(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月18日(18.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/014192 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 51/00 (2006.01) *C04B 35/50* (2006.01)
C30B 33/04 (2006.01) *C30B 31/22* (2006.01)
C04B 41/80 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/021178

(22) 国際出願日： 2023年6月7日(07.06.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
63/389,368 2022年7月15日(15.07.2022) US

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (**TOHOKU UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 Miyagi (JP).

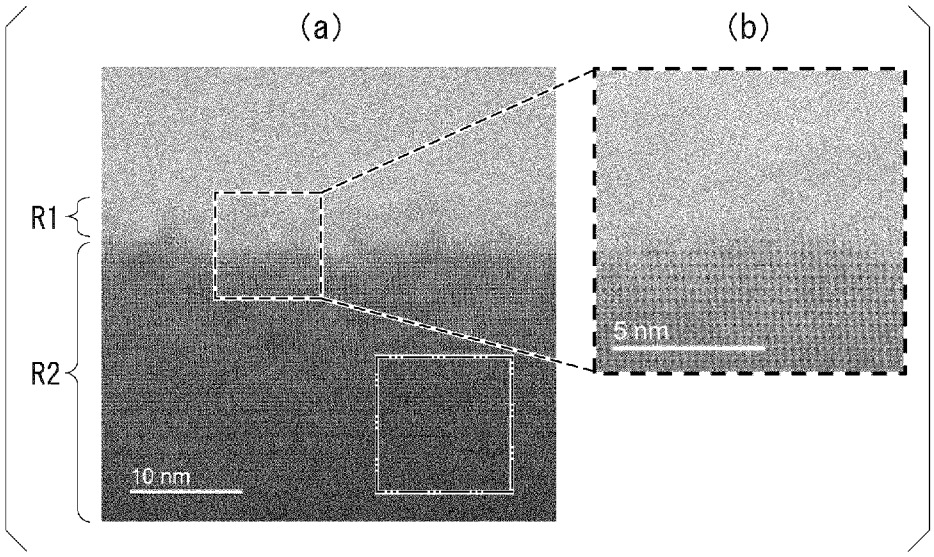
(72) 発明者: 中村 崇司 (**NAKAMURA Takashi**); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 勝又 琢也 (**KATSUMATA Takuya**); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 雨澤 浩史 (**AMEZAWA Koji**); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 田▲崎▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

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

(54) **Title:** ANION-CONTAINING INORGANIC SOLID MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING ANION-CONTAINING INORGANIC SOLID MATERIAL

(54) 発明の名称： アニオン含有無機固体材料およびアニオン含有無機固体材料の製造方法



(57) **Abstract:** This anion-containing inorganic solid material comprises a first region that is positioned on the outermost surface and that includes a poly-crystal and an amorphous body and a second region that is positioned on the inside from the first region and that includes a single crystal.

(57) 要約：最表面に位置し、多結晶及び非晶質で構成された第１領域と、前記第１領域よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域と、を有する、アニオン含有無機固体材料。

［続葉有］

WO 2024/014192 A1

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

アニオン含有無機固体材料およびアニオン含有無機固体材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アニオン含有無機固体材料、およびアニオン含有無機固体材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エネルギー材料、触媒、磁性材料などの無機機能性材料をはじめとする無機固体材料において、アニオン組成の制御による機能性発現、増強が可能であることが見出されており、その中でもアニオン組成制御は有望な材料開発指針であると認識されている。しかし従来の「アニオン源との反応」や「メカニカルミリング」などの手法では、ごく限られた条件や材料を除いて、アニオン添加時の反応条件（合成条件）の成り行きでアニオンの添加量が決まっていた。

[0003] 例えば、特許文献１の発明では、無機固体材料としての焼結後のセラミックスに対し、イオンをドーピングするために、焼結後のセラミックス上に固体電解質および集電体を設置し、セラミックス集電体間に電流を流す方法が開示されている。特許文献１においては、このような作用により、ドーピング対象無機固体材料に、陽極側の固体電解質層からは金属の陽イオンを、陰極側の固体電解質層からは陰イオンをそれぞれドーピングすることができるとされている。

[0004] また、無機固体材料は、結晶性により触媒活性等の特性が異なる場合があり、結晶構造上新規な構成を示す無機固体材料が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平１０－２１８６８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１の方法では、ドーピング対象である無機固体材料の層に導入されるアニオン種が酸素のみであり、酸素以外の他のアニオン種をドーピングすることについての開示は無い。また特許文献１では、カチオンである金属イオンのドーピングを容易にするために、アニオンである酸素イオンを金属イオンと共にドーピングしているにとどまり、任意量の酸素イオンを導入することについての開示も無い。このように、従来のドーピング方法では、任意量のアニオン種を導入することができず、戦略的なアニオン組成制御が極めて困難である。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされた発明であり、無機固体材料に１又は複数のアニオン種を任意量で導入され、多結晶及び非晶質で構成された領域が所定の厚みで表面に形成された、結晶構造上新規な構成を有するアニオン含有無機固体材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上記課題を解決するために、以下の手段を提供する。

[0009] （１）本発明の一態様に係るアニオン含有無機固体材料は、最表面に位置し、多結晶及び非晶質で構成された第１領域と、前記第１領域よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域と、を有する。

[0010] （２）上記（１）のアニオン含有無機固体材料において、前記第１領域の最表面からの平均厚みは、２０ｎｍ以下であってもよい。

[0011] （３）上記（１）又は（２）のアニオン含有無機固体材料において、前記第１領域におけるアニオン濃度は、前記第２領域におけるアニオン濃度よりも高くてもよい。

[0012] （４）上記（１）～（３）のいずれかのアニオン含有無機固体材料は、一般式（Ｌａ，Ｓｒ）$CoO_{3-\delta}F_y$（式中、$0<\delta<3$、$0<y$、$y<\delta$）で表される組成物であってもよい。

[0013] （５）本発明の一態様に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、電極と、固体電解質層と、被ドープ材料を含むドーピング対象層と、がこの順に

積層された積層体を形成する積層工程と、前記積層体の表面に多結晶及び非晶質で構成された第１領域が所定の厚みで形成されるような電圧印加条件を設定する電圧印加条件設定工程と、前記ドーピング対象層の電位が前記電極の電位よりも高くなるように、前記電圧印加条件設定工程で設定された前記電圧印加条件で前記積層体に電圧を印加し、前記ドーピング対象層を反応場として、前記被ドープ材料にアニオンをドーピングするドーピング工程と、を有し、前記電圧印加条件設定工程において、前記積層体に印加する電圧を調整し、前記ドーピング工程において前記被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値を調整する。

[0014] （６）上記（５）のアニオン含有無機固体材料の製造方法は、前記ドーピング工程において、前記被ドープ材料１ｇに対して電流値が０．６ｍＡ／ｇ未満となるように、前記積層体に電圧を印加してもよい。

[0015] （７）上記（５）のアニオン含有無機固体材料の製造方法は、前記ドーピング工程において、前記被ドープ材料１ｇに対して電流値が２．５ｍＡ／ｇ以上となるように、前記積層体に電圧を印加してもよい。

[0016] （８）上記（５）～（７）のアニオン含有無機固体材料の製造方法は、前記積層工程において、前記被ドープ材料と可溶性固体電解質とを混合した混合物で前記ドーピング対象層を形成し、前記ドーピング工程の後に、前記混合物を洗浄して前記可溶性固体電解質を除去する洗浄工程をさらに有してもよい。

[0017] （９）上記（５）～（８）のアニオン含有無機固体材料の製造方法は、前記積層工程において、フッ素を含む可逆電極と、フッ素を含有する固体電解質で構成された固体電解質層と、（Ｌａ，Ｓｒ）CoO_3と、がこの順に積層された積層体を形成してもよい。

発明の効果

[0018] 無機固体材料に１又は複数のアニオン種を任意量で導入され、多結晶及び非晶質で構成された領域が所定の厚みで表面に形成された、結晶構造上新規な構成を有するアニオン含有無機固体材料およびアニオン含有無機固体材料

を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一態様に係るアニオン含有無機固体材料の構成の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法におけるドーピング工程の構成の一例を説明する図である。

[図4]図２の変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]図３の変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法におけるドーピング工程の構成の一例を示す図である。

[図6]本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造装置の一例を示す断面図である。

[図7]図６の変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造装置の一例を示す断面図である。

[図8]実施例１に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。

[図9]図９（ａ）は、実施例２に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像であり、図９（ｂ）は、図９（ａ）における破線で囲まれた表面近傍の領域の拡大図である。

[図10]実施例３に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。

[図11]実施例４に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。

[図12]比較例１に係る無機酸化物の断面を観察したＴＥＭ像である。

[図13]図１３（ａ）は、実施例１のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｂ）は、実施例２のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｃ

）は、実施例３のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｄ）は、実施例４のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｅ）は、比較例１のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示す。

[図14]図１４（ａ）は、実施例１の試料の表面近傍の領域の回折スポットを示し、図１４（ｂ）は、実施例１の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。

[図15]実施例２の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。

[図16]実施例３の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。

[図17]図１７（ａ）は、実施例４の試料の表面近傍の領域の回折スポットを示し、図１７（ｂ）は、実施例４の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。

[図18]図１８（ａ）及び図１８（ｂ）は、実施例１の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｃ）及び図１８（ｄ）は、実施例２の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｅ）及び図１８（ｆ）は、実施例３の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｇ）は、比較例１の試料の外形を観察したＳＥＭ像である。

[図19]実施例１～実施例３及び比較例１の粉末ＸＲＤ測定結果を示す。

[図20]実施例４及び比較例１の粉末ＸＲＤ測定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態の一例について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。このため、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっている場合がある。

[0021] ［アニオン含有無機固体材料］

図１は、本発明の一態様に係るアニオン含有無機固体材料の構成の一例を模式的に示す断面図である。本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料１は、最表面Ｓに位置し、多結晶及び非晶質で構成された第１領域Ｒ１及び第１領域Ｒ１よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域Ｒ２

を有する。本実施形態において、内部とは、結晶体において、表面から離間した位置を表す。

[0022] アニオン含有無機固体材料は、例えば、下記一般式（１）で表される組成物である。

$ABO_{3-\delta}Z_y$・・・（１）

[0023] 式（１）において、Ａサイトは、希土類イオン又はアルカリ土類金属イオンであり，Ｂサイトは遷移金属イオンであり、Ｚサイトはアニオンサイトである。Ａサイトには、例えば、ランタノイド、或いは、ランタノイドに近い性質を有するＹ等の希土類元素や、アルカリ土類金属が含まれ、１種であっても複数種であってもよい。Ａサイトに位置する希土類元素は、Ｌａ，Ｎｄ、Ｐｒ及びＹからなる群から選択される一種又は複数種であることが好ましく、Ｌａ，Ｎｄ及びＰｒからなる群から選択される一種又は複数種であることがより好ましい。Ａサイトに位置するアルカリ土類金属は、Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選択される一種又は複数種であることが好ましい。Ａサイトには、（Ｌａ，Ｓｒ）のような希土類元素及びアルカリ土類金属の両方が位置していてもよい。Ａサイトに希土類元素及びアルカリ土類金属元素の両方が位置する場合、その比率は、任意であり、例えば、モル比が１：９～９：１であり、４：６～６：４であってもよい。（Ｌａ，Ｓｒ）は、ＡサイトにＬａ及びＳｒが位置することを表し、その比率は任意である。Ｂサイトには、例えば、Ｃｏ，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｒｕ及びＩｒからなる群から選択されるいずれかの元素の１種又は複数種が位置する。Ｂサイトに上記群から選択される複数種の元素が存在する場合、その比率は、任意である。例えば、上記群から選択される二種の元素Ｂ１及びＢ２が位置する場合、モル比Ｂ１：Ｂ２は、例えば、１：９～９：１であり、４：６～６：４であってもよい。Ｚサイトには、被ドープ材料にドープされるアニオンが位置する。例えばハロゲン化物イオンの１又は複数が位置し、より具体的な例としては、F^-及びCl^-の一方又は双方が位置する。δは、例えば$0<\delta<3$を満たし、ｙは、$y \leqq \delta$を満たす。式（１）において、δ及びｙは、好ましくは、$0.2 \leqq \delta$

、０．２≦ｙ、或いは、０．３≦δ≦３、０．３≦ｙ≦２を満たし、０．４≦δ≦３、０．４≦ｙ≦３にすることもできる。

[0024] 式（１）で表される組成物において、Ａサイトには、Ｌａ元素及びＳｒ元素のいずれが位置していてもよい。式（１）で表される組成物において、Ａ元素の物質量の和は、Ｂ元素の物質量と同等である。

[0025] 本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料は、例えば、組成式ABO_3で表される無機固体材料にアニオンとしてフッ化物イオンがドーピングされて形成される。一般式ABO_3で表される無機固体材料は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する。本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料も、ドーピング前の無機固体材料と同様の結晶構造を取る。すなわち、本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する。

[0026] アニオン含有無機固体材料１において、第１領域Ｒ１は、上記式（１）で表される組成物で構成される。第１領域Ｒ１の組成物は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する。第１領域Ｒ１は、多結晶及び非晶質で構成されている。具体的には、第１領域において、複数の非晶質の領域が多結晶の領域により囲まれて形成されている。

[0027] 第１領域Ｒ１の最表面Ｓからの平均厚みは、その製造過程において被ドープ材料の重量に対する積層体の電流値により制御され、例えば、２ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。

[0028] 第１領域Ｒ１は、多結晶及び非晶質で構成されている。具体的には、第１領域Ｒ１は、上記式（１）で表される組成物の非晶質及び上記式（１）で表される組成物の多結晶で構成されている。第１領域Ｒ１は、例えば、積層方向に沿った断面視において、島状構造に設けられた非晶質を多結晶が囲むように構成されている。すなわち、第１領域Ｒ１には、非晶質で構成された複数の島状組織及び複数の島状に設けられた非晶質を取り囲むように設けられた多結晶を有する。第１領域Ｒ１は、第２領域Ｒ２及び母材である被ドープ材料と結晶性が異なることから、変質層とも称される場合がある。

[0029] 第１領域Ｒ１は、十分な厚みを有するものであれば、上記結晶構造を備え

るため、電子線回折像において、環状の回折像が観察されるとともに、ＴＥＭ像において結晶構造の違いによるコントラストの異なる箇所が疎らに確認される。

[0030] 第２領域Ｒ２は、第１領域Ｒ１よりも内部に位置し、すなわち第１領域Ｒ１よりも最表面Ｓから離れて位置し、上記式（１）で表される組成物の単結晶で構成されている。

[0031] アニオン含有無機固体材料１において、アニオン濃度は、例えば、最表面Ｓから離れるに従い減少するように構成されている。第１領域Ｒ１におけるアニオン濃度は、例えば、第２領域Ｒ２におけるアニオン濃度よりも高い。第１領域Ｒ１におけるアニオン濃度の平均値は、例えば、第２領域Ｒ２におけるアニオン濃度の平均値の２倍以上であり、１０倍以上であってもよい。

[0032] ［アニオン含有無機固体材料の製造方法］

次いで、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料を製造する方法について説明する。図２は、本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。図３は、図２におけるドーピング工程を説明するための図である。

[0033] 本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、電極と、固体電解質層と、被ドープ材料を含むドーピング対象層と、がこの順に積層された積層体を形成する積層工程、積層体の表面に多結晶及び非晶質で構成された第１領域Ｒ１が所定の厚みで形成されるような電圧印加条件を設定する電圧印加条件設定工程、及び、ドーピング対象層の電位が電極の電位よりも高くなるように、電圧印加条件設定工程で設定された電圧印加条件で積層体に電圧を印加し、ドーピング対象層を反応場として、被ドープ材料にアニオンをドーピングするドーピング工程を有する。本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、電圧印加条件設定工程において、前記積層体に印加する電圧を調整し、前記ドーピング工程において前記被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値を調整する。本発明の一実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、本発明の主旨を逸脱しない範

囲で、積層工程の前や、積層工程とドーピング工程の間、或いは、ドーピング工程の後に、他の工程を有していてもよい。

[0034] 図２に示すアニオン含有無機固体材料の製造方法では、特に制限されないが、典型的には、被ドープ材料としてペロブスカイト構造の結晶構造を有する金属酸化物を用いる。ペロブスカイト構造の金属酸化物（ペロブスカイト酸化物）は、組成式$ABO_{3-\delta}$（組成式中Ａサイト：希土類イオン及びアルカリ土類金属イオンの一方又は双方，Ｂサイト：遷移金属イオン、δ：酸素欠損量）で表される。尚、ＡサイトおよびＢサイトのそれぞれには、複数種類のイオンが位置していてもよい。Ａサイトに位置する希土類元素は、Ｌａ，Ｎｄ、Ｐｒ及びＹからなる群から選択される一種又は複数種であることが好ましく、Ｌａ，Ｎｄ及びＰｒからなる群から選択される一種又は複数種であることがより好ましい。Ａサイトに位置するアルカリ土類金属は、Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選択される一種又は複数種であることが好ましい。このようなペロブスカイト酸化物としては、例えば、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｃｏ，Ｍｎ）$O_{3-\delta}$、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｃｏ，Ｎｉ）$O_{3-\delta}$、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｍｎ，Ｎｉ）$O_{3-\delta}$、（Ｎｄ，Ｃａ）（Ｒｕ，Ｉｒ）$O_{3-\delta}$等が挙げられる。上記の通り、Ａサイトには、（Ｌａ，Ｓｒ）のような希土類元素及びアルカリ土類金属の両方が位置していてもよい。Ａサイトに希土類元素及びアルカリ土類金属元素の両方が位置する場合、その比率は、任意であり、例えば、モル比が１：９～９：１であり、４：６～６：４であってもよい。（Ｌａ，Ｓｒ）は、ＡサイトにＬａ及びＳｒが位置することを表し、その比率は任意である。Ｂサイトには、例えば、Ｃｏ，Ｍｎ，Ｎｉ，Ｒｕ及びＩｒからなる群から選択されるいずれかの元素の１種又は複数種が位置する。Ｂサイトに上記群から選択される複数種の元素が存在する場合、その比率は、任意である。例えば、上記群から選択される二種の元素Ｂ１及びＢ２が位置する場合、モル比Ｂ１：Ｂ２は、例えば、１：９～９：１であり、４：６～６：４であってもよい。

[0035] 以下、被ドープ材料として組成式ABO_3（組成式中、Ａ及びＢは、金属元

素であり、それぞれ複数の金属元素で構成されていてもよい）で示されるペロブスカイト型の結晶構造を有する酸化物（ペロブスカイト酸化物）を用いる場合を例に挙げて説明する。しかしながら、本実施形態は、この例に限定されず、被ドープ材料としてペロブスカイト構造、層状ペロブスカイト構造、層状岩塩型構造及びスピネル型構造のうちから選択されたいずれかの結晶構造を有する金属酸化物を用いてもよい。

[0036] 被ドープ材料にドープされるアニオン種は、特に制限されないが、例えばハロゲン化物イオンの１又は複数であり、例えば、フッ化物イオン、塩化物イオンなどが挙げられる。

[0037] 被ドープ材料として使用する組成式ABO_3で表される金属酸化物が酸素欠損していない場合、酸素空孔形成工程を行う。

[0038] 酸素空孔形成工程では、例えば、被ドープ材料として用いる無機酸化物を不活性ガス雰囲気下で加熱及び冷却し、被ドープ材料に酸素空孔を形成する。酸素空孔形成工程は、例えば、密閉空間に被ドープ材料としての無機酸化物を導入し、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で加熱及び冷却する。無機酸化物を加熱する温度は、例えば２００～１２００℃であり、無機酸化物を加熱する時間は、例えば１０時間以上である。無機酸化物を加熱する温度は、例えば２００～１２００℃であり、無機酸化物を加熱する時間は、例えば１０時間以上である。無機酸化物は、加熱後、例えば室温まで冷却される。

[0039] 酸素空孔形成工程を行うことで、被ドープ材料としての無機固体材料に酸素空孔を形成することができる。被ドープ材料としてペロブスカイト酸化物を用いた場合、酸素空孔形成工程後、被ドープ材料の組成は、$ABO_{3-\delta}$（δ：３未満の数）となる。

[0040]（積層工程）

積層工程は、例えば、可逆電極３、固体電解質層２、及び被ドープ材料１ａを含むドーピング対象層１Ａをそれぞれ成形体として準備し、これらを積層させることにより、積層体１０Ａを形成する。

具体的には、先ず、例えば一端が開口され、底壁部と底壁部から立設する

側壁部を含む収容部を用意する。次いで、収容部の底壁部に金属膜を載置し、該金属膜上に可逆電極３の材料となる粉末を収容し、プレス部でプレスすることにより、圧粉体としての可逆電極３を形成する。次いで、固体電解質を成形した固体電解質ペレットを可逆電極３と重なるように載置し、固体電解質層２を形成する。次いで、収容部に、固体電解質層２と重なるように、被ドープ材料１ａを含む粉末を収容し、プレスすることにより、固体電解質層２上に圧粉体としてのドーピング対象層１Ａを形成する。ここで、被ドープ材料１ａの質量は、積層体に含める前に秤量しておく。尚、本実施形態において、被ドープ材料１ａで構成されたドーピング対象層１Ａをペレットセルと呼称する場合がある。本工程により、積層体１０Ａを得る。

[0041] 上記積層工程において、ドーピング対象層１Ａの被ドープ材料として、上述のペロブスカイト酸化物を用いて積層体１０Ａを形成することができる。

[0042] また、本積層工程でドーピング対象層１Ａを形成する際に、ドーピング対象層１Ａとして被ドープ材料を含むペレットセルを用いることができる。ペレットセルは、ペロブスカイト酸化物の単相からなるのが好ましい。このペレットセルは、例えば固体電解質ペレットに押し付けることで形成される。これにより、アニオン含有無機固体材料への異物混入を抑制しつつ、該アニオン含有無機固体材料の収量を増大することができる。

[0043] 上記積層工程において、固体電解質層２として、ハロゲン化物を用いて積層体を形成することができる。固体電解質としては、例えば、$Ba_{0.99}K_{0.01}F_{1.99}$、$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$、$BaF_2$、$LaF_3$、$Ce_{0.9}Sr_{0.1}F_{2.9}$、$PbSnF_4$、$PbF_2$、$SrCl_2$、$BaCl_2$等を用いることができる。また、積層工程において、それぞれハロゲン化物を含む固体電解質層２および可逆電極３を用いて積層体１０Ａを形成することができる。例えば、ハロゲン化物を含む固体電解質層２として上述の固体電解質を用いる場合、ハロゲン化物を含む可逆電極３としては、Ｐｂ－PbF_2混合物、Ｐｂ－$PbCl_2$混合物、Ｎｉ－NiF_2混合物、Ｎｉ－$NiCl_2$混合物、Ｚｎ－ZnF_2混合物、Ｚｎ－$ZnCl_2$混合物、Ｃｕ－CuF_2混合物、Ｃｕ－$CuCl_2$混

合物等を用いることができる。

[0044] 固体電解質層２および可逆電極３は、同じハロゲン化物イオンを有することが好ましい。例えば、固体電解質層２として$Ba_{0.99}K_{0.01}F_{1.99}$等のフッ化物イオン電導体を用いる場合、可逆電極３としては$Pb-PbF_2$混合物、$Ni-NiF_2$混合物及び$Cu-CuF_2$混合物からなる群から選択されるいずれかを用いることが好ましい。

[0045] 積層工程において、金属酸化物で構成された被ドープ材料を用い、ハロゲン化物を含む固体電解質層２および可逆電極３を用いて、積層体１０Ａを形成すると、後述するドーピング工程において、被ドープ材料の酸素サイトにハロゲン化物イオンがドーピングされる。ハロゲン化物イオンのイオン半径は、酸素のイオン半径に近いため、無機固体材料の結晶構造を崩すことなく、すなわち結晶歪の小さいアニオン含有無機固体材料を得る観点から、アニオンとしてのハロゲン化物イオンを被ドープ材料にドーピングできる。また同じハロゲン化物を含む固体電解質層２および可逆電極３を用いて積層体１０Ａを形成する場合、後述するドーピング工程において、可逆電極３のハロゲン化物イオンが固体電解質層２に移動した際に、固体電解質層２を構成する組成物の結晶構造が崩れ難くなり、固体電解質層２中のイオン伝導性をより高めることが可能となる。

[0046] 次いで、収容部内に樹脂を充填し、ドーピング対象層１Ａの径方向外側に、保護部を形成してもよい。これにより、加圧時に圧力が横方向に分散してドーピング対象層１Ａが変形するのを抑制することができる。また、集電体間の絶縁性を確保できる。上記保護部としては、絶縁性を備えているものであれば任意の材料を用いることができ、例えばセラミックスリングや、樹脂を用いることができ、セラミックスリング等の耐熱性を兼ね備えている材料を用いることが好ましい。

[0047]（電圧印加条件設定工程）

電圧印加条件設定工程は、積層体１０Ａに印加する電圧を調整し、詳細を後述するドーピング工程において、被ドープ材料１ｇに対して流れる電流を

調整する。

[0048] 電圧印加条件設定工程において設定する電圧により、作製されるアニオン含有無機固体材料における第１領域Ｒ１の厚み等の構成が変化する。電圧印加条件設定工程では、例えば、事前に確認した、積層体１０Ａにおける被ドープ材料の質量、固体電解質層２及び可逆電極３に含まれるアニオンの種類、被ドープ材料のアニオン種の化学拡散係数、ドーピング工程における電圧印加条件及び第１領域Ｒ１の構成の相関に基づき、所望の第１領域Ｒ１を得られるように電圧印加条件を設定する。電圧印加条件設定工程は、例えば、上記積層体１０Ａにおける被ドープ材料の質量、固体電解質層２及び可逆電極３に含まれるアニオンの種類、被ドープ材料のアニオン種の化学拡散係数、ドーピング工程における電圧印加条件及び第１領域Ｒ１の構成の相関を事前に確認する事前確認工程を含む。上記第１領域Ｒ１の構成は、第１領域Ｒ１の厚みを含む構成である。尚、ここでは省略するが、本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、上記相関を事前に確認する予備工程をさらに有していてもよい。

[0049] ドーピング工程において積層体１０Ａに印加する電圧により被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値が大きいほど第１領域Ｒ１の厚みが大きくなり、該電流値が小さいほど第１領域Ｒ１の厚みが小さくなる。

[0050] 電圧印加条件設定工程では、ドーピング工程において積層体１０Ａ中の被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値が、２．５ｍＡ／ｇ以上や３ｍＡ／ｇ以上となるように電圧印加条件を設定することで、第１領域Ｒ１の厚みの特に大きいアニオン含有無機固体材料を形成することができる。

[0051] 一方で、電圧印加条件設定工程で、ドーピング工程における積層体１０Ａ中の被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値が、１ｍＡ／ｇ未満や、０．６ｍＡ／ｇ以下の小さい値となるように電圧印加条件を設定することで、粒子内部においてもアニオンのドーピング濃度が高いアニオン含有無機固体材料を形成することができる。

[0052] （ドーピング工程）

ドーピング工程は、ドーピング対象層１Ａの電位が可逆電極３の電位よりも高くなるように、積層体１０Ａに電圧を印加する。このとき、ドーピング対象層１Ａは、それ自体が反応場となり、固体電解質層２を介して被ドープ材料１ａに可逆電極３中のハロゲン化物イオンをドーピングする。ドーピング工程では、被ドープ材料の酸素空孔にアニオンをドーピングする。被ドープ材料としてペロブスカイト酸化物を用い、電圧印加条件設定工程において設定された電圧印加条件にてＺ$^{-}$で示されるアニオンを十分にドーピングした場合、被ドープ材料の組成は、$ABO_{3-\delta}Z_y$になり、かつ$0<\delta<3$、$0<y\leqq\delta$となる。

[0053] ドーピング工程は、積層体１０Ａを積層方向に加圧しながら、積層体１０Ａのドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３に電位差を与えることが好ましい。ドーピング工程は、例えば積層体１０Ａの積層方向両端に集電体（導電性の部材）を設けて、この集電体で積層体をプレスしながらドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３に電位差を与えることができる。これにより、可逆電極３と固体電解質層２との密着性を高めることができ、アニオンのドーピングを進行させ易くなる。ドーピング工程は、ハロゲンドープ用電気化学測定装置（VersaSTAT 4（Ametek社製）、SP-200（BioLogic社製）およびSP-300（BioLogic社製））と同様の原理の装置を用いることができる。尚、ドーピング工程は、集電体（導電性の部材）を積層体に配置し、導電性の部材（集電体）で積層体をプレス（加圧固定）せずに、ドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３に電位差を与えて行ってもよい。

[0054] ドーピング工程は、例えば積層体１０Ａを密閉空間内に収容し、不活性ガス雰囲気下で行う。また、ドーピング工程は、積層体１０Ａを加熱環境下で行うのが好ましく例えば室温～７００℃で行うことが好ましい。ドーピング工程をこのような条件下で行うことで、被ドープ材料に固体電解質層２および可逆電極３に含まれないアニオンがドーピングされることを抑制し、所望の組成のアニオン含有無機固体材料を形成できる。

[0055] ドーピング工程において、ドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３に与え

る電位差は、積層体１０Ａの大きさに応じて変更することができるが、例えば０．１Ｖ以上である。この電位差は、ドーピング工程の間、一定に保持していてもよく、この範囲内で変化させてもよい。また、ドーピング工程の間、積層体１０Ａを含む閉回路に流れる電流値が一定となるように、積層体１０に電圧を印加してもよい。積層体１０Ａにおける被ドープ材料１ａの重さ（ｇ）に対する積層体１０Ａの積層方向に流れる電流値は、電圧印加条件設定工程において設定された電圧印加条件に設定された電圧値に対応する電流値であり、所望の電流値となるように設計された値である。

[0056] 本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、可逆電極３、固体電解質層２及びドーピング対象層１Ａをこの順に積層し、ドーピング対象層１Ａの電位が可逆電極３の電位よりも高くなるように、積層体１０Ａに電圧を印加することで、反応駆動力を制御することができる。具体的には、電気化学ポテンシャルに関する以下の式（２）に基づいて反応駆動力を制御することができる。

$\mu_{i_WE} = \mu_{i_CE} + zFE$ ・・・（２）

（μ_{i_WE}：ドーピング対象層１Ａの化学ポテンシャル、μ_{i_CE}：可逆電極３の化学ポテンシャル、ｚ：イオン価数、Ｆ：ファラデー定数、Ｅ：ドーピング対象層１Ａと可逆電極３との間の電位差）

[0057] 式（２）に示されるように、ドーピング対象層１Ａの化学ポテンシャルμ_{i_WE}は、ドーピング対象層１Ａと可逆電極３との間の電位差Ｅおよび可逆電極３の化学ポテンシャルμ_{i_CE}に依存して変化する。すなわち、ドーピング工程において、被ドープ材料１ａにアニオンをドーピングする量は、ドーピング対象層１Ａと可逆電極３との間の電位差Ｅおよび／または可逆電極３の化学ポテンシャルμ_{i_CE}により制御できる。式（２）において、ドーピング対象層１Ａと可逆電極３との間の電位差Ｅを固定した状態で、可逆電極３の種類を変更すると、可逆電極３の化学ポテンシャルμ_{i_WE}が変化するため、被ドープ材料１ａの化学ポテンシャルμ_{i_CE}も変化する。また、ドーピング対象層１Ａと可逆電極３との電位差Ｅを変更すると、可逆電極３の化学ポテン

シャルμ_{i_CE}を変更せずとも、ドーピング対象層１Ａの化学ポテンシャルμ_{i_WE}は変化する。本実施形態では、このようにドーピング対象層１Ａの化学ポテンシャルμ_{i_WE}を変化させることで、ドーピング工程において、ドーピングするアニオンの量を制御できる。

[0058] また、本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法では、ドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３の間に電圧を印加することで、可逆電極３中のアニオンに対し、高い圧力を加えることができ、ドーピングを進行できる。例えば、Ｐｂ－ＰｂＦ$_2$混合物で構成された可逆電極３を用い、ドーピング対象層１Ａおよび可逆電極３の間に３．２Ｖの電圧を印加すると、可逆電極３中のフッ化物イオンに３０００気圧相当の圧力を加えることが可能となる。

[0059] 本実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法によれば、上記積層工程、上記電圧印加条件設定工程及び上記ドーピング工程を経ることにより、最表面に位置し、多結晶及び非晶質で構成された所定の厚みの第１領域Ｒ１及び第１領域Ｒ１よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域Ｒ２を有するアニオン含有無機固体材料を製造することができる。このように、本実施形態によれば、結晶構造上新規な構成を有するアニオン含有無機固体材料およびアニオン含有無機固体材料を提供することができる。

[0060] ここまで、第１実施形態に係るアニオン含有無機固体材料及びその製造方法の例について説明したが、本発明は、この例に限定されるものではなく、請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において種々の変更が可能である。

[0061]（変形例）

図４は、図２のアニオン含有無機固体材料の製造方法の変形例の一種を示すフローチャートであり、図５は、図３の変形例に係るドーピング工程を説明するための図である。図４にフローチャートを示すアニオン含有無機固体材料の製造方法は、典型的には、被ドープ材料として層状ペロブスカイト酸化物を用いる。以下、被ドープ材料として層状ペロブスカイト酸化物を用い

る場合を例に挙げて説明する。

[0062] 変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、被ドープ材料および固体電解質１ｂを含むドーピング対象層１Ｂを用いる点が、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法と異なる。また、ドーピング対象層１Ｂを用いるにあたって、混合工程および洗浄工程を含む点で、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法と異なる。上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法と同様の工程については、説明を省略する。

[0063] 変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法に加え、混合工程及び洗浄工程をさらに含む。

[0064]（混合工程）

混合工程では、被ドープ材料１ａ及び固体電解質１ｂを混合し、ドーピング対象層１Ｂを構成する混合物を形成する。被ドープ材料１ａとしては、上記実施形態に記載のものと同様のものを用いることができる。固体電解質１ｂとしては、後述する洗浄工程において、洗浄溶液で洗浄することで除去可能な可溶性固体電解質を用いることができる。洗浄溶液は、固体電解質１ｂの種類に応じて適宜選択できる。例えば、洗浄溶液として水を用いる場合、水溶性固体電解質BaF_2，$Ba_{0.99}K_{0.01}F_{1.99}$、$Sr_{0.99}K_{0.01}Cl_{1.99}$、$Ce_{0.9}Sr_{0.1}F_{2.9}$、$PbSnF_4$、$PbF_2$、$SrCl_2$、$BaCl_2$等を用いることができる。

[0065] 混合工程は、例えば、公知のミキサーやボールミル、乳棒及び乳鉢等を活用して行う。

[0066]（積層工程）

本変形例において、積層工程は、被ドープ材料１ａ及び固体電解質１ｂを混合した混合物でドーピング対象層１Ｂを形成する工程を含む。積層工程において、固体電解質層を形成するために用いる固体電解質としては、洗浄溶液で洗浄することで除去可能なものを用いることができ、例えば、固体電解

質１ｂと同じ可溶性固体電解質を用いることができる。

[0067] 次いで、収容部内における固体電解質層２上に、混合物を導入し、プレスすることにより、被ドープ材料１ａ及び固体電解質１ｂを含むドーピング対象層を形成する。本実施形態において、被ドープ材料１ａ及び固体電解質１ｂを含むドーピング対象層１Ｂをコンポジットセルと称する場合がある。

[0068] 電圧印加条件設定工程及びドーピング工程は、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法と同様の方法で行うことができる。本変形例の電圧印加条件設定工程では、ドーピング対象層１Ｂ中の被ドープ材料１ａの質量に基づき、積層体１０Ｂに印加する電圧の条件を設定する。

[0069]（洗浄工程）

ドーピング工程の後に、ドーピング対象層１Ｂに対し、洗浄工程を行う。洗浄工程では、被ドープ材料１ａ及び固体電解質１ｂの混合物を洗浄し、混合物から固体電解質１ｂを除去する。この洗浄工程では、ドーピング対象層１Ｂを取り出して固体電解質１ｂのみを除去してもよいし、固体電解質層２が固体電解質１ｂとともに可溶性固体電解質で構成されている場合には、積層体１０Ｂを洗浄して固体電解質１ｂとともに固体電解質層２を除去してもよい。洗浄方法としては、例えば積層体１０Ｂを線状溶液に浸すことにより固体電解質１ｂ及び固体電解質層２から独立した被ドープ材料１ａを得ることができる。洗浄溶液は、固体電解質１ｂの種類に応じて選択される。洗浄溶液は、例えば、水、純水を用いることができる。

[0070] 本変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法では、ドーピング対象層（コンポジットセル）１Ｂから被ドープ材料１ａにアニオンがドーピングされたアニオン含有無機固体材料を独立して取り出すことができる。尚、本変形例のアニオン含有無機固体材料の製造方法において、積層体１０Ｂからドーピング対象層１Ｂをピンセット等で取り出した後、洗浄溶液に浸すことで固体電解質１ｂを除去してもよい。また、洗浄工程において積層体１０Ｂに洗浄溶液を塗布或いは吹き付けることにより、固体電解質１ｂ及び固体電解質層２の固体電解質を除去してもよい。

[0071] また、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法において、被ドープ材料としてペロブスカイト構造を有するものを用いる例を示したが、層状ペロブスカイト構造を有する金属酸化物を用いる場合、酸素欠損していなくても酸素空孔形成工程を省略可能である。

[0072] 層状ペロブスカイト構造の金属酸化物（層状ペロブスカイト酸化物）は、組成式A_2BO_4（組成式中Aサイト：希土類イオン又はアルカリ土類金属イオン，Bサイト：遷移金属イオンであり）で表される。尚、AサイトおよびBサイトのそれぞれには、複数種類のイオンが位置していてもよい。層状ペロブスカイト酸化物は、ホモロガス相$(AO)_n(ABO_3)_n$（n＝1，2，3・・・）に属し、ペロブスカイト型のABO_3格子と岩塩型格子のAO層が交互に積層した擬二次元構造を有する。層状ペロブスカイト酸化物は、４つのAイオンと２つのBイオンに囲まれた面内サイトおよび５つのAイオンと１つのBイオンに囲まれた頂点サイト、さらに岩塩構造中に４つのAイオンに囲まれた、空の格子間サイトの３つのサイトにアニオンサイトを有する。アニオンサイトは、アニオンが入り得るサイトである。このような層状ペロブスカイト酸化物としては、例えば$La_{1.2}Sr_{0.8}MnO_4$等の$(La,Sr)_2MnO_4$、$(La,Sr)_2FeO_4$、$(La,Sr)_2CoO_4$、$(La,Sr)_2NiO_4$、$(La,Sr)_2CuO_4$、$(La,Sr)_2RuO_4$、$(La,Sr)_2IrO_4$、$(La,Sr)_3Mn_2O_7$などを用いることができる。ここで、$(La,Sr)_2MnO_4$は、$La_xS_{2-x}MnO_4$（0＜x＜2）を示す。

[0073] 被ドープ材料として層状ペロブスカイト酸化物を用いる場合、アニオンは、被ドープ材料中の空のサイトにドーピングされる。例えば、$LSMO_4$で構成された被ドープ材料１aにフッ化物イオンをドーピングする場合、フッ化物イオンは、組成物$LSMO_4$中の空のサイトにドーピングされ、被ドープ材料は、部分的に$LSMO_4F$、$LSMO_4F_2$となる。

[0074] 標準状態で空のサイトを有さない無機固体材料に対してドーピングされるアニオンの量の上限は、被ドープ材料に設けられた酸素空孔の量である。層

状ペロブスカイト酸化物等の標準状態で空のサイトを有する被ドープ材料を用いる場合、先ず母相の空のサイトにアニオンがドーピングされ、その後酸素空孔形成工程で導入された酸素空孔にアニオンがドーピングされると考えられる。

[0075] また、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、２種類以上のアニオンをドーピングするために、積層工程及びドーピング工程を複数回行ってもよい。すなわち、上記実施形態に係るアニオン含有無機材料の製造方法は、第１積層工程、第１電圧印加条件設定工程、第１ドーピング工程、第２積層工程、第２電圧印加条件設定工程及び第２ドーピング工程をさらに有していてもよい。以下、アニオン含有無機固体材料が被ドープ材料としてペロブスカイト酸化物を用いる場合を例に挙げて説明するが、層状岩塩型構造又はスピネル型構造を有するものを用いてもよい。アニオン含有無機固体材料としてペロブスカイト酸化物を用いる場合、先ず、酸素空孔形成工程を行い、アニオン含有無機固体材料に酸素空孔を形成する。

[0076] 第１積層工程では、可逆電極及び固体電解質層として、上記第１アニオンを含む第１可逆電極及び第１固体電解質層をそれぞれ可逆電極、固体電解質層として用いる。すなわち、積層体として、第１可逆電極、第１固体電解質層及びドーピング対象層がこの順に積層された第１積層体を形成する。

[0077] 第１電圧印加条件設定工程では、事前に確認した、第１積層工程で形成した積層体における被ドープ材料の質量、固体電解質層及び可逆電極に含まれるアニオンの種類、被ドープ材料のアニオン種の化学拡散係数、第１ドーピング工程における電圧印加条件及び得られる中間形成体の構成の相関に基づき、所望の中間形成体を得られるように電圧印加条件を設定する。当該電圧印加条件で第１ドーピング工程を行うことで、第１積層体に第１アニオンをドーピングする。第１アニオンとしてフッ化物イオンをドーピングした場合、被ドープ材料は、組成式$ABO_{3-\delta}F_y$（$0<\delta<3$、$0<y\leqq\delta$）で示される組成物になる。第１ドーピング工程を行った後、第１積層体から第１可逆電極および第１固体電解質層を取り除く。

[0078] 次いで、第２積層工程を行い、第２積層体を形成する。第２積層体は、第１アニオンと異なる種のアニオンを含む第２可逆電極及び第２固体電解質層を有する。第２積層体は、第２可逆電極、第２固体電解質層及びドーピング対象層がこの順で積層されている。

[0079] 第２電圧印加条件設定工程では、事前に確認した、第２積層工程で形成した積層体における被ドープ材料の質量、可逆電極及び固体電解質層に含まれるアニオンの種類、被ドープ材料のアニオン種の化学拡散係数、第２ドーピング工程における電圧印加条件及び得られる形成体の構成の相関に基づき、所望の形成体を得られるように電圧印加条件を設定する。当該電圧印加条件で第２ドーピング工程を行うことで、第２積層体に第２アニオンをドーピングする。

[0080] 第２アニオンとして塩化物イオンをドーピングした場合、被ドープ材料は、組成式$ABO_{3-\delta}F_yCl_z$（$0<\delta<3$、$0<y+z\leqq\delta$）で示され、最表面に位置し、多結晶及び非晶質で構成された第１領域Ｒ１、並びに、第１領域Ｒ１よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域Ｒ２を有する組成物を得られる。

[0081] 尚、上記例では、２種類のアニオンがドーピングされたアニオン含有無機固体材料を作製する場合を例に説明したが、３種類以上のアニオンをドーピングされたアニオン含有無機固体材料を作製してもよい。３種類以上のアニオンをドーピングする場合、第２ドーピング工程の後に、被ドープ材料にドーピングされたアニオンと異なるアニオンを含む可逆電極及び固体電解質層を用意し、ドーピングを行う。例えば、積層工程、電圧印加条件設定工程及びドーピング工程をさらに少なくとも一回ずつ含むことで、３種類以上のアニオンをドーピング可能である。

[0082] 尚、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法は、可逆電極を用いる場合を例に記載したが、可逆電極に代えて、金属電極を用いてもよい。金属電極としては、例えばＰｔ，Ａｕ等の貴金属や、Ｆｅ、Ｎｉ等の卑金属を用いることができ、Ｐｔ、Ａｕなどの貴金属が好ましい。可逆電極

に代えて金属電極を用いる場合、固体電解質を電気分解することでハロゲン源とし、被ドープ材料に１又は複数のアニオンを任意量で導入することができる。また積層工程およびドーピング工程は、同じ装置を用いて行ってもよいし、異なる装置を用いて行ってもよい。

[0083] 図６は、上記実施形態に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法に使用可能な製造装置の一例を示す断面図である。図６に示される製造装置２００Ａは、底壁部３０ａ及び側壁部３０ｂを有し、可逆電極３と、固体電解質層２と、被ドープ材料を含むドーピング対象層１と、を有する積層体１０Ｘを収容可能な導電性の収容部３０、収容部３０の底壁部３０ａに対向して配置され、積層体１０を当該積層体１０の積層方向にプレス可能な導電性部材であるプレス部２０、プレス部２０が収容部３０よりも高電位になるように導電性部材２０および収容部３０の間に電圧を印加する電圧印加部９０と、を備える。製造装置２００Ａにおいて、積層体１０Ｘは、可逆電極３、固体電解質層２、及び被ドープ材料１が、この順で、互いに接するように積層されている。積層体１０Ｘを構成する各層の材料としては、積層体１０Ａ、或いは、積層体１０Ｂと同様にすることができる。また、収容部３０において、側壁部３０ｂは、例えば、底壁部３０ａから立設する部材である。

[0084] 製造装置２００Ａは、例えば、収容部３０の底壁部３０ａ及びイオン源である可逆電極３との間に配置され、電圧印加部９０と接続する金属板４をさらに備える。金属板４は、金属等の導電性が高い材料で構成されており、例えば、被ドープ材料に対してドーピングを行うドーピング元素と同じ元素で構成されている。金属板４は、省略されていてもよい。プレス部２０及び収容部３０は、例えば、組み立て部材５０により保持されている。組み立て部材５０は、プレス部２０及び収容部３０等の構造を画定する骨組である。

[0085] 製造装置２００Ａは、例えば、プレス部２０及び収容部３０を収容する密閉容器８０、並びに、密閉容器８０内を加熱する加熱部４０をさらに備える。加熱部４０としては、公知のヒーターを使用可能である。製造装置２００Ａにおいて、プレス装置６０は、例えば、蓋８１を備える密閉容器８０内に

収容されている。

[0086] 製造装置２００Ａは、例えば、側壁部３０ｂよりも径方向内側であって、且つプレス部２０よりも径方向外側の領域に、絶縁性の保護部１５をさらに有する。保護部１５は、例えば、所定の方向に貫通する孔を有する筒状の部材であり、軸方向から見てリング形状をしている。保護部１５は、導電性のプレス部２０および収容部３０が接触しないようにする役割を担う。保護部１５は、例えば、絶縁性の部材で構成されている。

[0087] プレス装置６０は、内部に積層体１０を収容可能であり、一端にプレス部２０の径よりも内径の大きい開口を含む収容部３０と、プレス部２０と、組み立て部材５０と、を有する。

[0088] また、本実施形態の製造装置２００Ａは、例えば、密閉容器８０に不活性ガスを導入するガス導入部８２ａ、及び、密閉容器８０内のガスを排出して該密閉容器８０内を減圧するガス排出部８２ｂをさらに備えている。ガス排出部８２ｂは、例えば、公知の排気手段と接続される部材であり、排気ポンプと接続されている。

[0089] 図７は、図６の変形例に係るアニオン含有無機固体材料の製造方法の一例を示す断面図である。図７において、図６と同様の構成は、同様の符号を付し、説明を省略する。図７では、密閉容器８０及び加熱部４０の図示を省略する。図７に示されるアニオン含有無機固体材料の製造装置２００Ｂにおいて、積層体１０Ｙは、可逆電極３、固体電解質層２、金属メッシュ５及びドーピング対象層１がこの順で互いに接するように積層されており、金属メッシュ５、及び、ドーピング対象層１の面のうち金属メッシュ５と接する面Ｓ１と反対側の面Ｓ２に接する部材（プレス部２０）を接続する導線ＣＷをさらに備える。導線ＣＷは、例えば、導電性材料で構成されている。

[0090] 金属メッシュ５としては、例えば、貴金属を主成分として含むものを使用可能である。貴金属としては、フッ素との反応性の低い物であればよく、例えば、白金、金、銀、ルテニウムを使用可能である。金属メッシュ５は、例えば、面内方向において、保護部１５の間に配置されている。金属メッシュ

５は、例えば、被ドープ材料１及び固体電解質層２に含まれる固体電解質を離隔する役割を担う。金属メッシュ５は、少なくとも１枚以上使用可能であり、複数枚重ねて使用してもよい。ドーピング対象層１は、例えば、プレス部２０、保護部１５及び金属メッシュ５で囲まれた領域Ｒ内に位置している。ここで、製造装置２００Ｂにおいて、保護部１５は、領域Ｒ内のガスが、ドーピング対象層１に対して面内方向外側に逃げることを抑制する役割を担う。

[0091] 金属メッシュ５は、導線ＣＷによりプレス部２０と接続されていることで、プレス部２０と等電位になる。金属メッシュ５及び収容部３０の間の電圧を制御することにより、収容部３０、保護部１５及び金属メッシュ５で囲まれた空間内は高温となり、ドーピングガスが発生する。ドーピングガスは、例えば、固体電解質層２及び可逆電極３内のアニオンを主成分として含むガスである。ドーピングガスの量は、電圧印加条件設定工程において設定された金属メッシュ５の電位により調整可能である。ドーピングガスは、例えば、固体電解質層２及び可逆電極３内のアニオンを主成分として含むガスである。ドーピングガスは、例えば、固体電解質層２及び可逆電極３内のアニオンを主成分として含むガスである。

[0092] ドーピングガスは、例えば、固体電解質層２及び可逆電極３内のアニオンを主成分として含むガスである。ドーピングガスの量は、金属メッシュ５の電位を制御することにより調整可能である。ドーピングガスは、金属メッシュ５の孔を介してドーピング対象層１が位置する領域Ｒ内に導入される。領域Ｒ内に導入されたドーピングガスによって、ドーピング対象層１内の被ドープ材料はドーピングされる。製造装置２００Ｂを用いるアニオン含有無機固体材料の製造方法は、気相法であるため、領域Ｒ内であって、固体電解質層２から離れている被ドープ材料に対してもアニオンを高濃度にドーピング可能である。また、製造装置２００Ｂを用いることで、酸素空孔形成工程を有さずに、ドーピング対象層１内の被ドープ材料に対してアニオンをドーピングすることができる。また、製造装置２００Ｂを用いることで、気相成長

によりドーピングするため、混合工程を行わず、被ドープ材料からなるドーピング対象層を用いた場合であっても、領域Ｒ内の何れの位置の被ドープ材料に対しても高濃度にドーピングすることができる。例えば、被ドープ材料として、層状ペロブスカイト酸化物、或いは、ペロブスカイト構造及びスピネル型構造のいずれかの結晶構造を有する金属酸化物を用いた場合、酸素以外のアニオンをドーピング可能である。被ドープ材料として層状ペロブスカイト酸化物、ペロブスカイト構造及びスピネル型構造のうちから選択されたいずれかの結晶構造を有する金属酸化物を用いる場合、添加される形で、被ドープ材料に酸素以外のアニオンをドーピングできる。

実施例

[0093] 以下、本発明の実施例を説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0094] ［実施例１］

先ず、被ドープ材料として、ペッチーニ法によりペロブスカイト型の結晶構造を有する金属酸化物ＬＳＣ５５（$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$）を準備した。この金属酸化物に対し、酸素空孔形成工程として、$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.93}$で示される組成物を形成するために、アニールおよび冷却をして、酸素空孔を形成した。金属酸化物のアニールは、金属酸化物を密閉された炉体内に収容し、アルゴンガス希釈１％O_2ガス雰囲気下で、８００℃、２４時間加熱することにより行った。次いで、金属酸化物を５００℃／時間以上の冷却速度で急冷した。

[0095] 次いで、図６で示される製造装置２００Ａと同様の装置を形成し、積層工程を行った。実施例１において、製造装置としては、プレス機としてＴＢ－５０Ｈ（ＮＰＡシステム株式会社製）を活用する装置を作製し、用いた。

また、実施例１においては、図６に示されるガス排出部８２ｂを、排気ポンプと接続した。

[0096] 実施例１における積層工程では、先ず、集電体として直径１４．５ｍｍ、厚み０．２ｍｍの鉛基板を準備し、収容部の形状に対応した鉛基板である金

属板を収容部の底壁部に設置した。次いで、フッ化鉛の体積パーセントの比が４０～５０％である混合粉末を準備し、金属板上に、鉛とフッ化鉛の混合粉末を約０．５ｇ収容した。そして、収容部の形状に対応した形状のプレス部で混合粉末を６０ＭＰａでプレスし、直径１４．５ｍｍ、厚み０．５ｍｍの可逆電極を形成した。

[0097] 次いで、固体電解質としてBaF_2粉末約０．２ｇをメカニカルミリングにより準備した。上記固体電解質粉末を可逆電極上に分散し、６０Ｐａでプレスすることにより、直径１４．５ｍｍ、厚み２．５ｍｍの上記固体電解質粉末で構成された固体電解質層を形成した。次いで、固体電解質層上に、保護部としてアルミナ製のリングを配置した。次いで、混合工程として、乳棒・乳鉢を用いて無機酸化物$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.93}$及び水溶性固体電解質$BaF_2$を体積比６０：４０にて混合し、混合粉末を用意した。さらに、上記リングの径方向内側に混合粉末収容し、プレス部でプレスし、被ドープ材料及び固体電解質のコンポジットセルを作製した。

[0098] このようにして、固体電解質層上に、直径１０ｍｍ、厚み約１ｍｍのドーピング対象層として、無機酸化物$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.93}$で構成されたペレットセルを形成し、可逆電極、固体電解質層及びドーピング対象層がこの順に積層された積層体を形成した。

[0099] 次いで、電圧印加条件設定工程として、続くドーピング工程を行った際に積層体の表面に多結晶及び非晶質で構成された第１領域が所定の厚みで形成されるような電圧印加条件を設定した。具体的には、積層体に印加する電圧を調整して、密閉容器内がアルゴンガス雰囲気、気圧1×10^4Ｐａであり、積層体を２５０℃に加熱する条件下でのドーピング工程において被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値が３ｍＡ／ｇとなるように、可逆電極及びドーピング対象層の電位差を３Ｖに設定した。上記電位差は、ドーピング対象層の電位が可逆電極の電位よりも高くなるように設定した。

[0100] 次いで、積層体上に導電性の部材としてプレス部を配置し、プレス装置の収容部内に収容した状態で、積層体及び鉛基板である金属板をボルトナット

で加圧固定した。この状態で密閉容器の一端を蓋で閉塞し、ガス排出部より密閉容器内のガスを排出し、ガス導入部より密閉容器内にアルゴンガスを充填し、密閉容器内の圧力が約１×１０^{4}Ｐａとなるようにした。次いで、電圧印加条件設定工程で設定した条件に従うように、電圧印加部により、プレス部が収容部よりも高電位になるようにプレス部および収容部の間に電圧を印加することで、ドーピング工程を行った。ドーピング工程では、加熱部で積層体を２５０℃に加熱し、被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値が３ｍＡ／ｇとなるように電圧を印加した。

[0101] 次いで、積層体からドーピング対象層を取り出し、洗浄工程として洗浄溶液である約８０℃の温水に浸した。実施例１では、上記手順により、被ドープ材料にアニオンとしてフッ化物イオンがドーピングされたアニオン含有無機固体材料を作製した。

[0102] ［実施例２］

電圧印加条件設定工程において、ドーピング工程で積層体に印加する条件を変更した点を除き、実施例１と同様にしてアニオン含有無機固体材料を作製した。実施例２では、密閉容器内がアルゴンガス雰囲気、気圧１×１０^{4}Ｐａであり、積層体を２５０℃に加熱する条件下ドーピング対象層１ｇに流れる電流値が０．０６ｍＡ／ｇとなるように収容部及びプレス部の電位差が１Ｖとなるようにしてアニオン含有無機固体材料を作製した。

[0103] ［実施例３］

電圧印加条件設定工程において、ドーピング工程で積層体に印加する条件を変更した点を除き、実施例１と同様にしてアニオン含有無機固体材料を作製した。実施例２では、密閉容器内がアルゴンガス雰囲気、気圧１×１０^{4}Ｐａであり、積層体を２５０℃に加熱する条件下ドーピング対象層１ｇに流れる電流値が０．０６ｍＡ／ｇとなるように収容部及びプレス部の電位差が１Ｖとなるようにしてアニオン含有無機固体材料を作製した。

[0104] ［実施例４］

実施例３と同様の条件でアニオン含有無機固体材料を作製した。

[0105] ［比較例１］

比較例１として、実施例１で用いたものと同様の金属酸化物を用意した。また、アニールおよび冷却をして、酸素空孔を形成し、金属酸化物（$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.93}$）とした。

[0106] ［断面観察］

実施例１～実施例４のアニオン含有無機固体材料及び比較例１の金属酸化物に対し、ＴＥＭにより断面を観察した。図８は、実施例１に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。図９（ａ）は、実施例２に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像であり、図９（ｂ）は、図９（ａ）における破線で囲まれた表面近傍の領域の拡大図である。図１０は、実施例３に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。図１１は、実施例４に係るアニオン含有無機固体材料の断面を観察したＴＥＭ像である。図１２は、比較例１に係る無機酸化物の断面を観察したＴＥＭ像である。

[0107] 図８～図１１で確認される通り、実施例１～実施例４のアニオン含有無機固体では、表面近傍に結晶構造の違いによるコントラストの異なる箇所が疎らに確認され、非晶質及び非晶質と異なる結晶性であるナノ結晶領域が形成されることが確認された。また、表面近傍の領域は、非晶質の領域に島状に他の結晶性の領域が形成されていることが確認された。図８～図１１のＴＥＭ像及び実施例１～実施例４の電圧印加条件を比較すると、電圧印加条件で設定された可逆電極及びドーピング対象層間の電圧差が大きいほど最表面に形成される領域の厚みが大きくなることが確認された。一方で、比較例１の金属酸化物のＴＥＭ像では、厚み方向で違いが確認されず、均質な材料であることが確認された。

[0108] ［ＴＯＦ－ＳＩＭＳ分析］

実施例１～実施例３のアニオン含有無機固体材料及び比較例１の無機酸化物に対し、飛行時間型二次イオン質量分析法（ＴＯＦ－ＳＩＭＳ）による分析を行った。ＴＯＦ－ＳＩＭＳ分析は、飛行時間型二次イオン質量分析装置

（ION-TOF製、型番：TOF-SIMS5-100）を用いて以下の条件で行った。

一次イオン：Bi_3^{++}

スパッタイオン：Cs^+

加速電圧：25ｋＶ（一次イオン）、1kV（スパッタイオン）

イオン電流：0.02 pA（一次イオン）、８０ｎＡ（スパッタイオン）

スパッタ時間：1000~1500秒／サイクル

[0109] 図１３（ａ）は、実施例１のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｂ）は、実施例２のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｃ）は、実施例３のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｄ）は、実施例４のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示し、図１３（ｅ）は、比較例１のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルを示す。ＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルにおいて、横軸は、ＴＯＦ－ＳＩＭＳ分析における累計のスパッタ時間を示す。ＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルにおいて横軸の値が大きいことは、試料の表面から離れた位置の組成が分析されていることを示し、横軸の値が小さいことは、試料の表面に近い位置の組成が分析されていることを示す。また、縦軸の値が大きいほど試料の分析箇所に高濃度で含まれていることを示す。

[0110] 図１３（ａ）～図１３（ｄ）のＴＯＦ－ＳＩＭＳスペクトルより、実施例１～実施例４のアニオン含有無機固体材料において、フッ化物イオンが試料内部に含まれていることが確認された。特に、実施例２～実施例４のように、電圧印加条件設定工程において、可逆電極及びドーピング対象層間の電圧差を低い値に設定した場合、最表面から離れた試料内部においてもフッ化物イオンのドーピング濃度を高くすることができ、実施例１のように、電圧印加条件設定工程において、可逆電極及びドーピング対象層間の電圧差を高い値に設定した場合、最表面近傍においてフッ化物イオンのドーピング濃度を高くすることができることが確認された。

[0111] ［電子線回折測定］

実施例１～実施例４のアニオン含有無機固体材料に対し、ＳＴＥＭ測定を行った。ＳＴＥＭ測定は、透過電子顕微鏡装置（JEOL製、装置名：JEM-ARM20

0CF）を用いた。ＳＴＥＭ測定は、図８～図１１に示すＴＥＭ像の二点鎖線で囲まれた領域に対して行ったものであり、高速フーリエ変換することにより回折スポットを求めた。

[0112] 図１４（ａ）は、実施例１の試料の表面近傍の領域の回折スポットを示し、図１４（ｂ）は、実施例１の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。図１４（ａ）に示される回折スポットに環状の回折像が観察され、実施例１の試料の表面近傍の領域に形成されたナノ結晶領域は、多結晶であることが確認された。すなわち実施例１では、最表面に非晶質で囲まれるように多結晶が島状に形成されている領域（第１領域Ｒ１）の存在が確認された。また、図１４（ｂ）に示される回折パターなら結晶内部には単結晶で構成された領域（第２領域Ｒ２）が形成されていることが確認された。このように、試料最表面に形成された第１領域Ｒ１は、被ドープ材料及び試料内部に形成された第２領域Ｒ２と結晶性が異なることから、変質層とも称される。

[0113] 図１５は、実施例２の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。図１５に示される回折スポットから、試料内部には、単結晶で構成された領域が形成されていることが確認された。

[0114] 図１６は、実施例３の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。図１６に示される回折スポットから、試料内部には、単結晶で構成された領域が形成されていることが確認された。

[0115] 図１７（ａ）は、実施例４の試料の表面近傍の領域の回折スポットを示し、図１７（ｂ）は、実施例４の試料の表面から離れた領域の回折スポットを示す。図１７（ａ）に示される回折スポットより、実施例１の試料の表面近傍の領域は、多結晶を有することが確認され、非晶質で囲まれるように多結晶が島状に形成されていることが確認された。また、図１７（ｂ）に示される回折パターなら結晶内部には単結晶で構成された領域が形成されていることが確認された。

[0116] ［外観観察］

実施例１～実施例３のアニオン含有無機固体材料及び比較例１の無機酸化

物の粒子の外観を走査電子顕微鏡により観察した。図１８（ａ）及び図１８（ｂ）は、実施例１の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｃ）及び図１８（ｄ）は、実施例２の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｅ）及び図１８（ｆ）は、実施例３の試料の外形を観察したＳＥＭ像であり、図１８（ｇ）は、比較例１の試料の外形を観察したＳＥＭ像である。図１８（ａ）～図１８（ｄ）の試料のＳＥＭ像を比較することで、電圧印加条件設定工程の有無及び条件の違いにより試料の外観に変化がないことが確認された。

[0117] ［粉末ＸＲＤ測定］

実施例１～実施例３のアニオン含有無機固体材料及び比較例１の無機酸化物に対し、ＸＲＤ測定を行った。ＸＲＤ測定は、粉末Ｘ線回折装置（Ｂｒｕｋｅｒ社製、装置名：Ｄ２　Ｐｈａｓｅｒ）を用いた。

[0118] 図１９は、実施例１～実施例３及び比較例１の粉末ＸＲＤ測定結果を示し、図２０は、実施例４及び比較例１の粉末ＸＲＤ測定結果を示す。図１９及び図２０を比較すると、実施例１～実施例４のアニオン含有無機固体材料は、比較例１の無機酸化物と同じ位置にピークを有し、ドーピング工程を施しても、ペロブスカイト型の結晶構造が維持されたこと及び不純物は特に形成されていないが確認された。

符号の説明

[0119] １Ａ、１Ｂ：ドーピング対象層、２：固体電解質層、３：可逆電極、１０Ａ、１０Ｂ：積層体、１５：保護部、２０：プレス部、３０：収容部、３０ａ：底壁部、３０ｂ：側壁部、４０：加熱部、８０：密閉容器、９０：電圧印加部

請求の範囲

[請求項1] 最表面に位置し、多結晶及び非晶質で構成された第１領域と、

前記第１領域よりも内部に位置し、単結晶で構成された第２領域と、を有する、

アニオン含有無機固体材料。

[請求項2] 前記第１領域の最表面からの平均厚みは、２０ｎｍ以下である、請求項１に記載のアニオン含有無機固体材料。

[請求項3] 前記第１領域におけるアニオン濃度は、前記第２領域におけるアニオン濃度よりも高い、請求項１に記載のアニオン含有無機固体材料。

[請求項4] 一般式（Ｌａ，Ｓｒ）$CoO_{3-\delta}F_y$（式中、$0<\delta<3$、$0<y$、$y<\delta$）で表される、請求項１に記載のアニオン含有無機固体材料。

[請求項5] 電極と、固体電解質層と、被ドープ材料を含むドーピング対象層と、がこの順に積層された積層体を形成する積層工程と、

前記積層体の表面に多結晶及び非晶質で構成された第１領域が所定の厚みで形成されるような電圧印加条件を設定する電圧印加条件設定工程と、

前記ドーピング対象層の電位が前記電極の電位よりも高くなるように、前記電圧印加条件設定工程で設定された前記電圧印加条件で前記積層体に電圧を印加し、前記ドーピング対象層を反応場として、前記被ドープ材料にアニオンをドーピングするドーピング工程と、

を有し、

前記電圧印加条件設定工程において、前記積層体に印加する電圧を調整し、前記ドーピング工程において前記被ドープ材料１ｇに対して流れる電流値を調整する、アニオン含有無機固体材料の製造方法。

[請求項6] 前記ドーピング工程において、前記被ドープ材料１ｇに対して電流値が０．６ｍＡ／ｇ未満となるように、前記積層体に電圧を印加する、請求項５に記載のアニオン含有無機固体材料の製造方法。

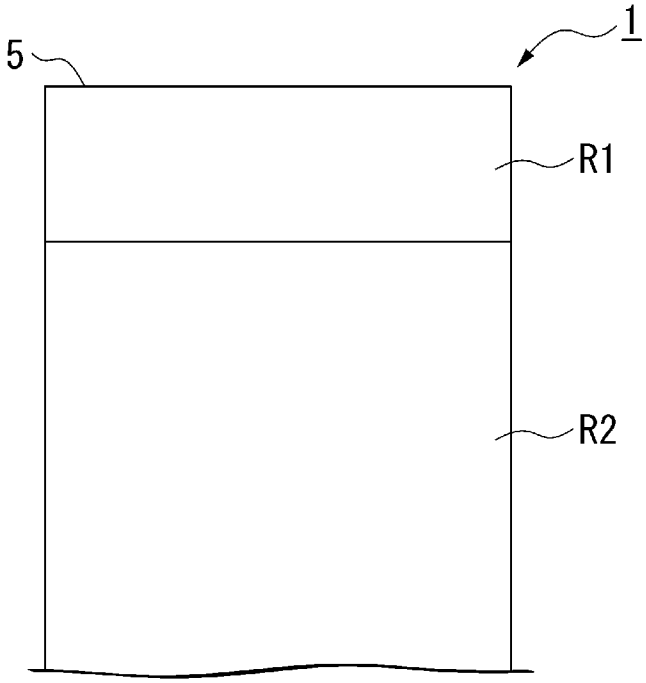
[請求項7] 前記ドーピング工程において、前記被ドープ材料１ｇに対して電流値が２．５ｍＡ／ｇ以上となるように、前記積層体に電圧を印加する、請求項５に記載のアニオン含有無機固体材料の製造方法。

[請求項8] 前記積層工程において、前記被ドープ材料と可溶性固体電解質とを混合した混合物で前記ドーピング対象層を形成し、

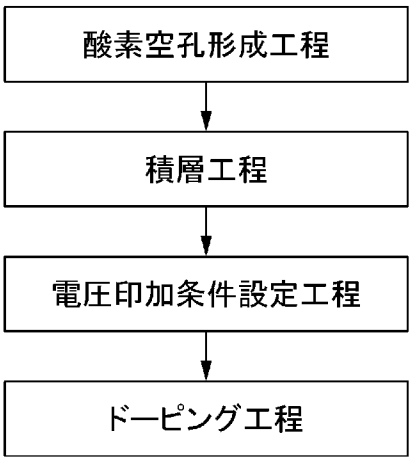
前記ドーピング工程の後に、前記混合物を洗浄して前記可溶性固体電解質を除去する洗浄工程をさらに有する、請求項５に記載のアニオン含有無機固体材料の製造方法。

[請求項9] 前記積層工程において、フッ素を含む可逆電極と、フッ素を含有する固体電解質で構成された固体電解質層と、（Ｌａ，Ｓｒ）CoO_3と、がこの順に積層された積層体を形成する、請求項５に記載のアニオン含有無機固体材料の製造方法。

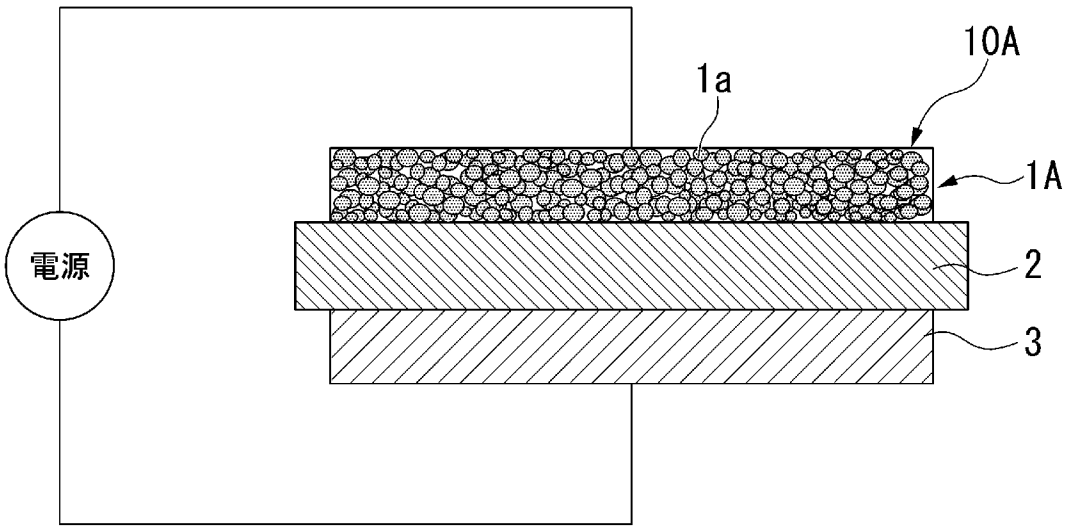
[図1]



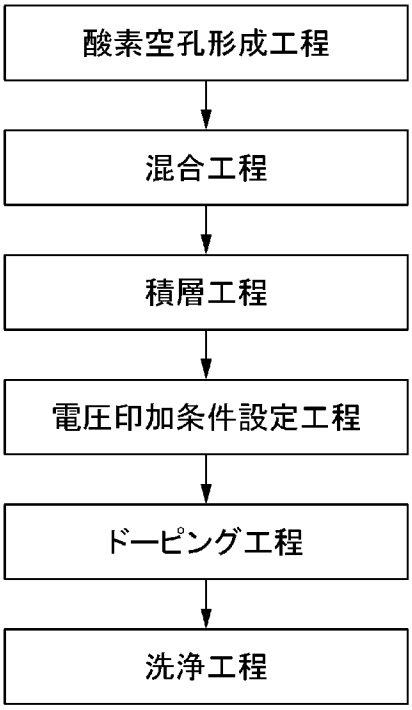
[図2]



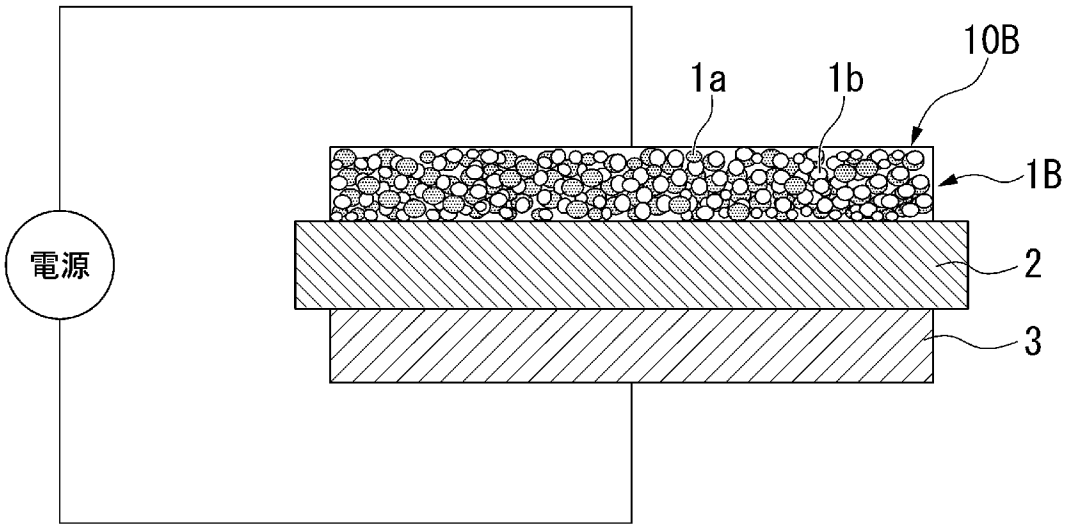
[図3]



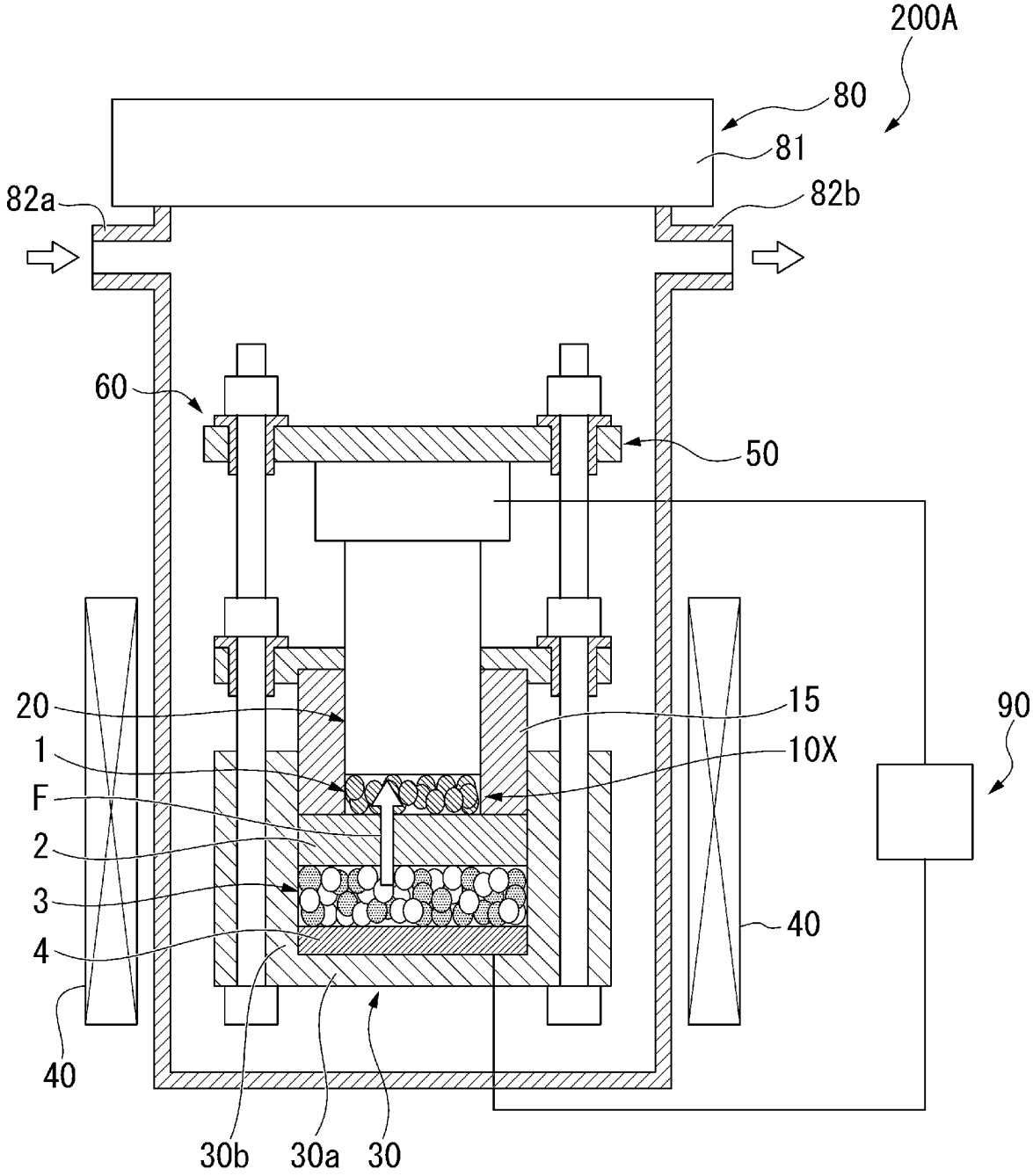
[図4]


酸素空孔形成工程
混合工程
積層工程
電圧印加条件設定工程
ドーピング工程
洗浄工程

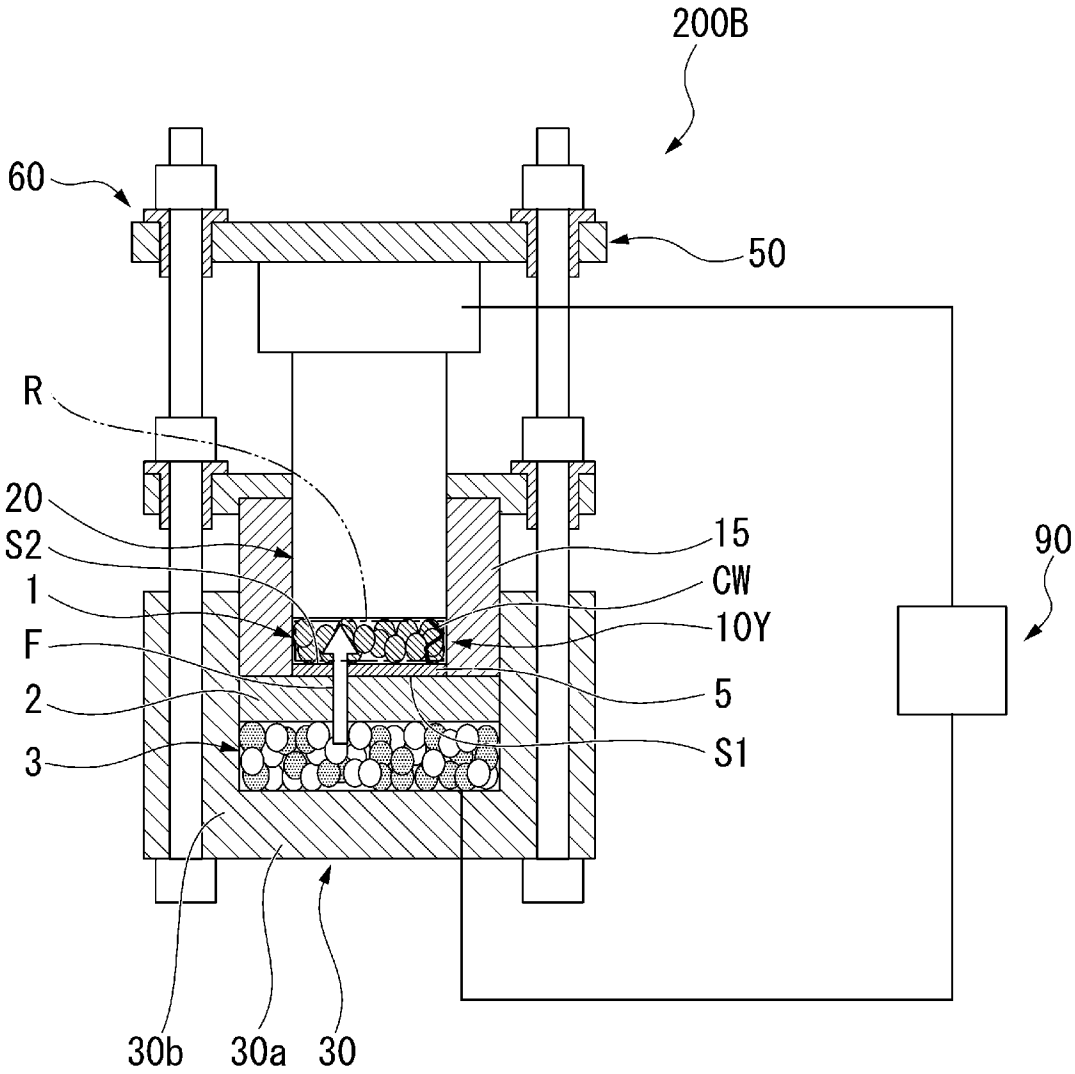
[図5]


10B
1a
1b
1B
電源
2
3

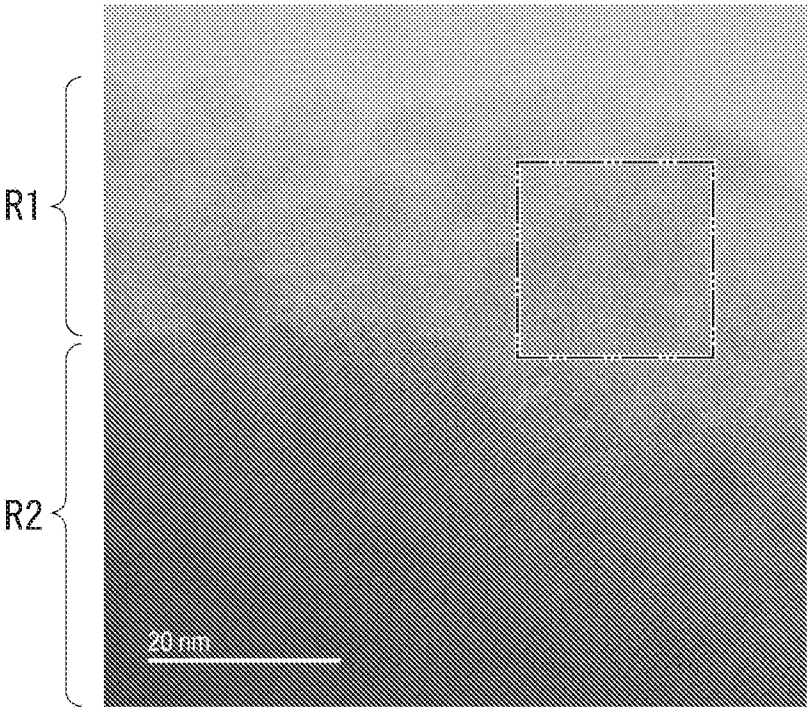
[図6]



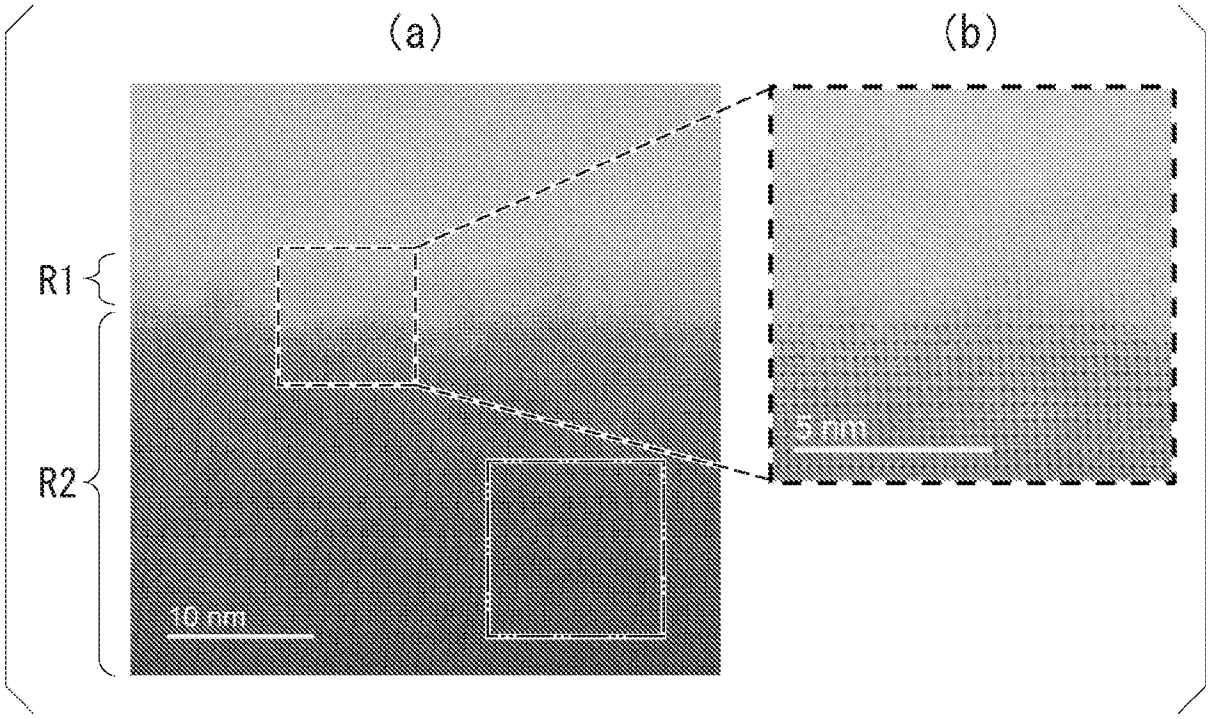
[図7]



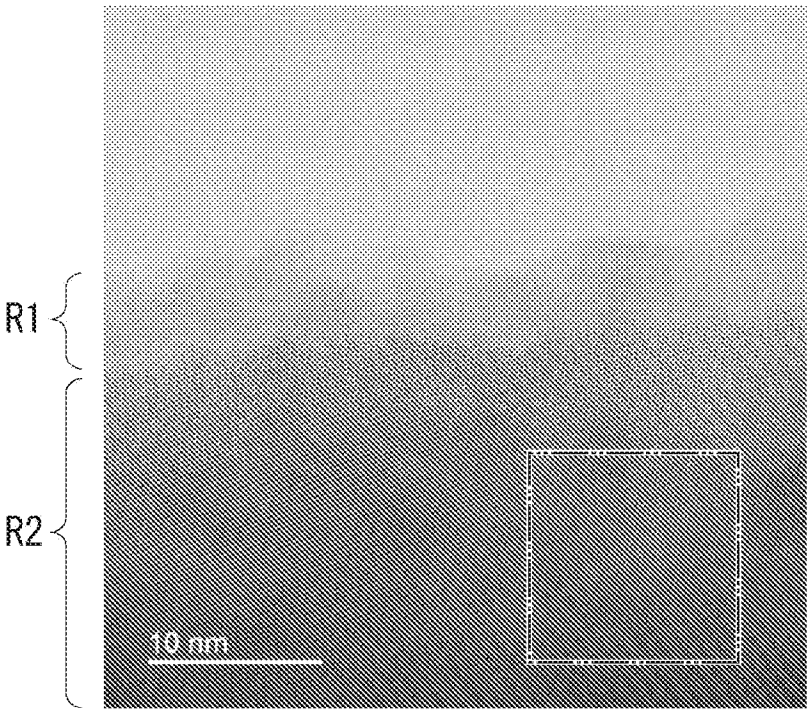
[図8]



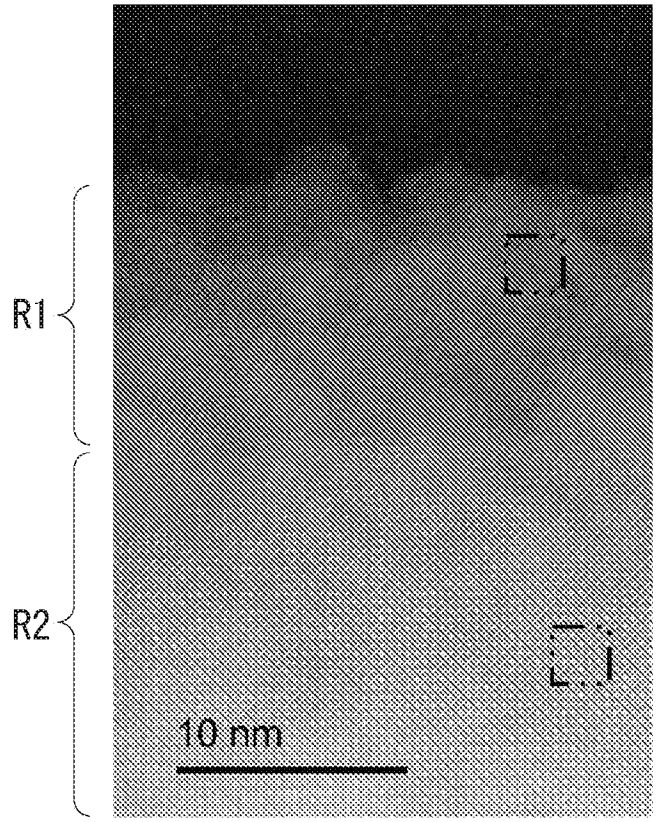
[図9]



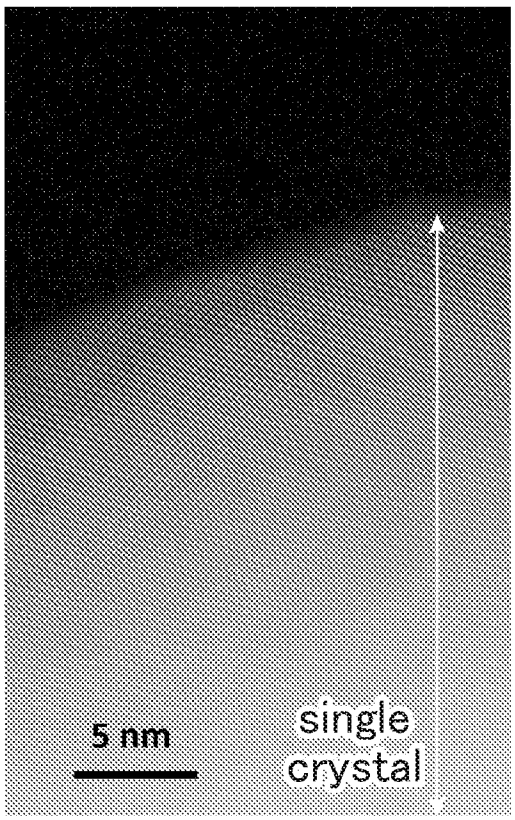
[図10]



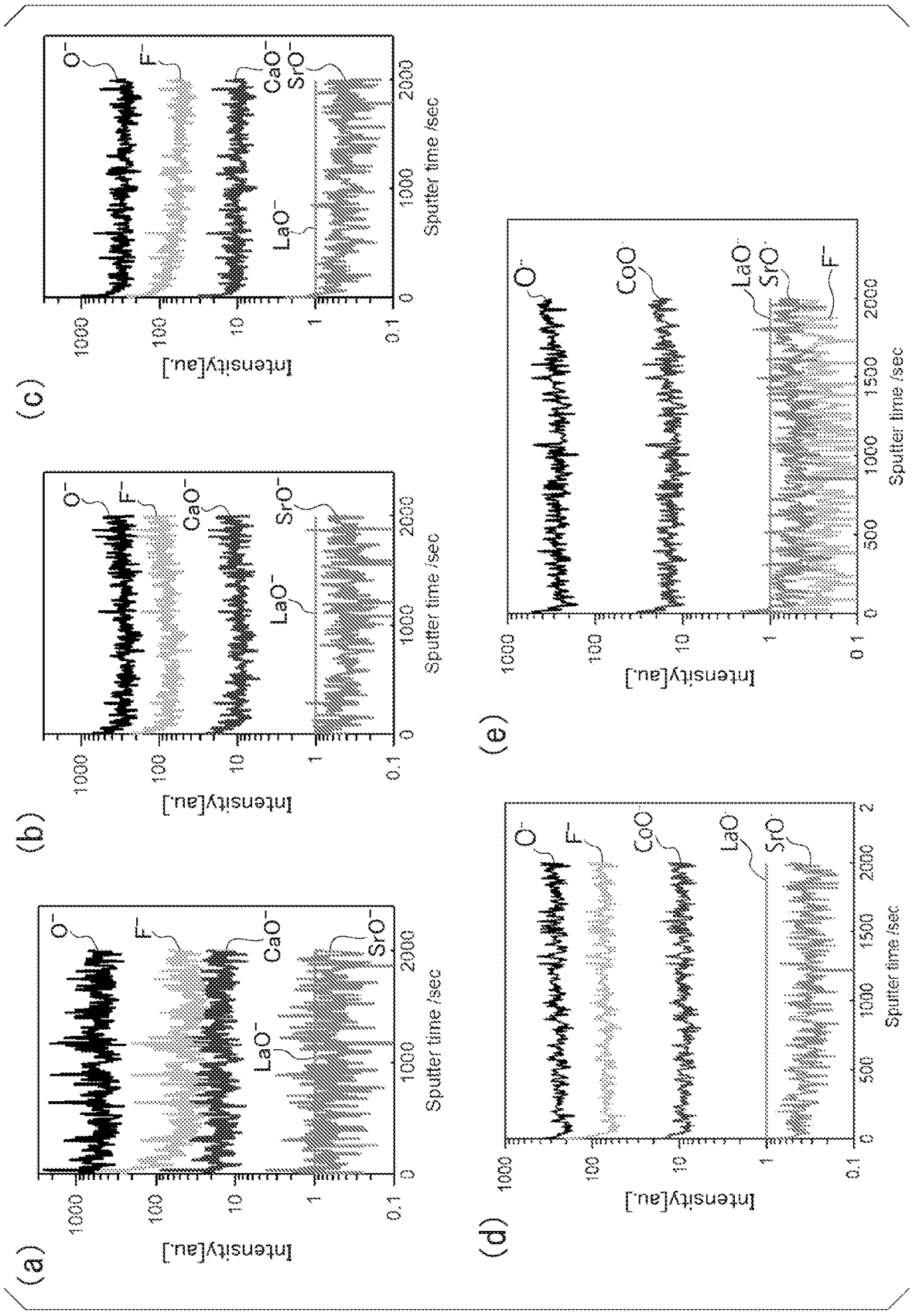
[図11]



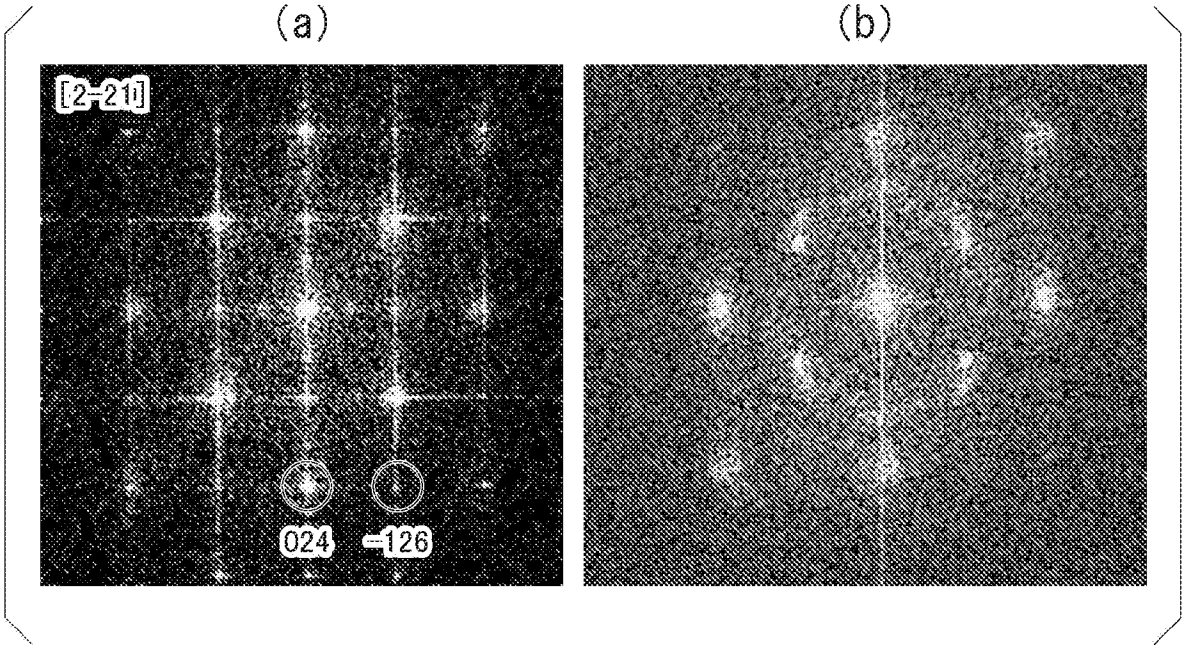
[図12]



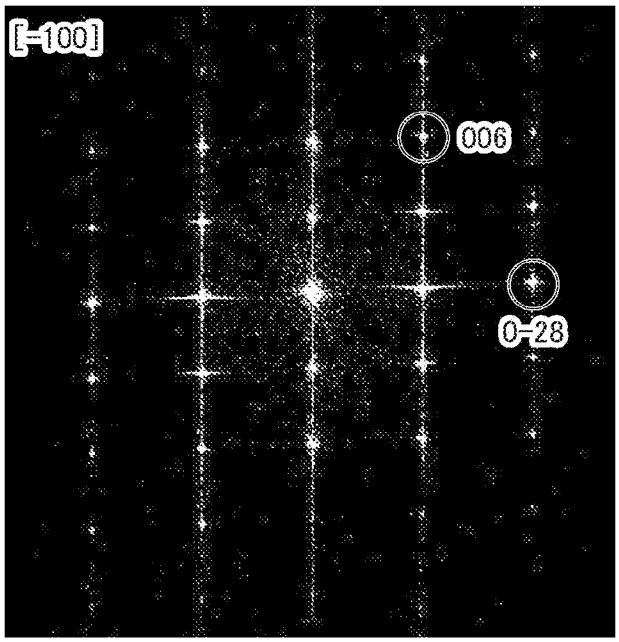
[図13]



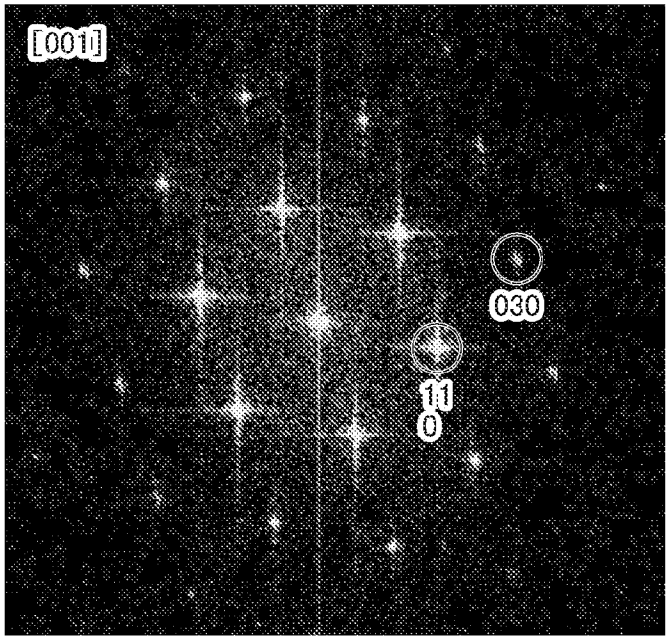
[図14]



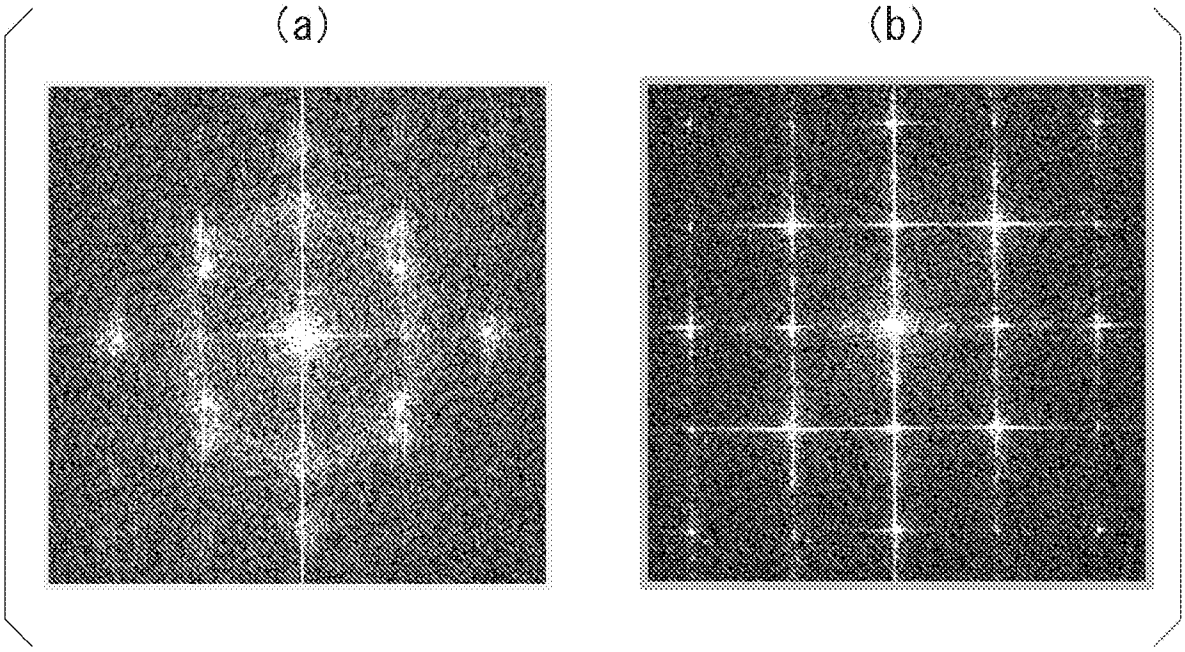
[図15]



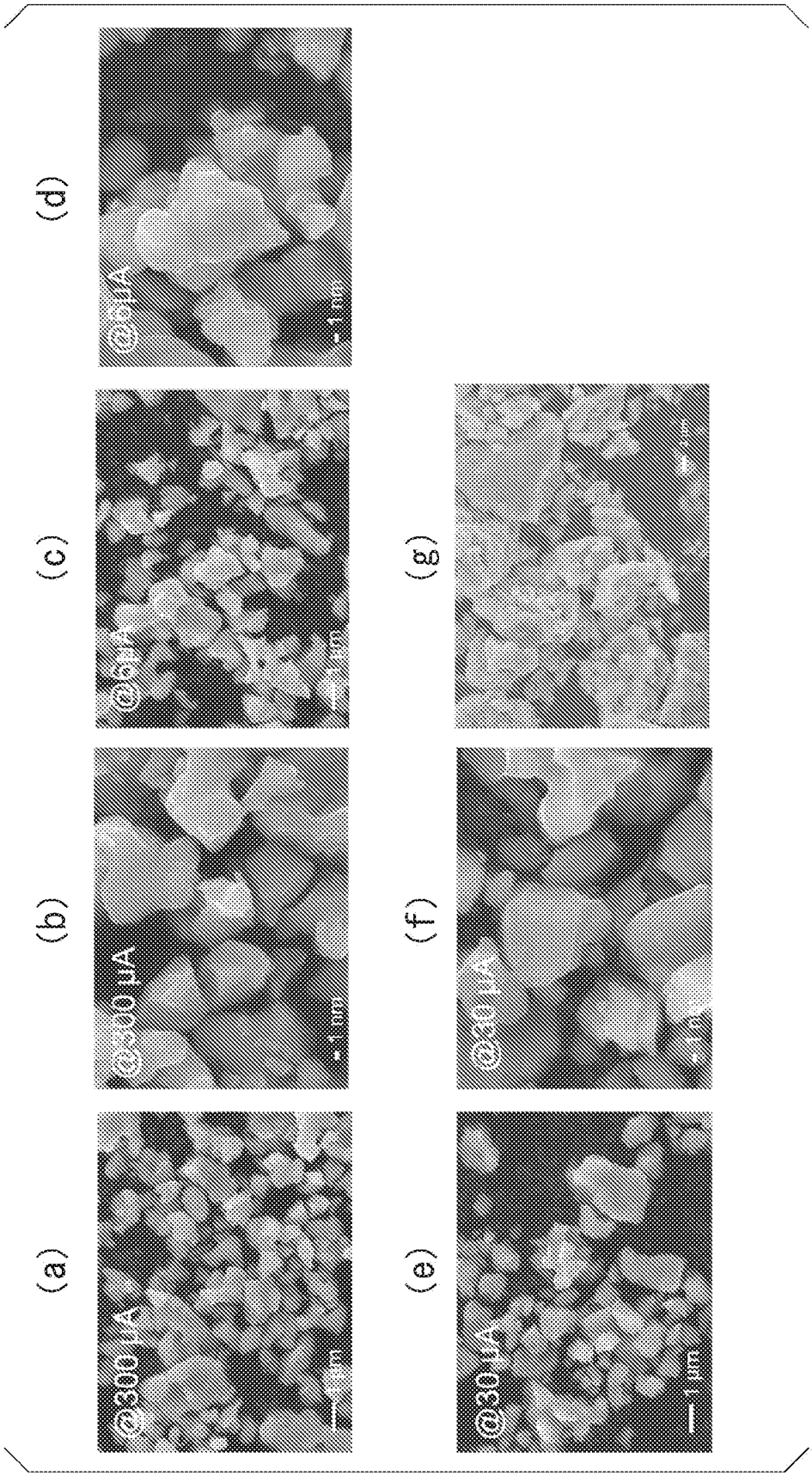
[図16]



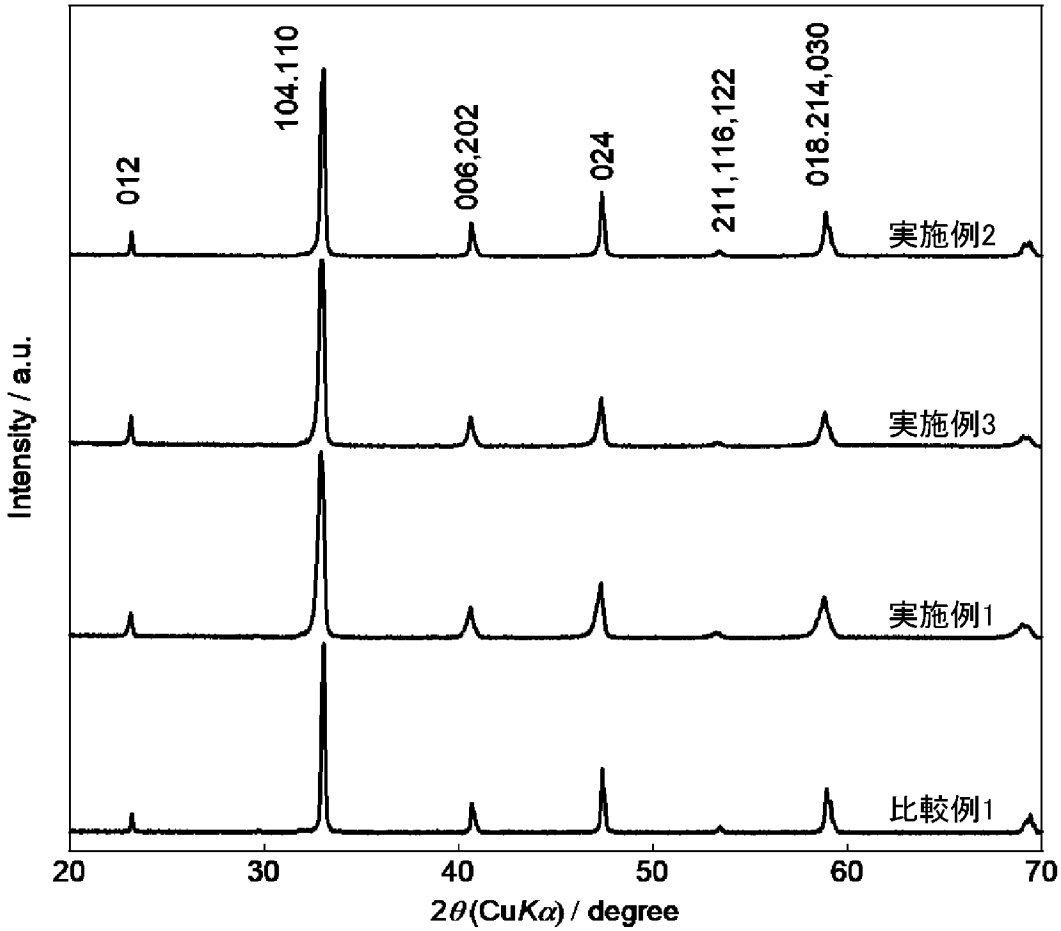
[図17]



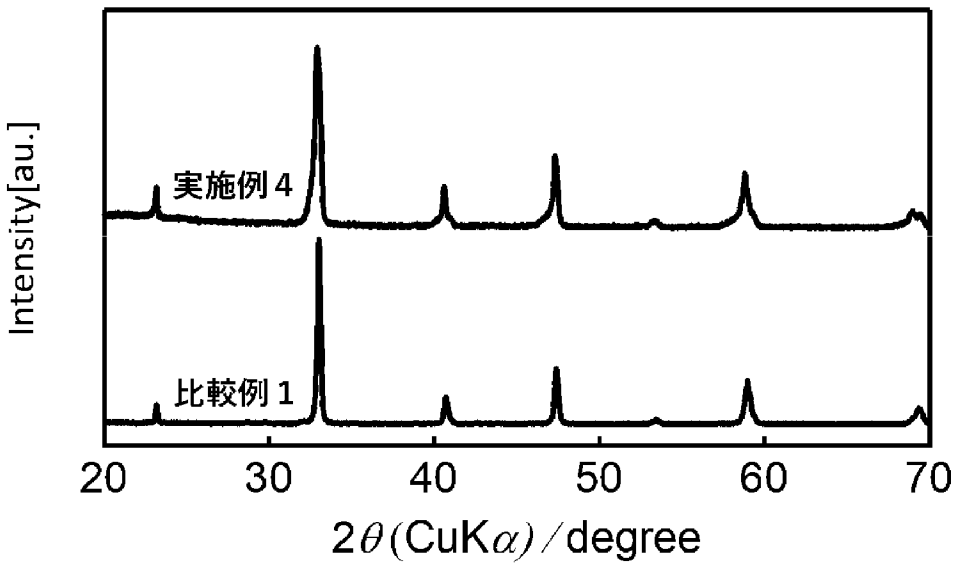
[図18]


(a)
@300μA
1μm
(b)
@600μA
1μm
(c)
@6μA
1μm
(d)
@6μA
1μm
(e)
@30μA
1μm
(f)
@30μA
1μm
(g)
1μm

[図19]


012
104.110
006,202
024
211,116,122
018.214,030
実施例2
実施例3
実施例1
比較例1
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
2θ(CuKα) / degree

[図20]


実施例４
比較例１
Intensity[au.]
20
30
40
50
60
70
2θ(CuKα) / degree

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/021178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 51/00(2006.01)i; ***C30B 33/04***(2006.01)i; ***C04B 41/80***(2006.01)i; ***C04B 35/50***(2006.01)i; ***C30B 31/22***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i
FI: C04B35/50; C04B41/80 B; C30B31/22; C30B33/04; H01M4/58; C01G51/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G51/00; C30B33/04; C04B41/80-C04B41/91; C04B35/00-C04B35/84; C30B31/22; H01M4/58

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	勝又琢也, 固体電解質セルによるペロブスカイト関連構造酸化物の異種アニオン欠陥能動制御, 2021年電気化学秋季大会講演要旨集, 2021, 1E14, 奥付, (KATSUMATA, Takuya. Flexible control of anion defects in perovskite oxides by solid electrolyte reactor.), non-official translation (2021 Electrochemical Society of Japan Autumn Conference Abstract, colophon.) particularly, 1.2.	1-9
X	JP 2017-143044 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 17 August 2017 (2017-08-17) claims, example 1	1-3, 5-8
A	JP 10-218689 A (MATSUMOTO, Taido) 18 August 1998 (1998-08-18)	1-9
A	JP 64-19827 A (YOKOGAWA HEWLETT PACKARD LTD.) 23 January 1989 (1989-01-23)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 August 2023	**22 August 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/021178

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-143044 A	17 August 2017	US 2017/0237067 A1 claims, example 1 CN 107086302 A	
JP 10-218689 A	18 August 1998	(Family: none)	
JP 64-19827 A	23 January 1989	US 4813005 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/021178

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 51/00(2006.01)i; C30B 33/04(2006.01)i; C04B 41/80(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C30B 31/22(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i
FI: C04B35/50; C04B41/80 B; C30B31/22; C30B33/04; H01M4/58; C01G51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G51/00; C30B33/04; C04B41/80-C04B41/91; C04B35/00-C04B35/84; C30B31/22; H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	勝又琢也，固体電解質セルによるペロブスカイト関連構造酸化物の異種アニオン欠陥能動制御，2021年電気化学秋季大会講演要旨集，2021，１E14、奥付 特に１．２．	1-9
X	JP 2017-143044 A (トヨタ自動車株式会社) 17.08.2017 (2017-08-17) 特許請求の範囲、実施例１	1-3,5-8
A	JP 10-218689 A (松本 泰道) 18.08.1998 (1998-08-18)	1-9
A	JP 64-19827 A (ヒューレット・パッカード・カンパニー) 23.01.1989 (1989-01-23)	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.08.2023	22.08.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小川　武 4T 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/021178

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-143044 A	17.08.2017	US 2017/0237067 A1 特許請求の範囲、実施例１ CN 107086302 A	
JP 10-218689 A	18.08.1998	（ファミリーなし）	
JP 64-19827 A	23.01.1989	US 4813005 A	