンとプロトンとの

50

混合イオン伝導性に由来する。この混合イオン伝導体の耐湿性を改善するために、上記第1の混合イオン伝導体では、ペロブスカイト型酸化物中のバリウムの量を化学量論比以下として、適切な置換元素を導入することとした。以下、この混合イオン伝導体を「添加物系」伝導体という。

【0015】

また、本発明によれば、耐湿性が高い混合イオン伝導体として、上記第2の混合イオン伝導体と上記第3の混合イオン伝導体とが提供される。以下、これらの混合イオン伝導体は、それぞれ、「バリウムジルコニウム系」伝導体、「バリウムジルコニウムセリウム系」伝導体という。これらの系では、プロトン伝導性を示す混合イオン伝導体でありながら、高い耐湿性が得られる。

10

【0016】

上記各系の混合イオン伝導体は、従来から用いられてきた原料と製法とを適用すれば得ることができる。製法の一例は、実施例として後述する。

【0017】

以下、本発明の混合イオン伝導体を用いたデバイスの例について説明する。

【0018】

図1は、本発明の燃料電池の一形態の斜視図である。この平板型の燃料電池は、固体電解質2を介してアノード（空気極）1およびカソード（燃料極）3が積層されている。そして、この積層ユニット7の間にセパレータ4が介在した構造を有している。

20

【0019】

発電時には、アノード1には酸化ガス6（例えば空気）が供給され、カソード3には燃料ガス5（例えば水素、天然ガスなどの還元ガス）が供給される。各電極における酸化還元反応に伴って発生する電子が外部へと取り出される。

【0020】

図2は、本発明のガスセンサの一形態の断面図である。このHCセンサ（炭化水素センサ）は、固体電解質14を介してアノード15とカソード16とが積層されている。この積層体は、基板（セラミック基板）17上との間に空間が保持されるように、この基板上に無機接着剤18により固定されている。この内部空間20は、拡散律速孔13を介して外部と導通している。

30

【0021】

このセンサでは、両極15、16間に所定の電圧（例えば1.2V）を印加した状態を維持すると、アノード15に接する空間に存在する炭化水素の濃度に応じた電流値が出力として得られる。センサは、測定時には、基板に取り付けられたヒータ19により所定温度に保持される。内部空間20に流入する測定種（炭化水素）の流入量を制限するために、拡散律速孔13は設けることが好ましい。

【0022】

なお、上記ではHCセンサについて説明したが、図示した構成において、アノードとカソードとを入れ替えれば、酸素センサとすることも可能である。また、本発明の混合イオン伝導体は、上記に限らず、各種の電気化学デバイスに適用が可能である。

40

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0024】

本実施例では、（表1）～（表6）に示すペロブスカイト型酸化物を合成した。各酸化物の合成は固相反応法を用いた。バリウム、セリウム、ジルコニウム、希土類元素など各元素の酸化粉末をそれぞれ表中の組成比となるように秤量し、メノウ乳鉢中においてエタノール溶媒を用いて粉碎および混合を行った。十分に混合した後、溶媒を飛散させ、さらにバーナーを用いて脱脂し、再度メノウ乳鉢中において粉碎および混合を繰り返した。その後、円柱状にプレス成形して1300で10時間焼成を行った。焼成後、粗粉碎し、

50

さらにベンゼン溶媒中において遊星ボールミル粉碎により $3 \mu\text{m}$ 程度に造粒した。得られた粉末を 150°C で真空乾燥した後、 $2 \text{ トン}/\text{cm}^2$ の静水圧プレスにより円柱に成形し、直ちに 1650°C で 10 時間焼成して、焼結体を合成した。ほとんどのサンプルについては、充分緻密で単相のペロブスカイト型酸化物が得られた。こうして得た各サンプルについて以下の項目を評価した。

【0025】

煮沸試験

耐湿試験の加速試験として、 100°C の沸騰水中にサンプルを投入し、Ba の析出程度を 10 時間後の pH 値で評価した。バリウム の析出とともに水溶液中の pH 値が増加することを利用した評価法である。耐湿性は、pH 変化が 2 以下の場合を優良 (A)、 2 を超え 3.5 以下の場合を良 (B)、 3.5 を超え 4 以下の場合を良 (C)、 4 を超える場合を不良 (D) と判定した。

10

【0026】

導電率

次に、上記煮沸試験後のサンプルを、円柱焼結体から厚さ 0.5 mm で直径 13 mm のディスク状に加工し、そのディスクの両面にそれぞれ 0.5 cm^2 の面積となるように白金ペーストを塗布し、焼き付け、イオン導電率測定用試料とした。この試料の導電率は、空气中、交流インピーダンス法による抵抗値から算出した。測定温度は 500°C である。測定装置中のリード抵抗成分は完全に補正した。導電率 (S/cm) は、 0.007 以上を A、 0.001 以上 0.007 未満を B、 0.001 未満を C と判定した。

20

【0027】

なお、図 3 に、本発明材料の導電率の一例をアレニウスプロットにより示す。

【0028】

結晶性

焼結後、単相となった場合を A、多相となった場合を B、焼結不可であった場合を C と判定した。また、各表に各々の 500°C での導電率と、煮沸試験の pH 評価結果と併せて示す。

【0029】

(表 1)

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-q}$	D	A	A
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-q}$	D	A	A
$\text{Ba}_{0.98}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-q}$	D	A	A
$\text{Ba}_{0.94}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-q}$	D	A	B
$\text{Ba}_{0.90}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-q}$	D	A	B

30

【0030】

(表 2)

添加物系

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.11}\text{O}_{3-r}$	D	B	未測
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_{3-r}$	D	C	未測
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_{3-r}$	B	A	A
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{3-r}$	B	A	B
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-r}$	B	A	B
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_{0.11}\text{O}_{3-r}$	B	B	C

40

50

$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.06}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.11}O_{3-r}$	B	B	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.16}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.23}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.26}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.06}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	A	A	C
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.11}O_{3-r}$	A	B	D
$Ba_{0.89}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.85}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	D

10

【 0 0 3 1 】

(表 3)

添加物系

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Y_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Y_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Y_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}La_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}La_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}La_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Pr_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Pr_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Pr_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Nd_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Nd_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Nd_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Pm_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Pm_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Pm_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Sm_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Sm_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Sm_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Eu_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Eu_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Eu_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Tb_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Tb_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Tb_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Dy_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Dy_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Dy_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Ho_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Ho_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Ho_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Er_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B

30

40

50

$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Er_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Er_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Tm_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Tm_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Tm_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Yb_{0.2}Zr_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Yb_{0.2}Zr_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Yb_{0.2}Zr_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C

【 0 0 3 2 】

(表 4)

10

添加物系

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ti_{0.01}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ti_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ti_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ti_{0.1}O_{3-r}$	A	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.16}Ti_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Bi_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Bi_{0.1}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Bi_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Bi_{0.1}O_{3-r}$	A	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.16}Bi_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pb_{0.01}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pb_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pb_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pb_{0.1}O_{3-r}$	A	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.16}Pb_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ga_{0.01}O_{3-r}$	B	A	A
$Ba_{0.99}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ga_{0.1}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ga_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.9}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ga_{0.1}O_{3-r}$	A	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.16}Ga_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}V_{0.04}O_{3-r}$	C	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Nb_{0.04}O_{3-r}$	C	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Cr_{0.04}O_{3-r}$	C	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Mo_{0.04}O_{3-r}$	C	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}W_{0.04}O_{3-r}$	C	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Fe_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Co_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ni_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Cu_{0.04}O_{3-r}$	B	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Ag_{0.04}O_{3-r}$	C	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Au_{0.04}O_{3-r}$	C	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pd_{0.04}O_{3-r}$	C	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Pt_{0.04}O_{3-r}$	C	A	B
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Sb_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C
$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Gd_{0.2}Sn_{0.04}O_{3-r}$	B	A	C

20

30

40

【 0 0 3 3 】

(表 5)

バリウムジルコニウム系

50

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率	
BaZr _{0.84} Y _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Y _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Y _{0.3} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.65} Y _{0.35} O _{3-s}	B	C	未測	
BaZr _{0.8} In _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} In _{0.3} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.95} Gd _{0.05} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Gd _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	10
BaZr _{0.8} Gd _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Gd _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Gd _{0.3} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.65} Gd _{0.35} O _{3-s}	B	C	未測	
BaZr _{0.84} Sc _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Sc _{0.3} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.84} Bi _{0.16} O _{3-s}	B	A	C	
BaZr _{0.8} Bi _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Bi _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Bi _{0.3} O _{3-s}	A	A	C	20
BaZr _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Yb _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Yb _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Yb _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Yb _{0.3} O _{3-s}	B	A	C	
BaZr _{0.84} Dy _{0.16} O _{3-s}	B	A	B	
BaZr _{0.75} Dy _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.99} La _{0.01} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.95} La _{0.05} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} La _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	30
BaZr _{0.95} Pr _{0.05} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Pr _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Pr _{0.25} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.9} Nd _{0.1} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Nd _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.9} Pm _{0.1} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Pm _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.84} Sm _{0.16} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Sm _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.9} Eu _{0.1} O _{3-s}	A	A	C	40
BaZr _{0.82} Eu _{0.18} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Eu _{0.2} O _{3-s}	A	A	B	
BaZr _{0.82} Tb _{0.18} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Ho _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.74} Er _{0.26} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.72} Tm _{0.28} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Ga _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.7} Ga _{0.3} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.8} Sn _{0.2} O _{3-s}	A	A	C	
BaZr _{0.75} Sn _{0.25} O _{3-s}	A	A	C	50



【 0 0 3 4 】

(表 6)

バリウムジルコニウムセリウム系

材 料	煮沸試験	結晶性	導電率
$\text{BaCe}_{0.1}\text{Zr}_{0.74}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3-t}$	B	A	B
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.64}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.9}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.15}\text{Zr}_{0.65}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	B
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	B
$\text{BaCe}_{0.35}\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	A
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	A
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.45}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	B
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	A	A	B
$\text{BaCe}_{0.01}\text{Zr}_{0.7}\text{Gd}_{0.29}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.65}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.55}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.7}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.75}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	A
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.7}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.1}\text{Zr}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.8}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.75}\text{La}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.85}\text{La}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.75}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	B	A	B
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	B
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Pm}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Pm}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	B	A	B
$\text{BaCe}_{0.1}\text{Zr}_{0.7}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	B
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.55}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{3-t}$	B	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.8}\text{Ho}_{0.15}\text{O}_{3-t}$	A	A	C

10

20

30

40

50

$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Er}_{0.1}\text{O}_{3-t}$ B	A	C
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.35}\text{TM}_{0.15}\text{O}_{3-t}$ B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ B	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.7}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{3-t}$ A	A	C
$\text{BaCe}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-t}$ A	A	C
$\text{BaCe}_{0.05}\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ A	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ B	A	C
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ B	A	A
$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ B	A	A
$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ A	A	B
$\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ A	A	A
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-t}$ A	A	A
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-t}$ A	A	A
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{O}_{3-t}$ A	A	A
$\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-t}$ B	A	A

10

【0035】

評価結果から明らかなように、本発明の混合イオン伝導体は、耐湿性は著しく向上し、かつイオン伝導性も実用的なレベルを保持している。

【0036】

本実施例では、固相焼結法を用いて合成したが、これに限ることなく、例えば、共沈法、硝酸塩法、スプレー顆粒法などの手法を用いて酸化物を合成してもよい。また、CVD法、スパッタリング法などの成膜法を適用してもよい。また、溶射により作製しても構わない。酸化物の形状も限定されず、バルクや膜を含む如何なる形状であってもよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本発明の混合イオン伝導体を用いた燃料電池の一形態を示す断面切り欠き図である。

【図2】本発明の混合イオン伝導体を用いたガスセンサの一形態を示す断面図である。

【図3】本発明の混合イオン伝導体の導電率の例を示すグラフである。

30

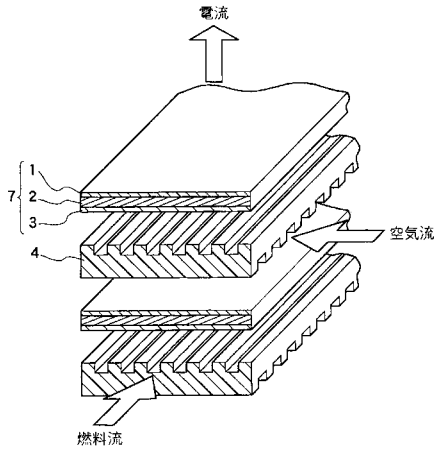
【符号の説明】

【0038】

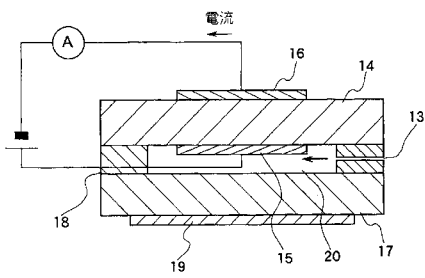
- 1, 15 アノード(空気極)
- 2, 14 固体電解質
- 3, 16 カソード(燃料極)
- 4 セパレータ
- 5 燃料ガス(水素、天然ガス)
- 6 酸化ガス(空気)
- 7 積層ユニット
- 13 拡散律速孔
- 17 基板
- 18 無機接着剤
- 19 ヒータ

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

